

ОСНОВЫ ОДНОЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы. 320 стр.

Монография посвящена изложению основ современной квантовой теории твердого тела с помощью языка псевдопотенциала. Показано, что идеи псевдопотенциала появляются как естественное следствие применения квантовомеханической теории рассеяния (излагаемой в книге) к проблеме взаимодействия электрона с атомом (ионом). Особое внимание уделено принципам построения кристаллических потенциалов и теории экранирования. На языке псевдопотенциала рассмотрены основные положения зонной теории и проанализирована связь между теорией псевдопотенциала и основными методами расчета энергетической зонной структуры (ОПВ, ППВ, ККР, ККРЗ). В качестве примера использования теории псевдопотенциала обсуждено ее применение к одной из актуальных задач теории фазовых превращений — проблеме сравнительной устойчивости кристаллических структур металлов и сплавов. На широком материале показаны возможности теории псевдопотенциалов в этом аспекте.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|------------|
| Предисловие | 5 |
| ВВЕДЕНИЕ | 9 |
| Глава 1. Основные положения одноэлектронной теории | 9 |
| ЧАСТЬ 1 | |
| ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛОВ | |
| Глава 2. Теория рассеяния для «твердотельщиков» | 21 |
| § 1. Математический аппарат | 21 |
| § 2. Рассеяние на изолированном потенциале | 29 |
| § 3. Псевдизм и рассеяние | 45 |
| § 4. Связанные состояния, сходимость рядов и псевдопотенциалы | 54 |
| § 5. Формфакторы потенциала и теория рассеяния | 61 |
| Глава 3. Теория потенциала | 69 |
| § 6. Потенциал электрона в атоме | 69 |
| § 7. Диэлектрическое экранирование | 85 |
| § 8. Самосогласованность потенциала и аддитивное экранирование | 102 |
| § 9. Ячеечное приближение для потенциала | 111 |
| § 10. Среднее значение экранированного потенциала | 129 |
| Глава 4. Теория формфакторов псевдопотенциалов | 138 |
| § 11. Нелокальность, энергетическая зависимость формфакторов и теория возмущений | 138 |
| § 12. Формфактор метода ортогонализированных плоских волн (ОПВ) | 151 |
| § 13. Фазово-сдвиговые формфакторы | 165 |
| § 14. Эффективная среда и формфакторы псевдопотенциала | 183 |
| Глава 5. Секулярные уравнения для расчета зонной структуры и псевдизм | 191 |
| § 15. Метод функции Грина (метод ККР) | 191 |

§ 16. Псевдопотенциальные секулярные уравнения 208

ЧАСТЬ 2

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

| | |
|---|------------|
| Глава 6. Теория расчета энергии кристаллических структур | 218 |
| § 17. Исходные положения | 218 |
| § 18. Энергия зонной структуры одно- и двухкомпонентных кристаллов | 218 |
| § 19. Электростатическая энергия | 238 |
| § 20. Полная внутренняя энергия сплава во втором порядке теории возмущений и в локальном приближении | 241 |
| § 21. Учет высших порядков теории возмущений | 248 |
| § 22. ОПВ-нелокальная теория сплавов | 252 |
| Глава 7. Применение псевдопотенциальной теории сплавов для анализа стабильности кристаллических структур | 258 |
| § 23. Объяснение границ фаз с помощью теории псевдопотенциала | 258 |
| § 24. Анализ структуры упорядоченных фаз и областей их существования | 202 |
| § 25. Проблема ближнего порядка | 275 |
| § 26. Анализ стабильности кристаллических структур сплавов на основе ОПВ-теории | 280 |
| Глава 8. Дефекты в кристаллах — учет в псевдопотенциальной теории | 286 |
| § 27. Вводные положения | 286 |
| § 28. Колебания атомов кристаллической решетки | 286 |
| § 29. Статические дефекты | 299 |
| Литература | 308 |

Предлагаемая монография посвящена описанию поведения электронов в рамках одноэлектронного приближения. Естественно, наиболее правильное описание кристаллов достигается в рамках формализма многих тел, но это очень сложный математический аппарат, и поэтому лишь немногие конкретные задачи твердого тела удастся решить с его помощью. Отсюда вытекает неизбежность широкого использования более простой и более наглядной одноэлектронной теории (возможно, с многоэлектронными поправками).

В одноэлектронном подходе предполагается, что можно рассматривать каждый электрон в усредненном поле всех остальных электронов и ядер, т. е. можно выделить движение одного электрона. Проводя такое рассмотрение для каждого электрона, можно построить весьма полную картину. Эта относительная простота и наглядность одноэлектронной теории кристаллов как раз и обуславливают столь широкую ее распространенность.

За последние 15—20 лет в одноэлектронной теории сложилось понятие псевдопотенциала (псевдизм), кажущееся на первый взгляд искусственным и внутренне противоречивым. Действительно, оказывается (см. ниже, гл. 2), что потенциал взаимодействия электрона с атомом, имеющий кулоновскую сингулярность на ядре, можно заменить несингулярным потенциалом (псевдопотенциалом), а электрон этого «не заметит»! Более того, для одного и того же атома можно построить много различных псевдопотенциалов, а картину они все будут давать в общем-то одну и ту же. Вместе с тем свойства кристаллов вполне однозначны; они определяются положением элемента в таблице Менделеева, т. е. зарядом того самого ядра, которое в методе псевдопотенциалов «отбрасывается». Такая ситуация и кажется противоречивой...

В результате часть исследователей (как теоретиков, так и экспериментаторов) питает определенное недоверие к самой методологии псевдопотенциалов, часть — использует технику псевдопотенциалов без должного понимания ее сути (что чревато, как минимум, неточностями), а часть — просто не рискует применять метод и испытывает затруднения при интерпретации расчетов, им выполненных, или при попытках отличить правильные результаты от ошибочных. Поэтому-то и возникла необходимость описать современное понимание основ теории твердого тела, причем сделать это на языке псевдизма.

Исторически сложилось так, что в учебных руководствах псевдизм излагается на языке модели почти свободных электронов, поскольку он зародился именно в рамках этой модели. На самом деле псевдизм — понятие более широкое, оно охватывает практически все аспекты поведения электронов в кристалле. В настоящее время овладение методологией псевдизма является одной из основ правильного понимания свойств твердых тел и закономерностей изменения этих свойств при изменении внешних условий и при варьировании концентрации компонентов.

Наиболее последовательно псевдопотенциал возникает в рамках теории рассеяния, но вплоть до настоящего времени круг понятий, обосновывающих (и поясняющих) псевдизм на таком языке, разбросан по журнальным публикациям. Так часто бывает: теория уже сформировалась, ее основные положения хорошо «отстоялись», период разработки основ фактически завершен, а у теоретиков еще «не дошли руки», чтобы подытожить эти положения теории. Может показаться удивительным, но нам не удалось найти в литературе ни одного определения того, что же все-таки это такое — псевдизм. Мы полагаем, что наиболее емким может быть следующее определение. Псевдизм — это система представлений, вытекающих из возможности добавления к потенциалу взаимодействия электрона с атомом короткодействующего потенциала «компенсации», имитирующего результат взаимодействия этого электрона с ядром и остовными электронами. Дальнедействующая часть потенциала остается без изменений. Результирующий потенциал носит название псевдопотенциала. Такое понимание псевдизма определяет его не только для ОПВ- или модельных псевдопотенциалов, но и для псевдопотенциалов теории рассеяния, а также для псевдопотенциалов, появляющихся в секулярных уравнениях зонной теории.

Даже такое фундаментальное явление, как периодическое изменение свойств элементов в таблице Менделеева, находит свое естественное объяснение в рамках псевдизма, как диалектический переход количества в новое качество. А именно, рост числа электронов на внешней (незаполненной) оболочке атома приводит к тому, что после ее заполнения она становится остовной, и поэтому может быть «выброшена» из рассмотрения. Это значит, что с ростом номера элемента (числа валентных электронов) периодически «выбрасываются» заполненные оболочки, т. е. картина строения атома с точки зрения описания его взаимодействия с внешним электроном действительно периодически повторяется.

Данная книга посвящена не столько технике одноэлектронной теории, сколько той физике, что за этой техникой скрывается. Поскольку мы ставили перед собой цель дать руководство к пониманию теории, а не обзор литературы, то при рассмотрении какого-либо вопроса мы сначала даем ссылки на основополагающие

работы (не только на оригинальные, но и на обзорные), а затем — бегло перечисляем наиболее интересные, на наш взгляд, работы. Конечно, здесь трудно обойтись без субъективизма, но мы надеемся, что нам в какой-то мере удалось его избежать.

Кроме того, мы рассмотрели некоторые области применения одноэлектронной теории. В качестве одной из них было решено взять часть важной в практическом отношении проблемы фазовых превращений — задачу об относительной устойчивости различных кристаллических структур металлов и сплавов. Это — очень благодатная тема для человека, приступающего к изучению теории твердого тела. Практически все вопросы, с которыми он столкнется в «аналитической» форме в ч. 1, он сможет найти в «числовой» интерпретации в ч. 2. Более того, поскольку проблема устойчивости кристаллов не решена еще до конца, читатель получит возможность ознакомиться с развивающейся областью физики твердого тела, как бы самому принять участие в «живом деле».

Мы пытались так строить изложение, чтобы хоть частично показать то, что называется «строительными лесами» теории, и логику рассуждений при ее построении. Насколько это нам удалось, предстоит судить читателю.

В монографии проводится мысль, что идея псевдопотенциала есть прямое и непосредственное следствие квантовомеханической картины рассеяния. В этом смысле значительная часть книги может быть полезна не только физикам-«твердотельщикам», но и физикам других «квантовых» специальностей.

Для понимания материала достаточно знакомства с основами квантовой механики и теорией строения атома, например, в объеме первой части учебника А. А. Соколова, Ю. М. Лоскутова, И. М. Тернова «Квантовая механика». Остальные сведения, в том числе и теорию рассеяния, читатель найдет в самой книге. Желательно (хотя это и не обязательно), чтобы читатель был знаком с основами физики твердого тела, например, по книгам [1—5].

Обратим внимание читателя на существование в литературе определенного научного жаргона. А именно: часто говорят «обмен» вместо «обменный потенциал» или вместо правильного термина «потенциал обменного взаимодействия»; «потенциал» — вместо «псевдопотенциал»; нередко даже используют слово «потенциал», имея в виду «формфактор псевдопотенциала». Мы пытались в ходе изложения по мере возможности «приучать» читателя к такому жаргону, но не в ущерб понятности и связности изложения. То же самое относится и к жаргону формул: в публикациях часто опускают те или иные индексы, указания на зависимость от тех или иных величин, которая для специалистов очевидна, а для начинающего читателя — камень преткновения.

Книга рассчитана на то, что ее будут читать в несколько заходов, опуская, быть может, те или иные места. Некоторые вопро-

сы изложены с учетом предполагаемого нами развития одноэлектронной теории (например, рассеяние вне изоэнергетической поверхности, понятие эффективной среды, применение высших порядков теории возмущений и некоторые другие). Часть вопросов скрытым образом оставлена на самостоятельную разработку. Например, такой. При проведении самосогласованных расчетов зонной структуры энергетические зоны кристалла окажутся уже или шире по сравнению с несамосогласованным расчетом? Чтобы ответить на этот вопрос, надо понять материал гл. 3. Мы надеемся, что такого рода вопросы читатель будет задавать себе сам по мере чтения книги и испытывать удовольствие, самостоятельно находя на них ответы.

Мы надеемся, что данная монография будет полезна не только теоретикам, но и экспериментаторам.

Введение и ч. 1 написаны Л. И. Ястребовым, ч. 2 — А. А. Кацнельсоном.

В заключение мы считаем своим приятным долгом поблагодарить сотрудников кафедры физики твердого тела физического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова и сотрудников теоретической группы лаборатории радиоспектроскопических исследований гетерогенного катализа ИОХ АХ СССР им. Н. Д. Зелинского за постоянную поддержку и доброжелательный интерес к работе над монографией. Мы будем благодарны тем читателям, которые пришлют нам свои замечания и пожелания.

1. *Жданов Г. С.* Физика твердого тела.— М.: Изд-во МГУ, 1961.

2. *Вейсс Г.* Физика твердого тела: Пер. с англ.— М.: Мир, 1963.

3. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела: Пер. с англ.— М.: Мир, 1978.

4. *Постников В. С.* Физико-химия твердого состояния.— М.: Металлургия, 1978.

5. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела, т. 1, 2; Пер. с англ.— М.: Мир, 1979.

Г л а в а 1

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ОДНОЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ

Эта глава является вводной, и поэтому изложение в ней проводится максимально сжато. Читатель, интересующийся более подробным рассмотрением предлагаемого здесь материала, может обратиться к руководствам [1—5].

1. Приближения теории. Кристалл, находящийся в стационарном состоянии, может быть описан с помощью уравнения Шредингера, в котором учтено движение всех электронов, всех ядер и все взаимодействия между ними. Эта задача не поддается решению, и поэтому прибегают к ряду предположений.

Первое из них — адиабатическое: предполагается, что массивные ядра не успевают в своем движении за непрерывно меняющейся картиной электронного распределения в пространстве. Поэтому выделяют отдельные уравнения Шредингера — для ядер и для электронов. Ниже мы рассматриваем только уравнение для электронов.

Второе приближение — так называемое приближение эффективного поля: предполагается, что движение всех электронов можно представить в виде совокупности движений отдельных электронов. Каждый из этих электронов движется в эффективном поле всех остальных электронов и неподвижных ядер. В результате электронная волновая функция может быть выражена через волновые функции отдельных электронов Ψ_i .

Третье приближение — собственно конструирование волновой функции электронной подсистемы, в результате чего определяется явный вид эффективного потенциала, действующего на каждый электрон. Общепринятым является использование для этой функции так называемого слэтеровского детерминанта, учитывающего принцип Паули [6, 7]. В результате получается система одноэлектронных уравнений Шредингера в приближении Хартри — Фока; кристаллический потенциал включает в себя кулоновское и обменное взаимодействия между электронами. Вообще говоря, теория, изложенная в §§ 2—6, справедлива для любого эффектив-

ного потенциала, т. е. для построения одноэлектронной теории кристаллов в общем виде достаточно первых двух приближений.

2. Теорема Блоха. Потенциал, действующий на электрон в кристалле, должен иметь периодичность кристалла:

$$\mathcal{V}(\mathbf{r} + \mathbf{t}_\nu) = \mathcal{V}(\mathbf{r}), \quad (1.1)$$

где \mathbf{t}_ν — вектор трансляции (радиус-вектор ν -го узла решетки). Можно доказать [1—5], что при трансляции на \mathbf{t}_ν одноэлектронная волновая функция Ψ удовлетворяет так называемой теореме Блоха:

$$\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{t}_\nu) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{t}_\nu} \Psi(\mathbf{r}). \quad (1.2)$$

Вводя функцию $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{t}_\nu)$, легко заметить, что $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{t}_\nu) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, т. е. Ψ можно представить в виде

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (1.3)$$

где $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ обладает периодичностью решетки кристалла. Таким образом, волновая функция электрона в кристалле есть плоская волна, модулированная периодическим множителем.

Вектор \mathbf{k} называется волновым вектором; для электронов в вакууме энергия E равна $\hbar^2 k^2 / 2m$, для электронов в кристалле зависимость E от \mathbf{k} оказывается более сложной. Ее отыскание является задачей так называемой зонной теории кристаллов. Функция $E(\mathbf{k})$ называется законом дисперсии.

В дальнейшем мы будем представлять кристаллический потенциал \mathcal{V} в виде суммы потенциалов, центрированных на каждом узле кристаллической решетки $V(\mathbf{r} - \mathbf{t}_\nu)$. В этом случае ¹⁾ уравнение Шредингера можно записать для каждого такого потенциала (одноузельного потенциала). Для того чтобы сохранить информацию о кристалле, надо, чтобы волновая функция этого одноузельного уравнения Шредингера удовлетворяла теореме Блоха (1.2).

Таким образом, теорема Блоха (1.2) имеет смысл граничных условий, накладываемых на одноузельное уравнение Шредингера.

3. Обратное пространство. Размерность волнового вектора \mathbf{k} — обратная длина; тем самым вектор \mathbf{k} определен не в координатном пространстве кристалла, а в обратном пространстве.

В обратном пространстве можно ввести обратную решетку; радиусы-векторы узлов обратной решетки будем обозначать \mathbf{g}_n . Между \mathbf{t}_ν и \mathbf{g}_n существует важное соотношение:

$$\mathbf{t}_\nu \mathbf{g}_n = 2\pi f_{\nu n},$$

¹⁾ Всюду в дальнейшем мы будем обозначать рукописными буквами \mathcal{V} , \mathcal{V}^0 потенциалы и псевдопотенциалы, являющиеся суперпозицией соответствующих одноузельных (V , W).

где f_{v_n} — целые числа. Напомним, что около каждого узла прямого пространства можно выделить область, все точки которой находятся ближе к данному узлу, чем к любому другому; такая область называется ячейкой Вигнера — Зейтца. Ячейку Вигнера — Зейтца можно построить и в обратном пространстве; в этом случае говорят о первой зоне Бриллюэна. В зонной теории расчеты законов дисперсии проводят только для волновых векторов, лежащих в пределах первой зоны Бриллюэна.

Если граница зоны Бриллюэна перпендикулярна вектору \mathbf{g}_n (одному из их бесчисленного множества) и проходит через его середину, то любой вектор \mathbf{k} , попадающий на эту границу, удовлетворяет очевидному соотношению

$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k} - \mathbf{g}_n|. \quad (1.4)$$

Обычно предполагается, что кристалл имеет очень большие линейные размеры, причем волновая функция на противоположных гранях кристалла принимает одно и то же значение. Это приводит к тому, что вектор \mathbf{k} может принимать только фиксированные значения, но они расположены так близко друг к другу, что при необходимости можно переходить от суммирования по допустимым значениям \mathbf{k} к интегрированию по d^3k .

4. Единицы измерения. Постоянная Планка \hbar принимается равной 1. В качестве единицы длины используется борковский радиус $a_0 = 0,529177 \text{ \AA}$; в качестве единицы массы — удвоенная масса электрона m ; в качестве единицы энергии используется энергия ионизации атома водорода — ридберг: $1\text{Ry} = 13,6 \text{ эВ}$. Таким образом, в атомных единицах:

$$\begin{aligned} \hbar &= 1, \quad \hbar^2/(me^2) = a_0 = 1, \quad me^2 = 1, \\ m &= 1/2, \quad e^2 = 2, \quad 1\text{Ry} = e^2/(2a_0) = 1. \end{aligned}$$

Единица длины в обратном пространстве равна $2\pi/a$ (a — параметр решетки кристалла); $k = 2\pi/a(x, y, z)$, причем $x \leq y \leq z$; $\mathbf{g}_n = 2\pi/a(A, B, C)$, где A, B, C — целые числа. В этой системе единиц уравнение Шредингера для электрона имеет вид

$$(\widehat{H} - E) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv (-\nabla^2 + \mathcal{V}(\mathbf{r}) - E) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0. \quad (1.5)$$

5. Общий принцип решения зонной задачи. Практически все методы решения уравнений Шредингера (1.5) вытекают из одного подхода. А именно, выбирается некоторая совокупность пробных (исходных) функций Φ_i ; искомая функция $\Psi_{\mathbf{k}}$ представляется в виде разложения по Φ_i с неизвестными коэффициентами $B_i^{\mathbf{k}}$, подлежащими определению,

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i B_i^{\mathbf{k}} \Phi_i(\mathbf{r}). \quad (1.6)$$

Подставляя (1.6) в (1.5), умножая слева на Φ_j^* , интегрируя по всему пространству, получаем систему уравнений для B_i^k :

$$\sum_i (H_{ji} - ES_{ji}) B_i^k = 0, \quad (1.7)$$

где

$$\begin{aligned} H_{ji} &= \int \Phi_j^*(\mathbf{r}) \hat{H} \Phi_i(\mathbf{r}) d^3r, \\ S_{ji} &= \int \Phi_j^*(\mathbf{r}) \Phi_i(\mathbf{r}) d^3r. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Необходимым и достаточным условием существования ненулевых решений системы линейных однородных уравнений (1.7) является обращение определителя системы в нуль:

$$\det |H_{ji} - ES_{ji}| = 0. \quad (1.9)$$

Уравнение (1.9) называется секулярным уравнением, а детерминант, входящий в (1.9) — секулярным детерминантом. Уравнение (1.9) выполняется только для некоторых значений E . Эти значения и есть искомые величины $E(\mathbf{k})$. Подставляя их в (1.7), можно определить коэффициенты B_i^k , а по ним — $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

На практике вид секулярного уравнения бывает весьма сложным, но общая идея представления $\Psi_{\mathbf{k}}$ в виде ряда по пробным функциям сохраняется во всех методах. Может оказаться удобным вводить пробные функции как решения некоторой вспомогательной задачи:

$$\hat{H}_0 \Phi_i = \epsilon_i \Phi_i, \quad (1.10)$$

где \hat{H}_0 — «начальный» гамильтониан, а ϵ_i — «начальный» закон дисперсии. Представляя разность гамильтонианов в виде оператора

$$\Delta \equiv \hat{H} - \hat{H}_0, \quad (1.11)$$

получаем уравнение

$$\det |(\epsilon_i - E)\delta_{ji} + \Delta_{ji}| = 0, \quad (1.12)$$

где учтено, что функции Φ_i ортонормированы.

В случае, если в (1.6) учтены только два члена, то (1.12) решается аналитически

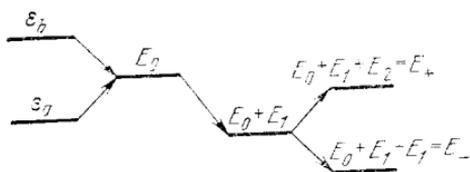
$$E_{\pm} = \bar{E} \pm E_2, \quad (1.13)$$

здесь введены обозначения:

$$\bar{E} = E_0 + E_1, \quad E_0 = 1/2(\epsilon_a + \epsilon_b), \quad E_1 = 1/2(\Delta_{aa} + \Delta_{bb}) \quad (1.14)$$

$$E_2 = 1/2 \sqrt{(\epsilon_a + \Delta_{aa} - \epsilon_b - \Delta_{bb})^2 + 4|\Delta_{ab}|^2}.$$

Этот результат можно трактовать так. Имелась квантовая система, обладавшая уровнями ϵ_a, ϵ_b . Было включено взаимодействие Δ между этими уровнями. В результате возник «средний» двукратно вырожденный уровень E_0 , он сдвинулся (вверх или вниз по энергии) на E_1 и расщепился на два новых уровня E_+ и E_- , отстоящих от уровня $E = E_0 + E_1$ на $\pm E_2$ (рис. 1.1).



Из (1.13), (1.14) видно, что новые уровни невозможно нумеровать старыми квантовыми числами (a и b), поскольку произошла так называемая гибридизация уровней; возникли новые «числа» (+ и -).

Рис. 1.1. Образование новых уровней E_+ и E_- в результате гибридизации старых уровней ϵ_a и ϵ_b . «Слипание» уровней ϵ_a и ϵ_b в уровень E_0 — просто методический прием, призванный подчеркнуть «исчезновение» старых квантовых чисел.

Если положить $\Delta_{ab} (= \Delta_{ba}^*) = 0$, то гибридизации уровней не возникнет — будут иметься только смещенные энергии $\epsilon_a + \Delta_{aa}$ и $\epsilon_b + \Delta_{bb}$.

6. Модель линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). Применим описанный аппарат к задаче образования кристалла из N атомов, в каждом из которых имеется M уровней, характеризующихся совокупностью некоторых квантовых чисел α . Квантовые числа i в разложении (1.6) должны включать в себя кроме α еще и номера атомов ν . Но в этом случае размерность секулярного уравнения (1.9) будет чрезмерно велика. Поэтому блоховские граничные условия (1.2) учитывают в самом виде пробных функций Φ_i , записывая их в виде линейной (блоховской) комбинации атомных орбиталей $\varphi_\alpha(\mathbf{r})$ (ЛКАО):

$$\Phi_\alpha(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu} e^{i\mathbf{k}\mathbf{t}_\nu} \varphi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{t}_\nu). \quad (1.15)$$

В результате матричные элементы в секулярном уравнении (1.7) оказываются занумерованными квантовыми числами атома, номера узлов кристаллической решетки «отсуммированы» внутри секулярного уравнения, что резко уменьшает его размерность:

$$H_{\beta\alpha} = \sum_{\nu} e^{i\mathbf{k}\mathbf{t}_\nu} \int \varphi_\beta^*(\mathbf{r}) \hat{H} \varphi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{t}_\nu) d^3r = H_{\beta\alpha}(\mathbf{k}). \quad (1.16)$$

В предельном случае сильной связи, когда существенно взаимодействие электрона только с центральным атомом, даже при ортогональности функций соседних атомов, происходит гибридизация начальных законов дисперсии (атомных уровней). Действительно, на исходные атомные уровни действуют матричные элементы потенциала центрального атома, взятые на функциях цент-

рального и соседних атомов. «Потенциалом возмущения» служит изменение граничных условий, накладываемых на волновую функцию задачи: вместо требования затухания функции на бесконечности введено условие (1.2), которому, как легко проверить, удовлетворяет ЛКАО (1.15).

Если перекрывание функций центрального и соседнего атомов отсутствует, что происходит, например, при бесконечном увеличении параметра решетки, то из (1.12) автоматически следует предельный переход к задаче об энергетических уровнях изолированного атома

$$\det |(\varepsilon_{\alpha}^{\text{ат}} - E) \delta_{\beta\alpha}| = 0. \quad (1.17)$$

7. Модель почти свободных электронов (ПСЭ). В этой модели кристалл рассматривается как пространственная решетка из ионов, в которую «впущен» электронный газ. Если в модели ЛКАО возмущение спектра возникло из-за отклонения потенциала от *атомного* и изменения граничных условий, то в модели ПСЭ возмущением служит отклонение потенциала от *нуля*. При нулевом потенциале волновая функция электрона (в вакууме) есть плоская волна, нормированная на все пространство. В кристалле удобно нормировочный интеграл разбить на сумму вкладов от каждого узла кристаллической решетки, а затем, воспользовавшись одинаковостью таких вкладов, вынести их за знак суммы. Тогда суммирование по всем узлам даст просто число узлов N . Вводя объем ячейки Вигнера — Зейтца $\Omega_0 = \Omega/N$, где Ω — объем кристалла, получим, что плоские волны могут быть нормированы и на ячейку Вигнера — Зейтца.

Функцию $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, периодическую в кристалле, можно разложить в ряд Фурье по векторам обратной решетки \mathbf{g}_n [8]; в результате функция $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ (1.3) будет представлена в виде разложения по плоским волнам $|\mathbf{k} + \mathbf{g}_n\rangle$:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_n B_n e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{g}_n)\mathbf{r}}. \quad (1.18)$$

Секулярное уравнение (1.12) в модели ПСЭ примет вид:

$$\det |(\varepsilon_n - E) \delta_{nn'} + \langle \mathbf{k} + \mathbf{g}_n | \mathcal{U}^{\text{кр}} | \mathbf{k} + \mathbf{g}_n \rangle| = 0, \quad (1.19)$$

где $\varepsilon_n = (\mathbf{k} + \mathbf{g}_n)^2$ и введен матричный элемент кристаллического потенциала:

$$\langle \mathbf{k}' | \mathcal{U}^{\text{кр}} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} \mathcal{U}^{\text{кр}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3r. \quad (1.20)$$

Кристаллический потенциал всегда можно представить в виде суммы одинаковых вкладов от всех узлов кристалла (*одноузельных* потенциалов $V(\mathbf{r})$). Тогда в силу одинаковости всех одно-

узельных потенциалов соответствующие интегралы не зависят от номера узла, и мы получаем общее выражение:

$$\langle \mathbf{k}' | \mathcal{V}_{\text{кр}} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{v}} \int V(\mathbf{r} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}}) e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} d^3 r = \\ = S(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = S(\mathbf{q}) V(\mathbf{q}). \quad (1.24)$$

Здесь мы положили $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ и ввели так называемый структурный фактор $S(\mathbf{q})$ и формфактор одноузельного потенциала $V(\mathbf{q}) = \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V | \mathbf{k} \rangle$. Заметим, что в формфакторе интегрирование проводится по всему пространству, а не только по ячейке Вигнера — Зейтца, как при нормировке плоских волн:

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{v}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_{\mathbf{v}}}, \quad (1.22)$$

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\text{по всему}} e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3 r. \quad (1.23)$$

Структурный фактор $S(\mathbf{q})$ определен для любого вектора \mathbf{q} ; для периодической решетки $S(\mathbf{q})$ обращается в нуль, если \mathbf{q} отлично от какого-либо вектора обратной решетки \mathbf{g}_n ; $S(\mathbf{q} = \mathbf{g}_n) = 1$.

Формфактор потенциала определен формулой (1.23) тоже для всех значений вектора \mathbf{q} . Если оператор потенциала V является простым оператором умножения, то формфактор зависит только от \mathbf{q} и называется локальным. В дальнейшем мы введем более сложные по форме эффективные потенциалы (псевдопотенциалы), большинство из которых не является операторами умножения. Их формфактор может зависеть не только от \mathbf{q} , но и от \mathbf{k} . Такие формфакторы и потенциалы называются нелокальными.

Рассмотрим простейшие примеры. Пусть $V(r)$ — экранированный кулоновский потенциал притяжения:

$$V_{\text{кэ}} = -\frac{Ze^2}{r} e^{-Cr}. \quad (1.24)$$

Вычисляя его формфактор, направим полярную ось координат вдоль вектора \mathbf{q} [8]. В результате получим

$$V_{\text{кэ}}(q) = -\frac{4\pi Ze^2}{\Omega_0} \frac{1}{q^2 + C^2}. \quad (1.25)$$

В пределе при $C \rightarrow 0$ вместо (1.24) мы имеем дело с обычным (неэкранированным) кулоновским потенциалом $V_{\text{к}}$, а вместо

(1.25) — с его формфактором:

$$V_{\kappa}(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad V_{\kappa}(q) = -\frac{4\pi Ze^2}{\Omega_0} \frac{1}{q^2}. \quad (1.26)$$

Сравнивая V_{κ} с $V_{\kappa 0}$, мы видим, что экранирование кулоновского потенциала приводит к устранению сингулярности формфактора при $q \rightarrow 0$, не меняя характерного поведения $V(q) \sim q^{-2}$ при $q \rightarrow \infty$. Эта черта сохраняется для большинства формфакторов (см. §§ 11—13).

Пусть потенциал $V(r)$ исчезающе мал. В этом случае кристалл представляет собой «пустую решетку»: электроны движутся внутри воображаемой кристаллической решетки, в узлах которой «нет потенциалов».

Секулярное уравнение (1.19) модели пустой решетки подобно по форме предельному случаю модели ЛКАО (1.17):

$$\det |(\epsilon_n - E) \delta_{nn'}| = 0. \quad (1.27)$$

Модель пустой решетки эквивалентна свободному электронному газу с периодическими граничными условиями. Зонная структура в модели пустой решетки рассмотрена в книгах [9—11].

8. Теория возмущений. Секулярное уравнение (1.19) может быть приближенно представлено в виде ряда теории возмущений. Для доказательства этого рассмотрим вариант метода Левдина «свертки» секулярных уравнений [12—14].

Пусть имеется матрица X , представленная в блочном виде:

$$X = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix}. \quad (1.28)$$

Введем единичную матрицу I и матрицы Y и Z :

$$Y = \begin{pmatrix} I & 0 \\ -D^{-1}C & I \end{pmatrix}, \quad Z = \begin{pmatrix} D & 0 \\ 0 & D^{-1} \end{pmatrix}.$$

Очевидно, $\det Y = \det Z = 1$, что легко доказать, разлагая соответствующие определители по минорам, начиная с левого верхнего угла каждого детерминанта. Рассмотрим произведение матриц $P = XYZ$. Очевидно, что $\det P = \det X$. Выполняя такое перемножение матриц, получаем

$$\det X = \det D \cdot \det (A - BD^{-1}C). \quad (1.29)$$

Таким образом, удалось выразить детерминант матрицы большой размерности X через детерминанты матриц меньшей размерности.

Применим теперь метод Левдина к (1.19), чтобы представить (1.19) в виде одной строки. Пусть диагональный матричный элемент возмущения $\langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle$ имеет первый порядок малости по сравнению с k^2 ; $\langle \mathbf{k} + \mathbf{g}_n | V | \mathbf{k} \rangle$ — второй порядок малости;

$\langle \mathbf{k} + \mathbf{g}_n | V | \mathbf{k} + \mathbf{g}_n \rangle$ — третий порядок малости, которым мы пока что пренебрегаем. Блок A в (1.28) состоит из одного элемента: $k^2 - E + \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle$, блоки B и C эрмитово-сопряжены друг другу, их матричные элементы: $\langle \mathbf{k} + \mathbf{g}_n | V | \mathbf{k} \rangle$; блок D диагонален. Обращение $\det D$ в нуль по (1.29) удовлетворяет (1.19), но не дает физически интересных решений, так как описывает только высоколежащие законы дисперсии пустой решетки. В результате из (1.19), (1.29) получаем

$$E(\mathbf{k}) = k^2 + \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle - \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \mathbf{k} + \mathbf{g}_n | V | \mathbf{k} \rangle|^2}{\varepsilon_n + \langle \mathbf{k} + \mathbf{g}_n | V | \mathbf{k} + \mathbf{g}_n \rangle - E} + (\dots), \quad (1.30)$$

где (...) означает следующие порядки, которые возникли бы из-за недиагональности D .

Мы получили ряд теории возмущений в форме Бриллюэна — Вигнера [15]. Теперь в знаменателе дроби в (1.30) положим энергию E равной закону дисперсии в первом порядке теории возмущений ($E = k^2 + \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle$) и учтем, что по (1.20) фактор локального потенциала $\langle \mathbf{k} + \mathbf{g}_n | V | \mathbf{k} + \mathbf{g}_n \rangle$ одинаков для всех n . В результате мы приходим к ряду теории возмущений в форме Рэлея — Шредингера [15]:

$$E(\mathbf{k}) = k^2 + \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle - \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \mathbf{k} + \mathbf{g}_n | V | \mathbf{k} \rangle|^2}{\varepsilon_n - k^2} + \dots \quad (1.31)$$

Выражение (1.31) очень удобно — оно позволяет аналитически вычислять законы дисперсии, но оно же является и более приближенным. Именно это выражение лежит в основе современной теории атомных свойств твердых тел; с его помощью вычисляется полная энергия кристалла (см. ниже).

В (1.31) входят два типа сумм: бесконечные суммы по векторам обратной решетки, формирующие вклады m -го порядка, и бесконечная сумма этих вкладов, обычно обрываемая на втором или третьем порядке теории возмущений. Надо иметь уверенность, что оба типа сумм сходятся.

Рассмотрим сумму по \mathbf{g}_n . В силу (1.25) при больших \mathbf{g}_n каждый член в такой сумме пропорционален g_n^{-6} . Плотность точек в обратном пространстве растет, как g_n^2 , т. е. сумма по \mathbf{g}_n заведомо сходится, величина каждого вклада конечна.

На вопрос о сходимости самого ряда (1.31) ответить много сложнее; в § 5 этот вопрос будет исследован более подробно. Ограничимся общепринятым суждением: ряд теории возмущений расходится, если возмущающий потенциал имеет хотя бы одно связанное состояние.

Обратим внимание читателя: речь идет о том, что наличие или отсутствие связанных состояний (картина спектра при $E < 0$) влияет на наше право использовать теорию возмущений для состояний континуума (при $E > 0$). Дело в том, что факт наличия связанных состояний — характеристика глубины потенциала. Если он слишком сильный (а для понимания того, что это значит, нужны критерии), то вклад m -го порядка не мал по сравнению со вкладом $(m - 1)$ -го порядка, и ряд теории возмущений расходится.

Любой атомный потенциал обладает связанными состояниями. Поэтому для применимости теории возмущений надо сконструировать новый потенциал с особыми свойствами: он должен влиять на электроны континуума так же, как и прежний, но при этом должен быть слабее его! Построение таких потенциалов мы обсуждаем в §§ 3, 4, 11—14, 16.

9. Свободный электронный газ Ферми. В этой модели предполагается следующий «механизм» образования кристалла. Имеется N нейтральных изолированных атомов. С каждого из них сняли по Z внешних (валентных) электронов. Получившиеся ионы объединены в кристаллическую решетку так, что на каждый из них приходится объем Ω_0 . Затем в эту ионную решетку впущен электронный газ, распределение которого в пространстве предполагается однородным; очевидно, его плотность равна Z/Ω_0 .

Если пренебречь отличием потенциала решетки от константы, то законы дисперсии электронов есть просто $E = k^2$. Электроны занимают энергии от нулевой до некоторой предельной энергии — энергии Ферми свободного электронного газа:

$$E_F^0 = (3\pi^2 Z/\Omega_0)^{2/3} = k_F^2. \quad (1.32)$$

Как показано в [8], учет кулоновского взаимодействия между электронами не сказывается на законе дисперсии. Учет обменного взаимодействия приводит к выражению [8]:

$$E(k) = k^2 - e^2 \frac{k_F}{\pi} \left(1 + \frac{1 - y^2}{2y} \ln \left| \frac{1 + y}{1 - y} \right| \right), \quad (1.33)$$

где $y = k/k_F$. Обменное взаимодействие сильно влияет на состояния внутри сферы Ферми. При $k = k_F$ градиент $E(k_F)$ обращается в бесконечность, что лишено физического смысла; эта сингулярность исчезает в более строгой теории. В §§ 6, 8, 9 вопросы обменного взаимодействия будут разобраны более полно, а пока заметим, что обменная поправка в (1.33), отвечающая $\langle k|V|k \rangle$ в (1.31), максимальна при $k = 0$ и уменьшается с ростом k .

10. Полная энергия кристалла в модели ПСЭ. Для вычисления полной энергии кристалла надо просуммировать законы дисперсии по всем занятым состояниям. Это достигается интегрированием (1.31) по всем волновым векторам внутри сферы Ферми.

В результате полная энергия кристалла $\Sigma_{\text{кр}}$ записывается в виде

$$\Sigma_{\text{кр}} = U_0 + U_{\text{bs}} + U_{\text{реш}}, \quad (1.34)$$

где $U_{\text{реш}}$ учитывает кулоновское отталкивание ионных остовов; выделены так называемые объемнозависящий U_0 и структурнозависящий U_{bs} электронные вклады в полную энергию:

$$U_0 = 2 \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\text{по сфере Ферми}} (\mathbf{k}^2 + \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle) d^3k, \quad (1.35)$$

$$U_{\text{bs}} = -2 \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{q}} \left| S(\mathbf{q}) \right|^2 \int_{\text{по сфере Ферми}} \frac{|\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V | \mathbf{k} \rangle|^2}{(\mathbf{k} + \mathbf{q})^2 - \mathbf{k}^2} d^3k - U_0^{\text{вз}}, \quad (1.36)$$

где для общности векторы \mathbf{g}_n заменены на векторы общего положения \mathbf{q} .

Член U_0 описывает «свободный» электронный газ с взаимодействием между электронами, член U_{bs} обусловлен зонными характеристиками и называется поэтому энергией зонной структуры (иногда зонной энергией). В выражении (1.36) учтено, что при расчете $E(\mathbf{k})$ взаимодействие каждой пары электронов между собой давало вклад в энергию каждого электрона, т. е. при суммировании одноэлектронных энергий в (1.34) энергия электрон-электронного взаимодействия будет ошибочно учтена дважды. Этот лишний вклад исключается вторым членом в (1.36) $U_0^{\text{вз}}$.

Расчет U_0 и $U_{\text{реш}}$ проводится во многих руководствах, см., например, [16—18, а также 19]. Поучительно рассмотреть U_{bs} .

Если потенциал V локален, то его формфактор не зависит от \mathbf{k} и может быть вынесен за знак интегрирования по d^3k . Тогда в выражении (1.36) возникнет интеграл по \mathbf{k} , который носит название функции Линдхарда [3]:

$$\chi(\mathbf{q}) = -2 \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{1}{N} \int_{\text{по сфере Ферми}} \frac{d^3k}{(\mathbf{k} + \mathbf{q})^2 - \mathbf{k}^2}. \quad (1.37)$$

В предположении сферической поверхности Ферми получаем

$$\chi(\mathbf{q}) = -\frac{Z}{4} \left(\frac{2}{3} E_F^0 \right)^{-1} \left(1 + \frac{1-x^2}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right), \quad (1.38)$$

где $x = k/(2k_F)$. Обратим внимание на сходство вида выражений (1.38) и обменной поправки к закону дисперсии в (1.33), но особенность в $\chi(\mathbf{q})$ возникает при $k = 2k_F$, а не при $k = k_F$, как в (1.33).

Энергию электрон-электронного взаимодействия U_0^{B3} можно представить [17] как результат взаимодействия неоднородного вклада в электронную плотность в кристалле с потенциалом, создающим отличие кристаллического потенциала $\mathcal{V}^{кр}$ от исходного потенциала системы ионов $\mathcal{V}^{ион}$. Вводя формально функцию, характеризующую этот потенциал, $\alpha(\mathbf{q}) = \mathcal{V}^{ион}(\mathbf{q})/\mathcal{V}^{кр}(\mathbf{q})$, удается [17] выразить U_0^{B3} через формфактор $\mathcal{V}^{кр}(\mathbf{q})$ (1.21):

$$U_0^{B3} = \sum_{\mathbf{q}} |S(\mathbf{q})|^2 |V(\mathbf{q})|^2 \chi(\mathbf{q}) (1 - \alpha(\mathbf{q})), \quad (1.39)$$

$$U_{bs} = \sum_{\mathbf{q}} |S(\mathbf{q})|^2 |V(\mathbf{q})|^2 \chi(\mathbf{q}) - U_0^{B3} = \sum_{\mathbf{q}} |S(\mathbf{q})|^2 |V(\mathbf{q})|^2 \chi(\mathbf{q}) \alpha(\mathbf{q}). \quad (1.40)$$

Заметим, что при выводе этой формулы не было сделано никаких предположений о виде потенциала (кроме предположения локальности) и о способе построения кристаллического потенциала из полного (о механизме экранирования). Функция $\chi(\mathbf{q})$ появилась как результат применения теории возмущений, функция $\alpha(\mathbf{q})$ — как отношение исходного потенциала ионов к кристаллическому. В § 7 мы столкнемся с так называемым диэлектрическим экранированием, для которого тоже понадобится линдхардовская функция $\chi(\mathbf{q})$, а функция α приобретет смысл так называемого «отклика» системы на возмущение. Но это будет уже детализация аппарата, от которой смысл формул (1.34)–(1.40) не зависит.

Принято определять характеристическую функцию $\Phi_{bs}(\mathbf{q})$:

$$\Phi_{bs}(\mathbf{q}) = |V(\mathbf{q})|^2 \chi(\mathbf{q}) \alpha(\mathbf{q}). \quad (1.41)$$

Используя (1.41), можно переписать U_{bs} как сумму по узлам решетки фурье-образов $\Phi_{bs}(\mathbf{t}_v)$, определенных так:

$$\Phi_{bs}(\mathbf{t}) = 2 \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int \Phi_{bs}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{t}} d^3q. \quad (1.42)$$

$\Phi_{bs}(\mathbf{t})$ можно рассматривать как потенциал взаимодействия ионов через электронный газ (один и тот же электрон одновременно притягивается ко всем ионам, что обуславливает их притяжение друг к другу). Это — то взаимодействие, которое должно компенсировать прямое кулоновское отталкивание ионов. Суммарный потенциал межатомного взаимодействия имеет вид

$$\Phi(\mathbf{t}) = \frac{(Ze)^2}{t} + \Phi_{bs}(\mathbf{t}). \quad (1.43)$$

Заметим, что $\Phi(\mathbf{t})$ описывает взаимодействие атомов при неизменном объеме системы. Иными словами, $\Phi(\mathbf{t})$ — потенциал перегруппировки атомов.

Г л а в а 2

ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ ДЛЯ «ТВЕРДОТЕЛЬЩИКОВ»

§ 1. Математический аппарат

В этой главе мы рассмотрим квантовомеханическую теорию рассеяния. Понятия теории рассеяния широко используются в одноэлектронной теории, а математический аппарат, необходимый для понимания (а главное — для «осознания» внутренних связей между различными методами расчета зонной структуры), разбросан по многим руководствам (и находится зачастую где-нибудь в середине трудной книги). Поэтому мы попытались собрать все необходимые сведения в одно место, причем так, чтобы по мере возможности не принуждать читателя «поверить на слово».

Таким образом, данная глава является введением в современный аппарат одноэлектронной теории твердого тела.

1. δ -функция. Часто используют функцию $\delta(\mathbf{x})$. Она обладает следующим свойством: для непрерывной функции $f(\mathbf{x})$

$$\int_{\text{по всему пространстве}} f(\mathbf{x}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) d^3x = f(\mathbf{x}_0). \quad (2.1)$$

2. Метод функции Грина. Мощный формальный аппарат решения дифференциальных уравнений предоставляется нам методом функции Грина (ФГ). Суть его заключается в следующем [1]. Пусть имеется дифференциальное уравнение (для определенности мы берем уравнение Шредингера, но метод ФГ пригоден для любого вида уравнений):

$$(-\nabla^2 - E)\psi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}). \quad (2.2)$$

Функция Грина $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ определяется как решение такого уравнения (2.2), где вместо правой части стоит так называемая функция источника:

$$(-\nabla^2 - E)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.3)$$

С помощью ФГ решение (2.2) дается выражением

$$\psi(\mathbf{r}) = A\varphi(\mathbf{r}) + \int_{\text{по всему пространстве}} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f(\mathbf{r}') d^3r', \quad (2.4)$$

здесь A — произвольная постоянная, а φ удовлетворяет уравнению (2.2) с нулевой правой частью:

$$(-\nabla^2 - E)\varphi(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.5)$$

Докажем справедливость (2.4). Для этого подействуем на (2.4) оператором $(-\nabla^2 - E)$, где оператор ∇^2 действует на координату \mathbf{r} и может быть внесен под знак интеграла. Первый член в (2.4) равен нулю по (2.5), под интегралом мы используем выражения (2.3) и (2.1); и утверждение (2.4) доказано.

Интегральное уравнение (2.4) удобно тем, что для определения ψ не требуется никаких дополнительных условий на (2.4), подобных тем, какие нужны для дифференциальных уравнений: они все включены в $\varphi(\mathbf{r})$ и $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$.

3. Спектральное разложение функции Грина. Пусть уравнение (2.5) имеет спектр собственных чисел ε_n с соответствующими собственными функциями φ_n . Поскольку ФГ удовлетворяет тем же граничным условиям, что и $\varphi_n(\mathbf{r})$ (по определению), то можно разложить ФГ по этому базису (он будет полным для ФГ):

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_n a_n \varphi_n(\mathbf{r}). \quad (2.6)$$

Подставим (2.6) в (2.3):

$$\sum_n a_n (\varepsilon_n - E) \varphi_n(\mathbf{r}) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.7)$$

Умножая на $\varphi_n^*(\mathbf{r})$, интегрируя по всем \mathbf{r} и используя ортогональность φ_n , получаем

$$a_n = -\frac{\varphi_n^*(\mathbf{r}')}{\varepsilon_n - E}, \quad (2.8)$$

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\sum_n \frac{\varphi_n(\mathbf{r}) \varphi_n^*(\mathbf{r}')}{\varepsilon_n - E}. \quad (2.9)$$

При построении (2.9) существенно, что левая часть (2.3) является самосопряженным оператором.

Выражение (2.9) позволяет вычислять ФГ. В силу (2.9) ФГ эрмитова:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}).$$

Из (2.7) и (2.8) следует, в частности, важное свойство, характерное для всех полных наборов функций:

$$\sum_n \varphi_n(\mathbf{r}) \varphi_n^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.10)$$

4. Функция Грина для свободных электронов. В случае свободных электронов собственными функциями уравнения (2.5) являются плоские волны:

$$\varphi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (2.11)$$

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}{k^2 - \kappa^2} d^3k,$$

где $\kappa = +\sqrt{E}$. Этот интеграл равен [1, 2]:

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{i\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (2.12)$$

Видно, что при $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ ФГ имеет сингулярность. Как следствие этого производная dG/dr имеет разрыв при $r = r'$:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial r} - \frac{\partial G}{\partial r'} \right) \Big|_{r \rightarrow r'} \neq 0.$$

5. Сферические гармоники. Пусть в (2.2) $f(\mathbf{r}) = -V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$ и $V(r)$ — сферически-симметричный потенциал. Удобно перейти в (2.2) и (2.5) к полярной системе координат:

$$x = r \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi, \quad y = r \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi, \quad z = r \cdot \cos \theta;$$

$$0 \leq \theta \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi.$$

Оператор ∇^2 представляет собой сумму двух операторов:

$$\nabla^2 = \nabla_r^2 + \frac{1}{r^2} \nabla_{\theta, \varphi}^2, \quad (2.13)$$

где оператор ∇_r^2 действует только на модуль вектора \mathbf{r} , а оператор $\nabla_{\theta, \varphi}^2$ — на углы, составляемые вектором \mathbf{r} с осями координат. Нам будет нужен явный вид ∇_r^2 :

$$\nabla_r^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r}. \quad (2.14)$$

Можно поставить и решить задачу на собственные значения для оператора $\nabla_{\theta, \varphi}^2$. Его собственные функции называются сферическими гармониками $Y_{lm}(\theta, \varphi)$:

$$-\nabla_{\theta, \varphi}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2.15)$$

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (2.16)$$

где N_{lm} — нормировочный множитель, $P_l^{|m|}$ — присоединенный полином Лежандра степени $|m|$, зависящий только от угла θ . Видно из (2.15), что решения Y_{lm} вырождены по индексу m .

Сферические гармоники подчиняются теореме сложения:

$$\sum_m Y_{lm}^*(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}') = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \theta_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}), \quad (2.17)$$

где введено обозначение: $Y_{lm}(\mathbf{r})$ — гармоника, зависящая от углов, составляемых вектором \mathbf{r} с осями координат; P_l — полином Лежандра, зависящий от угла между векторами \mathbf{r} и \mathbf{r}' ;

$$P_l^{|m=0|} = P_l, \quad P_l(\cos \theta)|_{\cos \theta=1} = 1.$$

Сферические гармоники ортонормированы:

$$\int Y_{lm}^*(\mathbf{r}) Y_{l'm'}(\mathbf{r}) d\Omega_{\mathbf{r}} = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (2.18)$$

здесь интегрирование ведется по углам, составляемым вектором \mathbf{r} с осями координат, а $\delta_{pp'}$ — символ Кронекера:

$$\delta_{pp'} = \begin{cases} 1, & \text{если } p = p', \\ 0, & \text{если } p \neq p'. \end{cases}$$

Про такую нормировку говорят, что гармоники нормированы на единицу; нормировочный множитель N_{lm} включает в себя множитель $1/\sqrt{4\pi}$, в частности,

$$Y_{l=0,m=0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}. \quad (2.19)$$

Существует теорема сложения гармоник с разными l , m и l' , m' :

$$Y_L(\mathbf{r}) Y_{L'}(\mathbf{r}) = \sum_{L_1} C_{L_1 L'}^L Y_{L_1}(\mathbf{r}), \quad (2.20)$$

где величины $C_{L_1 L'}^L$ называются коэффициентами Гаунта, они представляют собой матричные элементы Y_L , взятые на Y_{L_1} и $Y_{L'}: \langle L_1 | L | L' \rangle$:

$$C_{L_1 L'}^L = \int Y_{L_1}^*(\mathbf{r}) Y_L(\mathbf{r}) Y_{L'}(\mathbf{r}) d\Omega_{\mathbf{r}}. \quad (2.21)$$

Здесь использовано сокращенное обозначение $L \equiv \{l, m\}$, к которому мы будем часто прибегать в дальнейшем.

Сферические гармоники Y_L являются комплексными. Можно определить так называемые действительные гармоники, которые иногда называют кубическими, поскольку они преобразуются под действием операций симметрии как собственные функции куби-

ческой симметрии [3]:

$$\mathcal{Y}_{l|m}^+ = \frac{Y_{lm} + Y_{l,-m}}{2}, \quad \mathcal{Y}_{l|m}^- = \frac{Y_{lm} - Y_{l,-m}}{2i}. \quad (2.22)$$

Обычно говорят о гармониках с $l=0, 1, 2, 3, 4$ как об s -, p -, d -, f - и g -функциях. В учебных руководствах часто приводят угловые зависимости s -, p -, d -функций в декартовых координатах; при этом используют именно кубические гармоники, так как сферические гармоники нельзя изобразить из-за наличия мнимых частей.

Формально можно кубические гармоники нумеровать ¹⁾ некоторыми индексами p вместо индексов m ; кубические гармоники будут по ним так же ортонормированы, как и по m .

В расчетах зонной структуры, например, в расчете так называемых структурных констант метода ФГ (см. § 15) используют кубические гармоники, чтобы получить действительные матричные элементы. Фактически это достигается простой заменой одних обозначений на другие, поэтому всюду в дальнейшем мы будем использовать сферические гармоники, поскольку это позволит нам отмечать свойства эрмитовости или неэрмитовости.

Сферические (кубические) гармоники, будучи собственными функциями оператора $\nabla_{\theta,\phi}^2$, представляют собой полную систему функций на сфере. Поэтому любую функцию, зависящую от углов, можно разложить по $Y_L(\mathbf{r})$:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_L f_L(|\mathbf{r}|) Y_L(\mathbf{r}). \quad (2.23)$$

6. Радиальное уравнение. Воспользуемся (2.23) и разложим решение уравнения (2.2) ψ по Y_L (правая часть (2.2) равна $-V(r)\psi$):

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_L \mathcal{R}_{lm}(|\mathbf{r}|) Y_L(\mathbf{r}). \quad (2.24)$$

Подставляя (2.24) в (2.2), переходя к сферическим координатам и используя (2.14), (2.15), получаем дифференциальное уравнение для определения \mathcal{R}_{lm} :

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \mathcal{R}_{lm}(r) + \left[V(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} - E \right] \mathcal{R}_{lm}(r) = 0. \quad (2.25)$$

Видно, что \mathcal{R}_{lm} не зависит от m , и этот индекс можно опустить. В силу линейности (2.25) функция \mathcal{R}_l определена с точ-

¹⁾ Из (2.22) видно, что кубические гармоники нельзя нумеровать прежними индексами m . Этот «запрет» — следствие смешивания квантовых чисел под влиянием возмущения, такого же, как в моделях ЛКАО и ПСЭ. В данном конкретном случае к «возмущению» приводит изменение симметрии.

ностью до постоянного (не зависящего от r) множителя, который определяется граничными условиями, например, нормировкой. Поэтому более правильной, чем (2.24), будет запись:

$$\psi(r) = \sum_L B_L \mathcal{R}_l(r) Y_L(r), \quad (2.26)$$

где \mathcal{R}_l удовлетворяет уравнению (2.25).

7. Сферические функции Бесселя, Неймана, Ганкеля. Уравнение (2.25) всегда имеет два линейно независимых решения — регулярное и нерегулярное в начале координат. В случае нулевого потенциала решения (2.25) известны [1, 2], они называются сферическими функциями Бесселя и Неймана соответственно: $j_l(x)$, $n_l(x)$, где $x = \kappa r$. Приведем вид этих функций для нескольких первых значений индекса l :

$$\begin{aligned} j_0(x) &= \frac{\sin x}{x}, & n_0(x) &= -\frac{\cos x}{x}, \\ j_1(x) &= \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x}, & n_1(x) &= -\frac{\cos x}{x^2} - \frac{\sin x}{x}, \\ j_2(x) &= \left(\frac{3}{x^3} - \frac{4}{x}\right) \sin x - \frac{3}{x^2} \cos x, & n_2(x) &= -\left(\frac{3}{x^3} - \frac{4}{x}\right) \cos x - \\ & & & - \frac{3}{x^2} \sin x. \end{aligned} \quad (2.27)$$

При $x \rightarrow 0$ эти функции имеют асимптотику

$$j_l(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} \frac{x^l}{(2l+1)!!}, \quad n_l(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} -\frac{|(2l-1)!!|}{x^{l+1}}, \quad (2.28)$$

где величина l в $(2l \pm 1)!!$ пробегает все значения: 0, 1, 2, ... Эти формулы дают хорошее приближение для j_l , если $x^2 < 4l+6$, и для n_l , если $x^2 < 2$ [2].

При $x \rightarrow \infty$ асимптотика такова [4]:

$$j_l(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \frac{\sin(x - l\pi/2)}{x}, \quad n_l(x) \rightarrow -\frac{\cos(x - l\pi/2)}{x}. \quad (2.29)$$

Формулы (2.29) являются хорошим приближением в случае $x > l(l+1)/2$. Амплитуда осцилляций достигает асимптотического значения уже при $x \geq 2l$ с точностью $\sim 10\%$ [4].

Для обоих типов функций существуют рекуррентные соотношения, справедливые как для j_l , так и для n_l :

$$\begin{aligned} j_{l+1}(x) &= -x^{-l} \frac{d}{dx} [x^{-l} j_l(x)], \\ j_{l-1}(x) + j_{l+1}(x) &= \frac{2l+1}{x} j_l(x) \quad (l > 0). \end{aligned}$$

Вронскиан функций j_l и n_l отличен от нуля:

$$j_l(x) \frac{d}{dx} n_l(x) - n_l(x) \frac{d}{dx} j_l(x) = \frac{1}{x^2}. \quad (2.30)$$

Функции j_l и n_l связаны с обычными (цилиндрическими) функциями Бесселя и Неймана $\mathcal{Y}_l(x)$, $\mathcal{Y}_{-l}(x)$ следующими соотношениями:

$$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} \mathcal{Y}_{l+1/2}(x), \quad n_l(x) = (-1)^{l+1} \sqrt{\frac{\pi}{2x}} \mathcal{Y}_{-l-1/2}(x).$$

Удобно ввести также комплексные комбинации j_l и n_l , называемые функциями Ганкеля:

$$\gamma_l^\pm = j_l(x) \pm i n_l(x). \quad (2.31)$$

Асимптотика функций Ганкеля при больших значениях аргумента:

$$\gamma_l^\pm \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \frac{1}{x} e^{\pm i(x - l\pi/2)}.$$

Функции γ_l^+ и γ_l^- отвечают расходящейся и сходящейся волнам соответственно. Более подробно о свойствах j_l и n_l см. [2, 5].

8. Полезные формулы. Примером использования формул (2.23) и (2.26) служит разложение плоской волны в ряд по $Y_L(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_{\Omega_0}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} &= \frac{4\pi}{V_{\Omega_0}} \sum_L i^l j_l(kr) Y_L^*(\mathbf{k}) Y_L(\mathbf{r}) \equiv \\ &\equiv \sum_L h_L(\mathbf{k}, \mathbf{r}) Y_L(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.32)$$

где Ω_0 — нормировочный объем, а

$$h_L(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{4\pi}{V_{\Omega_0}} i^l j_l(kr) Y_L^*(\mathbf{k}). \quad (2.33)$$

Сравнивая (2.32) с (2.26), видим, что коэффициент B_L в (2.26) для плоской волны равен $4\pi i^l Y_L^*(\mathbf{k})$ и никак не может быть опущен.

С помощью (2.32) можно получить формулы для переразложения сферических функций относительно другого начала координат:

$$j_l(x|\mathbf{r}-\mathbf{t}) Y_L(\mathbf{r}-\mathbf{t}) = \sum_{L'} F_{LL'} j_{l'}(x|\mathbf{r}) Y_{L'}(\mathbf{r}), \quad (2.34)$$

$$F_{LL'} = \sum_{L_1} C_{L'L_1}^L j_{l_1}(x|\mathbf{t}) Y_{L_1}^*(\mathbf{t}).$$

Несколько сложнее выводится формула [6, 7]

$$n_l(\kappa | \mathbf{r} - \mathbf{t}) Y_L(\mathbf{r} - \mathbf{t}) = \sum_{L'} K_{LL'} j_{l'}(\kappa r) Y_{L'}(\mathbf{r}), \quad (2.35)$$

$$K_{LL'} = \sum_{L_1} C_{L'L_1}^L n_{l_1}(\kappa t) Y_{L_1}^*(\mathbf{t}).$$

Выражение (2.35) справедливо при $|\mathbf{r}| < |\mathbf{t}|$.

При использовании кубических гармоник из (2.34) и (2.35) легко получить аналогичную формулу для функций γ_i^\pm .

Еще одна полезная формула для $\Phi\Gamma$ (2.12):

$$\frac{1}{4\pi} \frac{e^{i\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = i\kappa \sum_L j_l(\kappa r_{<}) \gamma_l^+(\kappa r_{>}) Y_L^*(\mathbf{r}) Y_L(\mathbf{r}'), \quad (2.36)$$

где $r_{<} = \min(r, r')$, $r_{>} = \max(r, r')$. Такие условия на r и r' обеспечивают конечность $\Phi\Gamma$ при стремлении r и r' к нулю.

Можно разбить $\Phi\Gamma$ на две части — регулярную при $r = r'$ (G_0^{reg}) и сингулярную (G_0^{sing}):

$$G_0^{\text{reg}} = -\frac{1}{4\pi} \frac{\sin(\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = \text{Im } G_0, \quad (2.37)$$

$$G_0^{\text{sing}} = -\frac{1}{4\pi} \frac{\cos(\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = \text{Re } G_0.$$

Функция G_0^{reg} удовлетворяет (2.5), G_0^{sing} удовлетворяет (2.3). Если вместо G_0 в (2.4) ограничиться только G_0^{sing} , то (2.4) будет по-прежнему служить решением (2.2). В этом случае, который называется представлением стоячих волн (заметим, что это не приближение), решение (2.4) будет действительным.

Из (2.32) следует равенство

$$\sum_{i=0}^{\infty} (2l+1) j_l^2(x) = 1. \quad (2.38)$$

Заметим также, что из (2.40) следует свойство полноты базиса сферических гармоник:

$$\sum_{L=0}^{\infty} Y_L^*(\mathbf{r}) Y_L(\mathbf{r}') = \delta\left(\frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|} - \frac{\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}'|}\right). \quad (2.39)$$

9. Проекционные операторы. С понятиями ортогональности функций и полноты базиса тесно связаны проекционные операторы, фигурирующие, например, в теории псевдопотенциала. Для ортонормированного набора функций $|\alpha\rangle$ оператор, «проектирующий» какую-либо функцию $f(\mathbf{r})$ в пространство функций $|\alpha\rangle$,

можно записать как

$$\hat{P} = \sum_{\alpha} \hat{P}_{\alpha}, \quad \hat{P}_{\alpha} = |\alpha\rangle \langle \alpha| \quad (2.40)$$

в том смысле, что

$$\hat{P}|f\rangle = \sum_{\alpha} \hat{P}_{\alpha}|f\rangle = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha|f\rangle.$$

Очевидно, справа записано просто разложение f по базису функций $|\alpha\rangle$, т. е. можно сказать, что проекционный оператор есть просто оператор разложения по базису.

В качестве примера проекционного оператора приведем оператор выделения L -й компоненты в функции $f(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} \hat{P}_L &= |L\rangle \langle L|, \\ \hat{P}_L|f\rangle &= |L\rangle \langle L|f\rangle = Y_L(\mathbf{r}) \int Y_L^*(\mathbf{r}') f(\mathbf{r}') d\Omega_{\mathbf{r}'}. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Применяя (2.41) к плоской волне (2.32), имеем

$$\hat{P}_L|\mathbf{k}\rangle = h_L(\mathbf{k}, r) Y_L(\mathbf{r}).$$

Любой проекционный оператор обладает легко доказываемым свойством идемпотентности: $\hat{P}\hat{P} = \hat{P}$.

§ 2. Рассеяние на изолированном потенциале

1. Фазовые сдвиги, анализ с помощью функции Грина. Рассмотрим¹⁾ с помощью ФГ рассеяние на отдельно взятом сферически-симметричном потенциале $V(r)$. Используем представление стоячих волн (2.37):

$$G_0^{\text{sing}} = \kappa \sum_L j_l(\kappa r_{<}) n_l(\kappa r_{>}) Y_L(\mathbf{r}) Y_L(\mathbf{r}'). \quad (2.42)$$

Подставляя (2.42) в (2.4), используя (2.32) и учитывая, что для свободных электронов $k^2 = \kappa^2 = E$, имеем

$$\begin{aligned} \psi &= A \sum_L h_L(\kappa, r) Y_L(\mathbf{r}) + \\ &+ \kappa \sum_L \int j_l(\kappa r_{<}) n_l(\kappa r_{>}) V(r') \psi(\mathbf{r}') Y_L(\mathbf{r}') d^3r' \cdot Y_L(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Перейдем к сферическим координатам. Используем (2.26). Проведем интегрирование по углам векторов \mathbf{r} и \mathbf{r}' . Выберем B_L

¹⁾ В § 15 точно такой же подход будет применен для решения задачи об энергетическом спектре кристалла: будет получено секулярное уравнение метода ККР (метод Корринги, Копа и Ростокера).

в виде

$$B_L = b_L \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega_0}} i^l Y_L(\kappa).$$

Это позволит устранить зависимость от направления вектора κ в окончательных формулах. В результате имеем

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_l = & \left\{ \frac{A}{b_L} + \kappa \int_0^\infty n_l(\kappa r_1) V(r_1) \mathcal{R}_l(r_1) r_1^2 dr_1 \right\} j_l(\kappa r) + \\ & + \left\{ \kappa \int_0^r j_l(\kappa r_1) V(r_1) \mathcal{R}_l(r_1) r_1^2 dr_1 \right\} n_l(\kappa r). \end{aligned}$$

Не представляет труда получить такое же выражение в представлении бегущих волн: достаточно заменить n_l на $i\gamma_l^\dagger$.

Определим функции:

$$S_l(r) = -\kappa \int_0^r j_l(\kappa r_1) V(r_1) \mathcal{R}_l(E, r_1) r_1^2 dr_1, \quad (2.43)$$

$$C_l(r) = \frac{A}{b_L} + \kappa \int_r^\infty n_l(\kappa r_1) V(r_1) \mathcal{R}_l(E, r_1) r_1^2 dr_1. \quad (2.44)$$

Заметим, что $S_l(0) = 0$, $C_l(\infty) = A/b_L$. С помощью (2.43), (2.44) получаем

$$\mathcal{R}_l(r) = C_l(r) j_l(\kappa r) - S_l(r) n_l(\kappa r). \quad (2.45)$$

Наличие потенциала привело к смешиванию регулярного и нерегулярного решений однородного уравнения.

При $r \rightarrow 0$

$$C_l(r \rightarrow 0) = \text{const}_l^0, \quad (2.46)$$

$$\mathcal{R}_l(r \rightarrow 0) = \text{const}_l^0 \cdot j_l(\kappa r). \quad (2.47)$$

При $r \rightarrow \infty$ (для достаточно быстро спадающего потенциала, например, равного нулю при $r > R$) функции C_l и S_l не зависят от r . Введем

$$\text{const}_l^\infty = \sqrt{C_l^2 + S_l^2}.$$

Определим угол $\eta_l(E)$:

$$\eta_l(E) = \text{arctg} [S_l(r \rightarrow \infty)/C_l(r \rightarrow \infty)]. \quad (2.48)$$

Выражение (2.48) эквивалентно записи

$$S_l(r \rightarrow \infty) = \text{const}_l^\infty \cdot \sin \eta_l, \quad (2.49)$$

$$C_l(r \rightarrow \infty) = \text{const}_l^\infty \cdot \cos \eta_l, \quad (2.50)$$

$$\mathcal{R}_l(E, r \rightarrow \infty) = \text{const}_l^\infty (\cos \eta_l \cdot j_l(\kappa r) - \sin \eta_l \cdot n_l(\kappa r)). \quad (2.51)$$

Угол η_l называется фазой рассеяния или фазовым сдвигом. Такое название возникло потому, что при $r \rightarrow \infty$, используя (2.29), можно получить

$$\mathcal{R}_l(r \rightarrow \infty) = \text{const}_l^\infty \frac{\sin(\kappa r - l\pi/2 + \eta_l)}{\kappa r}. \quad (2.52)$$

Решение (2.52) как бы сдвинуто относительно $j_l(\kappa r)$ (2.29) на угол η_l . На самом деле эта интерпретация не точна: сдвиг \mathcal{R}_l по фазе относительно j_l предполагает, что фаза входит и в знаменатель (2.52).

Для определения фазового сдвига имеем

$$\text{tg } \eta_l(E) = \frac{S_l(E, r = \infty)}{\text{const}_l^0 - \kappa \int_0^\infty n_l(\kappa r) V(r) \mathcal{R}_l(r) r^2 dr} = \frac{b_L}{A} S_l(E, r = \infty). \quad (2.53)$$

Отметим также полезное соотношение

$$\text{const}_l^\infty \cdot \cos \eta_l = A/b_L. \quad (2.54)$$

2. Возможные нормировки волновой функции. В руководствах по теории рассеяния часто говорится, что в теории рассеяния нормировка произвольна: важны только относительные величины, например, коэффициенты отражения и пропускания. Это, конечно, справедливо. Но от выбора нормировки зависит конкретный вид интересующей нас волновой функции. В зависимости от нормировки меняется и способ выражения фазового сдвига через \mathcal{R}_l , как мы увидим, рассмотрев некоторые возможные нормировки.

А) Нормировка такая же, как в плоской волне:

$$b_L = A. \quad (2.55)$$

Тогда из (2.53)

$$\text{tg } \eta_l = -\kappa \int_0^\infty j_l(\kappa r) V(r) \mathcal{R}_l(r) r^2 dr, \quad (2.56)$$

$$\mathcal{R}_l(r) = j_l(\kappa r) - \text{tg } \eta_l(E) n_l(\kappa r). \quad (2.57)$$

Б) Нормировка в начале координат:

$$\text{const}_l^0 = 1, \quad (2.58)$$

$$\text{tg } \eta_l = -\kappa \int_0^\infty j_l V \mathcal{R}_l r^2 dr \left/ \left(1 - \kappa \int_0^\infty n_l V \mathcal{R}_l r^2 dr \right) \right. \quad (2.59)$$

Радиальная функция \mathcal{R}_l дается выражением (2.51), фазы для которого определены соотношением (2.59). Заметим, что именно

такая нормировка принята в книгах по теории метода фазовых функций [8, 9] (см. § 3). Выражение (2.59) совпадает, например, с выражением (6.18) в работе [9], за тем исключением, что в [9] вместо \mathcal{R}_l используется $u_l = \mathcal{R}_l/r$.

В) Нормировка в бесконечности:

$$\text{const}_l^\infty = 1, \quad (2.60)$$

$$\sin \eta_l = -\kappa \int_0^\infty j_l V \mathcal{R}_l r^2 dr, \quad (2.61)$$

$$\mathcal{R}_l = \cos \eta_l \cdot j_l(\kappa r) - \sin \eta_l \cdot n_l(\kappa r). \quad (2.62)$$

Такая нормировка используется в тех случаях, когда нужно исследовать поведение электронов вдали от начала координат, в которое помещен потенциал ¹⁾, например, при рассмотрении примесных атомов [10].

Г) Нормировка с учетом рассеяния:

$$b_L = -\frac{\kappa A}{S_l(r=\infty)} \int_0^\infty n_l(\kappa r) V(r) R_l(r) r^2 dr. \quad (2.63)$$

Тогда

$$\text{tg } \eta_l = -\kappa \int_0^\infty n_l(\kappa r) V(r) R_l(r) r^2 dr,$$

и окончательно:

$$\text{const}_l^0 = \frac{A}{b_L} - \text{tg } \eta_l, \quad \text{const}_l^0 = \text{const}_l^\infty \cdot \cos \eta_l - \text{tg } \eta_l, \quad (2.64)$$

$$\mathcal{R}_l = (\text{const}_l^0 + \text{tg } \eta_l) (j_l(\kappa r) - \text{tg } \eta_l \cdot n_l(\kappa r)).$$

Зная амплитуду функции при $r \rightarrow 0$ и при $r \rightarrow \infty$, можно определить фазу рассеяния. Или же наоборот: зная амплитуду и фазу функции вдали от атома, можно определить поведение функции в начале координат, не интересуясь поведением функции на промежуточных расстояниях. В этом факте особенно наглядно проявляется принцип, на котором, собственно говоря, основана вся теория псевдопотенциала: «память» о взаимодействии заключена в сдвиге фазы, который определен с точностью до $n\pi$, где n — целое число. Заметим, что для асимптотики (2.52) важна фаза с точностью до $2n\pi$, и формула (2.64) определяет фазу именно с такой точностью.

¹⁾ Эту фразу следует понимать в том смысле, что в начало координат помещен силовой центр, в результате взаимодействия с которым электрон обладает потенциальной энергией $V(r)$.

3. Логарифмические производные радиальных функций. Итак, вдали от потенциала (для потенциала с ограниченным радиусом действия R , при $r > R$) волновая функция \mathcal{R}_l имеет вид (2.51). Выведенные выше выражения для η_l являются интегральными, по ним сложно рассчитывать η_l . Для вычисления фазовых сдвигов существует множество способов, например, вариационные [11—13] и другие [14—18]. Наиболее распространен следующий подход.

Уравнение (2.25) допускает численное решение при любых значениях E , если не поставлены граничные условия. Поэтому можно проинтегрировать ¹⁾ (2.25) вплоть до некоторого r_0 , например, до радиуса действия потенциала R , а затем потребовать гладкого перехода \mathcal{R}_l в его форму (2.51):

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \mathcal{R}_l(r = R - \delta) = \text{const}_l^\infty (\cos \eta_l \cdot j_l(\kappa R) - \sin \eta_l \cdot n_l(\kappa R)),$$

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \mathcal{R}_l'(r = R - \delta) = \text{const}_l^\infty (\cos \eta_l \cdot j_l'(\kappa R) - \sin \eta_l \cdot n_l'(\kappa R)). \quad (2.65)$$

Вводя логарифмическую производную радиальной волновой функции,

$$\lambda_l(E) = \left[\frac{1}{\mathcal{R}_l(E)} \frac{d}{dr} \mathcal{R}_l(E) \right]_{r=R}, \quad (2.66)$$

получаем выражение для фазового сдвига

$$\text{tg } \eta_l(E) = \frac{j_l'(\kappa R) - j_l(\kappa R) \cdot \lambda_l(E)}{n_l'(\kappa R) - n_l(\kappa R) \cdot \lambda_l(E)}, \quad (2.67)$$

где штрих у функций Бесселя и Неймана означает дифференцирование по координате r .

Рассмотрим зависимость функции λ_l от энергии E . Функция $\lambda_l(E)$ имеет нули при энергиях E_l^0 и сингулярности при энергиях ε_l , определяемых из условий ²⁾:

$$\frac{d}{dr} \mathcal{R}_l(r, E_l^0) \Big|_{r=R} = 0, \quad (2.68)$$

$$\mathcal{R}_l(r, \varepsilon_l) \Big|_{r=R} = 0. \quad (2.69)$$

Выясним, убывает или возрастает λ_l с ростом E . Для этого запишем уравнение (2.25) для энергии E_1 , умножим его на $\mathcal{R}_l(E_2)r^2$ и проинтегрируем по r от 0 до R . Затем запишем (2.25) для энергии E_2 , умножим на $\mathcal{R}_l(E_1)r^2$, проинтегрируем по r и вы-

¹⁾ Любое дифференциальное уравнение можно численно проинтегрировать, не задавая граничных условий. Но при этом, конечно, должны быть заданы начальные условия.

²⁾ Заметим, что эти условия аналогичны выражениям для связывающей и антисвязывающей функций в двухатомной молекуле (ср. с гл. 4 в [19]).

чем второй интеграл из первого:

$$\begin{aligned} [r^2(\mathcal{R}_l(E_2)\mathcal{R}'_l(E_1) - \mathcal{R}_l(E_1)\mathcal{R}'_l(E_2))]_0^R = \\ = (E_1 - E_2) \int_0^R \mathcal{R}_l(E_1)\mathcal{R}_l(E_2)r^2 dr, \end{aligned}$$

где использовано (2.14). Устремим E_2 к E_1 :

$$E_1 - E_2 = 2\kappa \delta\kappa, \quad \mathcal{R}_l(E_2) = \mathcal{R}_l(E_1) + (\partial\mathcal{R}_l/\partial\kappa)\delta\kappa,$$

$$\left[-r^2 \mathcal{R}_l^2 \frac{d}{dE} \lambda_l(r, E) \right]_0^R = \int_0^R \mathcal{R}_l^2(r, E) r^2 dr.$$

При $r \rightarrow 0$ в соответствии с (2.47), (2.28) $\mathcal{R}_l \sim r^l$; следовательно,

$$\lambda_l(r \rightarrow 0) \sim lr^{-1}, \quad (2.70)$$

и мы получаем

$$\frac{d}{dE} \lambda_l(R, E) = -\frac{1}{R^2 \mathcal{R}_l^2(R, E)} \int_0^R \mathcal{R}_l^2(r, E) r^2 dr. \quad (2.71)$$

Поскольку правая часть (2.71) отрицательна, то $\lambda_l(E)$ монотонно убывает с ростом E , проходит при ϵ_l через $-\infty$ в $+\infty$ и снова убывает (рис. 1.2).

4. Энергетическая зависимость функций $\text{tg} \eta_l(E)$. Функция λ_l пробегает по всему диапазону значений, поэтому следует ожидать, что числитель и знаменатель в (2.67) будут при некоторых энергиях обращаться в нуль, т. е. $\text{tg} \eta_l(E)$ будет, как и $\lambda_l(E)$, иметь нули и сингулярности, связанные с нулями и сингулярностями $\lambda_l(E)$.

Энергия сингулярности $\text{tg} \eta_l(E)$ (или как ее обычно называют — энергия резонанса) может быть найдена из решения нелинейного уравнения:

$$\lambda_l(E) = n_l^{-1}(\kappa R) \frac{d}{dr} n_l(\kappa R). \quad (2.72)$$

Рис. 1.2. Схематическое изображение энергетической зависимости логарифмической производной λ_l . Реальные зависимости представлены на рис. 1.24.

Иными словами, когда λ_l гладко сшивается с нерегулярным решением однородного уравнения n_l , в рассеянии возникает резонанс.

Введем в рассмотрение потенциал абсолютно твердой сферы; это — такой потенциал, который равен $+\infty$ при $r \leq R$ (где R —

радиус сферы) и нулю при $r > R$. Можно сказать, что потенциал абсолютно твердой сферы относится к классу МТ-потенциалов. Для такого потенциала при $r \leq R$ решение уравнения (2.25) равно нулю для любой энергии: $\mathcal{R}_l(E, r) = 0$, а это значит, что вне зависимости от энергии логарифмическая производная $\lambda_l(E, r)$ обращается в бесконечность. Поэтому из (2.67) получаем выражение для фазы рассеяния β_l на абсолютно твердой сфере:

$$\operatorname{tg} \beta_l(E) = j_l(\kappa R) / n_l(\kappa R). \quad (2.73)$$

С другой стороны, если при рассеянии на произвольном потенциале для некоторой энергии $E = \varepsilon_l$ выполняется равенство (2.69), то это означает возникновение сингулярности в $\lambda_l(E = \varepsilon_l)$ по формуле (2.66). В свою очередь, это значит, что при $E = \varepsilon_l$ рассеяние на потенциале происходит, как на абсолютно твердой сфере, что можно записать в виде

$$\eta_l(\varepsilon_l) = \beta_l(\varepsilon_l). \quad (2.74)$$

Таким образом, при энергии $E = \varepsilon_l$ истинный потенциал может быть заменен бесконечно большим потенциалом отталкивания; это опять наводит на мысль о том, что для правильного описания рассеяния можно заменить настоящий потенциал $V(r)$ некоторым другим, воспроизводящим ту же самую картину рассеяния.

Итак, мы обсудили поведение $\operatorname{tg} \eta_l$ вблизи $E = \varepsilon_l$. Каков ход этой функции при малых энергиях? Для ответа на этот вопрос рассмотрим рассеяние на прямоугольной яме с глубиной V_0 и радиусом R . Обозначим: $\kappa_0 = \sqrt{E + V_0}$. Решением (2.25) будут являться сферические функции Бесселя $j_l(\kappa_0 R)$, и мы получим

$$\operatorname{tg} \eta_l(E) = \frac{j_l'(\kappa R) - j_l(\kappa R) j_l'(\kappa_0 R) / j_l(\kappa_0 R)}{n_l'(\kappa R) - n_l(\kappa R) j_l'(\kappa_0 R) / j_l(\kappa_0 R)}. \quad (2.75)$$

Для анализа поведения $\operatorname{tg} \eta_l$ при малых энергиях воспользуемся асимптотиками (2.28). Видно, что в обоих рассмотренных выше случаях (2.73) и (2.75) низкоэнергетическое поведение $\operatorname{tg} \eta_l$ одинаково; оно сохраняется для всех видов потенциала с ограниченным радиусом действия:

$$\operatorname{tg} \eta_l(E) \xrightarrow{E \rightarrow 0} \sim E^{l + \frac{1}{2}}. \quad (2.76)$$

Проанализируем теперь поведение $\operatorname{tg} \eta_l$ вблизи резонанса. Появление условий «связывания и антисвязывания» (2.68) и (2.69) заманчиво трактовать как результат взаимодействия некоторого уровня (с энергией, например, E_l^{res}) с каким-то возмущением. В качестве возмущения можно взять изменение гранич-

ных условий: дискретный ранее уровень «внезапно» оказался выше начала отсчета энергии и стал квазидискретным. Электроны могут теперь покидать этот уровень и распространяться по всему пространству, т. е. время жизни электрона на этом уровне будет конечным, а не бесконечным, как для дискретного. Все рассмотрение мы ведем в так называемом представлении Шредингера [20, 21], в котором волновая функция зависит от времени по гармоническому закону:

$$\psi(t) = \psi(t=0)e^{Ei/\hbar}.$$

Для описания распада этого состояния со временем надо считать, что энергия квазидискретного уровня комплексна (и тем он отличается от дискретного):

$$E_l^{\text{res}} = E_l + i\Delta_l. \quad (2.77)$$

Величина Δ_l определяет время жизни электрона τ_l на квазидискретном уровне; ее называют также шириной уровня:

$$\tau_l \cdot \Delta_l \sim 1.$$

Обычно вместо ширины Δ_l используют полуширину $\Gamma_l = \Delta_l/2$. Предположение о существовании квазидискретного уровня с энергией E_l и полушириной Γ_l приводит [22] к выражению:

$$\text{tg } \eta_l = \frac{\text{tg } \eta_l^0 + \Gamma_l / (E_l - E)}{1 - \text{tg } \eta_l^0 \cdot \Gamma_l / (E_l - E)}, \quad (2.78)$$

из которого следует соотношение для фаз ([22, уравнение (134.40)])

$$\eta_l = \eta_l^0 + \arctg \frac{\Gamma_l}{E_l - E}, \quad (2.79)$$

где $\eta_l^0(E)$ — фаза рассеяния при энергиях, далеких от E_l . Выражение (2.78) можно формально переписать в виде

$$\text{tg } \eta_l = \text{tg } \eta_l^0 + \frac{\Gamma_l'}{E_l' - E}, \quad (2.80)$$

где

$$\begin{aligned} \Gamma_l' &= \Gamma_l (1 + \text{tg}^2 \eta_l^0), \\ E_l' &= E_l - \Gamma_l \text{tg } \eta_l^0. \end{aligned} \quad (2.81)$$

Таким образом, мы можем оценить зависимость $E_l'(E)$, учтя, конечно, что при малых энергиях для выполнения (2.76) следует полагать:

$$\Gamma_l = \Gamma_l(E) \sim E^{l+\frac{1}{2}}. \quad (2.82)$$

Из (2.80) следует, что нельзя отождествлять энергию сингулярности $\text{tg } \eta_l$ с энергией резонансного уровня. Наличие фазы потенциального рассеяния η_l^0 (такой термин вводится, чтобы отличать от резонансного) перенормирует энергию резонанса наподобие того, как трение сказывается в теории механического резонанса. Это значит, что E_l' может быть сдвинуто относительно E_l на величину $\Gamma_l \text{tg } \eta_l^0$, которая составляет (0,1—0,3) Ry. В теории переходных металлов (см. рис. 2.4, 2.5 и §§ 3, 15) энергетические зоны d -электронов возникают из квазидискретных уровней. При этом считается, что средняя энергия этих зон совпадает с энергией квазидискретного уровня. На самом деле она должна совпадать с E_l' , как мы и увидим в § 15.

Можно рассматривать (2.81) как первый порядок теории возмущений в модели ЛКАО. Действительно, в роли возмущения выступает отличие Γ_l от нуля, а само возмущение возникло как следствие изменения граничных условий. Уровень сдвинулся на величину «возмущающего» потенциала.

5. Связь между энергиями сингулярностей $\text{tg } \eta_l(E)$ и $\lambda_l(E)$. Установим связь между энергиями сингулярностей $\text{tg } \eta_l(E)$ и $\lambda_l(E)$. Запишем энергию как функцию фазового сдвига. Из (2.79) имеем

$$E = E_l + \Gamma_l \text{ctg}(\eta_l^0 - \eta_l).$$

Сингулярность λ_l означает, что выполняется (2.74). Это значит, что когда $E = \varepsilon_l$, фаза η_l равна β_l . Мы получаем искомое соотношение:

$$\varepsilon_l = E_l + \Gamma_l \text{ctg}(\eta_l^0 - \beta_l), \quad (2.83)$$

где все величины взяты при энергии ε_l . Чем ближе потенциальное рассеяние к рассеянию на твердой сфере, тем дальше значение ε_l отстоит от E_l . Это значит, что в рассматриваемом энергетическом диапазоне одна из этих сингулярностей может не наблюдаться, тогда как другая будет присутствовать. Заметим, что рассеяние на абсолютно твердой сфере — это не обязательно сильное рассеяние: фаза β_l будет мала, когда j_l близко к нулю. Для d -электронов асимптотика (2.29) справедлива при $\kappa R > 3$, нули функции j_2 определяются из условия $\kappa R - \pi = n\pi$, следовательно, асимптотикой (2.29) можно пользоваться уже при определении положения первого нуля. Величина R в зонных расчетах обычно несколько меньше 3, т. е. d -рассеяние на абсолютно твердой сфере будет мало вблизи энергий порядка 1 Ry, которые, как правило, представляют собой верхнюю границу рассматриваемого в зонных расчетах интервала.

6. Теорема Левинсона. Развитый выше формальный аппарат пригоден и для $E < 0$. Действительно, уравнение (2.25) интегри-

руемо при любых E , в том числе и при $E = -\kappa^2$, и все отличие от случая $E = +\kappa^2$ заключается в том, какие граничные условия при $r = \infty$ наложены на функцию \mathcal{R}_l .

Решение уравнения (2.25) при отрицательных энергиях по-прежнему должно представлять собой суперпозицию регулярного и нерегулярного решений j_l и n_l (от мнимого аргумента $i\kappa R$). Граничное условие, отвечающее связанному состоянию, есть требование конечности нормировочного интеграла. Это значит, что при $r \rightarrow \infty$ значение \mathcal{R}_l должно стремиться к нулю быстрее, чем r^{-3} . Единственной комбинацией j_l и n_l , удовлетворяющей этому условию, является функция γ_l^+ , описывающая расходящуюся волну (см. (2.31)). Следовательно, сравнивая (2.31) и (2.57), мы получаем условие существования связанного состояния:

$$\operatorname{tg} \eta_l = -i. \quad (2.84)$$

Введем функцию $\varphi_l = i\kappa f_l$, где

$$f_l = \frac{1/\kappa}{\operatorname{ctg} \eta_l - i} \equiv \frac{1}{\kappa} e^{i\eta_l} \sin \eta_l \equiv \frac{1}{2\kappa i} (e^{2i\eta_l} - 1). \quad (2.85)$$

Заметим, что f_l называется парциальной амплитудой рассеяния, ее элементы на векторах $|\mathbf{k}\rangle$ и $|\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle$ формируют t -матрицу. В плоскости комплексного переменного амплитуда рассеяния имеет полюсы при энергиях связанных состояний.

Составим функцию

$$\tilde{f}_l = \frac{d}{d\kappa} \ln |2\varphi_l + 1|.$$

Проинтегрируем \tilde{f}_l по всему интервалу $0 \leq \kappa \leq +\infty$. Как обычно, контур интегрирования должен охватывать все полюса функции, которые совпадают с полюсами f_l . Интеграл равен числу сингулярностей подынтегральной функции (т. е. числу связанных состояний N_l), взятому со знаком минус, и умноженному на $2\pi i$ (см. [23]). С другой стороны, из определения \tilde{f}_l и из (2.85) ясно, что этот интеграл равен разности $2i[\eta_l(0) - \eta_l(\infty)]$. В результате мы пришли к так называемой теореме Левинсона [24]:

$$\eta_l(0) - \eta_l(\infty) = \pi N_l. \quad (2.86)$$

Наше построение не является вполне строгим; тем не менее теорема Левинсона может быть хорошо обоснована [25—27].

Фазы, входящие в (2.86), — это обычные фазы для положительных ($E = +\kappa^2$) энергий¹⁾.

¹⁾ Мы рассматривали одиночный локальный потенциал, обладающий связанными состояниями только при $E < 0$. Теорема Левинсона для нелокальных потенциалов, могущих иметь связанные состояния при положительных энергиях, пока не установлена. Недавние попытки [28, 29] рассматривать N_l в формуле (2.86) как полное число связанных состояний (при $E < 0$ и $E > 0$) оказались некорректными [30]; имеется ряд других [31, 32].

Из этого рассмотрения следуют два вывода. Во-первых, теория рассеяния способна давать энергии связанных состояний. Во-вторых, теорема Левинсона показывает, что существует связь между числом уровней при $E < 0$ и поведением фазы при $E > 0$! Этот удивительный факт позволит нам ввести псевдопотенциалы.

Обычно фазовый сдвиг доопределяют условием $\eta_l(\infty) = 0$, поскольку ясно, что при больших энергиях величина $V(r)$ пренебрежимо мала по сравнению с E , и уравнение (2.25) сводится к однородному. В этом случае теорема Левинсона гласит:

$$\eta_l(0) = \pi N_l. \quad (2.87)$$

Единственное исключение из (2.87) — случай $l = 0$, если $E_l = 0$; тогда $\eta_l(0) = \pi(N_l + 1/2)$.

7. Истинный и ложный квазистационарный уровни. Переход от квазидискретного (резонансного) уровня к дискретному происходит при увеличении силы притягивающего потенциала: уровень E_l понижается, величина Γ_l уменьшается, т. е. энергия E_l^{res} выходит на действительную ось. При $E_l = 0$ ширина резонанса тоже равна нулю, и в потенциале возникает связанное состояние, что сказывается на фазе (рис. 1.3, г).

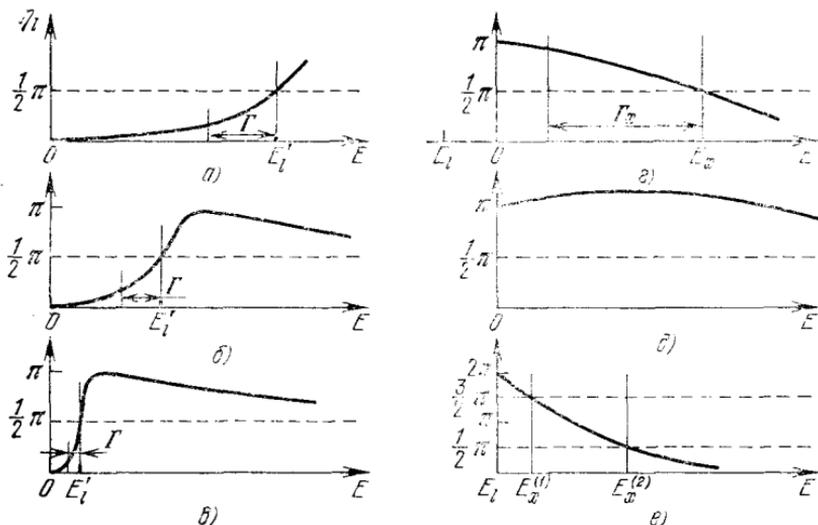


Рис. 1.3. Зависимость фазового сдвига η_l от энергии E для потенциалов разной силы. При переходе от рисунка а к е глубина потенциала возрастает.

На рис. 1.3, б, в видно, что фаза может проходить через $\pi/2$ как возрастая, так и убывая (при энергии E_x). Но с дальнейшим усилением потенциала низкоэнергетическая часть кривой $\eta_l(E)$ начнет как бы «вспухать», энергия E_x будет отодвигаться в сто-

рону больших энергий (см. рис. 1.3, z, δ). Затем повторится прежняя картина поведения фазы, но уже сдвинутая вверх на π . Таким образом, энергия E_x никогда не попадет в область связанных состояний. Это иллюстрирует рис. 1.3, e , где показано связанное состояние с нулевой энергией: для того чтобы E_x попало хотя бы в нуль, фазовые сдвиги должны обращаться в нуль уже при $E = 0$. Интуитивно ясно, что это невозможно, и действительно, существует ограничение снизу на величину производной $d\eta_l/dE$ [33, 25]:

$$-xR \leq \tau_l \equiv 2d\eta_l(E)/dE \leq +\infty. \quad (2.88)$$

Величина τ_l называется временем задержки электрона при рассеянии. Отрицательные времена задержки показывают, что электрон распространяется как бы с опережением свободного, а не с запаздыванием, как было раньше (это можно увидеть из (2.52)). Ограничение снизу в (2.88) обусловлено причинностью [25].

Таким образом, резонанс в поведении $\text{tg } \eta_l$ при E_x не связан с наличием квазидискретного уровня.

Различить резонансы при E_l и E_x можно по их ширине. Минимальная ширина резонанса $\Gamma_{l,x}^{\min}$ порядка $1/\tau_l^x$. Из (2.88) следует, что $\Gamma_{l,x}^{\min} \approx (R\sqrt{E_x})^{-1}$, и если ширина резонанса в $\text{tg } \eta_l$ меньше $\Gamma_{l,x}^{\min}$, то можно с уверенностью сказать, что это резонанс на квазидискретном уровне. Такой прием полезен при интерпретации эксперимента в атомной физике или при предварительном анализе зонной структуры твердых тел. Например, на рис. 1.4 приведены фазовые сдвиги Al (в радианах), полученные [34] для кристаллического Al, причем из s -сдвига вычтено 2π , из p -сдвига вычтено π . Следует обратить внимание на то, что хотя в атоме Al нет p - и d -электронов, тем не менее фазовые сдвиги для p - и d -рассеяния существуют.

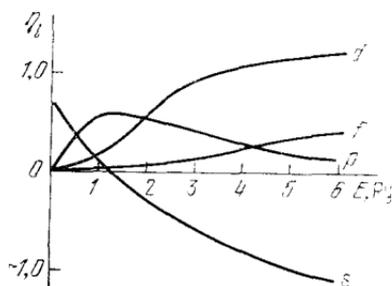


Рис. 1.4. Фазовые сдвиги для Al [34]; использован кристаллический потенциал.

Ясно видно отличие фазовых сдвигов для s - и d -электронов. Можно сразу сказать, что d -электроны

должны испытывать рассеяние на квазидискретном уровне, т. е. для описания d -зоны будет хорошо пригодна модель ЛКАО. В то же время ясно, что хотя s -фаза будет проходить через $\pi/2$, это — резонанс x -типа, т. е. для описания s -зоны модель ЛКАО не пригодна (нет исходного уровня), и нужна модель ПСЭ. Расчет положения энергии Ферми для Al по (1.32) показывает, что

$E_F^0 < E_{l=2}$, т. е. в кристаллическом Al будут важны только эффекты s - и p -рассеяния; зонная структура Al может быть рассчитана в модели ПСЭ, что подтверждается на практике.

Обратим внимание, что при малых энергиях фазовые сдвиги подчиняются правилу:

$$\eta_0 > \eta_1 > \eta_2 > \eta_3, \quad (2.89)$$

которое является следствием асимптотики (2.76). Физические причины этого заключены в том, что центробежный потенциал $U_l = l(l+1)r^{-2}$ в (2.25) является отталкивательным; он препятствует приближению электрона к началу координат. Чем больше l , тем больше недоступная область, тем меньше влияние потенциала на движение электрона и тем меньше фазовый сдвиг. С ростом энергии электрона размеры недоступной области уменьшаются.

Появление центробежного потенциала — чисто классический результат, приводящий к следующему интересному квантовомеханическому следствию. При $r \rightarrow 0$ суммарный потенциал $U_{эфф} = V(r) + U_l(r) \sim +r^{-2}$; при $r \rightarrow \infty$ $U_{эфф} \sim -r^{-1}$. Очевидно, $U_{эфф}$ имеет минимум (рис. 1.5, а). Если же $V(r)$ спадает при $r \rightarrow \infty$ быстрее, чем r^{-2} , то асимптотика $U_{эфф} \sim +r^{-2}$, и, значит, результирующая функция $U_{эфф}(r)$ должна, кроме минимума, иметь и максимум (рис. 1.5, б). Квазидискретный уровень, введенный выше, можно интерпретировать как резонансные состояния в таком потенциале (рис. 1.5, в).

На рис. 1.6 показано действительное соотношение между характерными вкладами в кристаллический потенциал на примере Pt (расчет [35]). От-

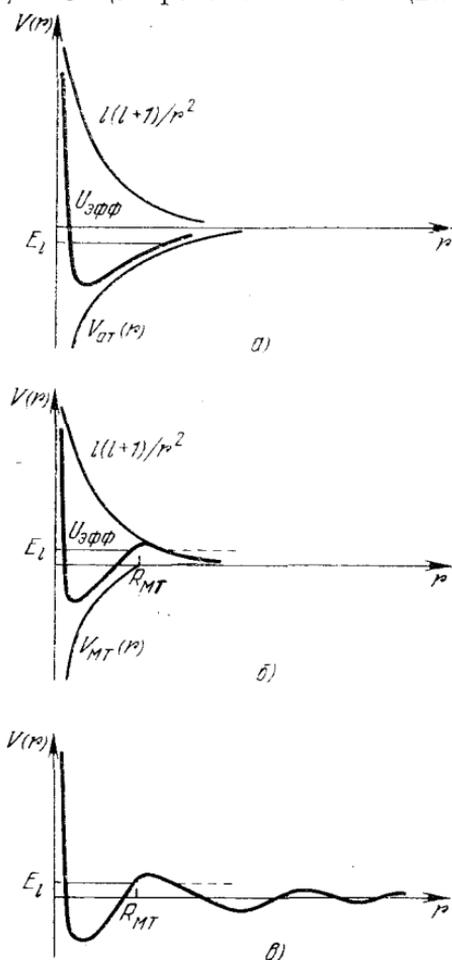


Рис. 1.5. Схема образования квазисвязанного состояния: а) минимум в потенциале изолированного атома; б) минимум для потенциала с ограниченным радиусом действия; в) возникновение фриделевских осцилляций на «хвосте» МТ-потенциала.

мечены радиус сферы¹⁾, вписанной в ячейку Вигнера — Зейтца (МТ-радиус), и радиус сферы Вигнера — Зейтца; для сравнения показан атомный потенциал. Заштрихованная область показывает примерное расположение уровней d -зоны.

8. Правило сумм Фриделя. Итак, мы установили, что в зависимости от энергии рассеивающегося электрона потенциал может

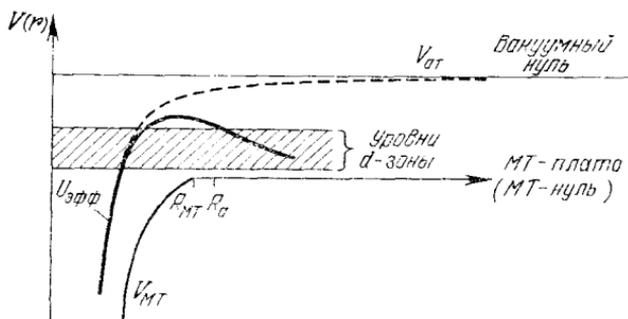


Рис. 1.6. Действительное соотношение между характерными вкладами в кристаллический потенциал на примере Pt [35].

действовать как притягивающий или как отталкивающий центр. Представляется естественным взять в качестве интегрального критерия для его характеристики полное число электронов, рассеявшихся на этом потенциале, и вычесть из него число электронов, имевшихся в отсутствие рассеивателя. Для этого мы используем (2.71). Действительно, (2.71) позволяет вычислить число электронов с энергией E , сосредоточенных внутри некоторой сферы радиуса R . Если взять R достаточно большим, то можно использовать асимптотику (2.52) с нормировкой (2.59):

$$\begin{aligned} \frac{4\pi}{\Omega_0} \int_0^R R_l^2(r, E) r^2 dr = \\ = \frac{4\pi}{\Omega_0} (\text{const}_l^\infty)^2 \frac{1}{2E} \left[R + \frac{d\eta_l}{d\kappa} - \frac{1}{2\kappa} \sin \left(2 \left(\kappa R - \frac{l\pi}{2} + \eta_l \right) \right) \right]. \end{aligned}$$

Положив $\eta_l = 0$, получаем число свободных электронов, сосредоточенных ранее внутри этой сферы. Вычтем одно из другого:

$$\Delta\rho_l(E) = \frac{2\pi}{\kappa} \left[\tau_l(E) - \frac{\sin \eta_l}{E} \cos(2\kappa R - l\pi + \eta_l(E)) \right].$$

¹⁾ Такую сферу называют «muffin-tin» (МТ)-сферой. Перевод этого термина: формочка для выпечки сдобы. Обычно говорят: МТ-сфера, МТ-радиус и т. д.

Это — изменение числа электронов, находившихся в состоянии с энергией E . Чтобы вычислить полное число электронов, рассеявшихся на потенциале, надо умножить $\Delta\rho_l(E)$ на плотность состояний, какой она была до рассеяния, просуммировать по всем l и проинтегрировать результат по всем энергиям от 0 до E_F^0 . Имеем с учетом спина:

$$\Delta Z = 2 \frac{\Omega_0}{4\pi^2} \int_0^{E_F^0} V \bar{E} \sum_l (2l+1) \Delta\rho_l(E) dE = [\mathcal{F}(E_F^0) - \mathcal{F}(0)] - \frac{1}{\pi} \int_0^{E_F^0} \sum_l (2l+1) \frac{\sin \eta_l}{E} \cos(2\kappa R - l\pi + \eta_l) dE, \quad (2.90)$$

где введена так называемая Фриделевская сумма:

$$\mathcal{F}(E) = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \eta_l(E). \quad (2.91)$$

Интеграл в (2.90) взять аналитически нельзя, если не задать зависимость $\eta_l(E)$, но можно оценить его поведение при больших значениях R : он пропорционален $1/R$. Это легко проверить для случая малых фазовых сдвигов.

Если в потенциале нет связанных состояний, то по теореме Левинсона $\mathcal{F}(0) = 0$. Если же связанные состояния есть, то возникает вопрос о выборе начала отсчета энергии. Если нас эти связанные состояния не интересуют, то нуль отсчета надо выбрать так, чтобы связанные состояния находились ниже рассматриваемого диапазона энергий. Тогда мы сможем воспользоваться неоднозначностью задания фазовых сдвигов и вычесть из них слагаемые πN_l . Это будет как бы означать, что мы перешли к иному, чем исходный, потенциалу, уже не имеющему связанных состояний (псевдопотенциалу). Тогда по теореме Левинсона $\mathcal{F}(0)$ опять обратится в нуль. Итак,

$$\Delta Z = \mathcal{F}(E_F^0). \quad (2.92)$$

Обычно (2.92) применяют при рассмотрении примесных атомов в кристаллах. В этом случае ΔZ должно по определению равняться разности в числе валентных электронов атомов матрицы и примеси, E_F^0 в (2.92) равняется энергии Ферми матрицы, выражение (2.92) тогда является некоторым условием, накладываемым на фазовые сдвиги примесного атома. Оно называется правилом сумм Фриделя. Если использовать правило сумм Фриделя в виде (2.90) и быть уверенным, что фазовые сдвиги определены правильно, то из (2.90) можно найти величину R , которая будет играть роль эффективного радиуса примеси — макси-

мального расстояния, на которое действует потенциал примеси. С помощью эффективного радиуса можно найти предельную концентрацию примесных атомов в матрице, начиная с которой примеси уже будут взаимодействовать между собой, и начнется образование примесных зон, т. е. сплав уже нельзя будет считать разбавленным твердым раствором.

Существует некоторое количество работ, в которых примесный атом моделировался прямоугольной ямой, глубину которой выбирали так, чтобы удовлетворить правилу сумм Фриделя (2.92). Полученные таким образом фазовые сдвиги использовали для расчета остаточного сопротивления, обусловленного примесями. Было найдено [36—39] качественное согласие с экспериментом. Правило сумм Фриделя даже без учета интеграла в (2.90) оказывается довольно надежным орудием расчета.

Возникает закономерный вопрос: чему равна фриделевская сумма в случае чистого кристалла? С одной стороны — это разность валентностей матрицы и «примеси», т. е. — нуль. С другой стороны — это число электронов, которые в модели ПСЭ были сняты с атома при образовании иона и должны быть ему возвращены, когда ион появляется в кристалле, т. е. фриделевская сумма должна равняться отнюдь не нулю, а валентности атома Z . При таком подходе правило сумм Фриделя для примеси (2.92) тоже выполняется. Налицо — некоторый парадокс, решение которого мы отложим до § 10.

Интеграл в (2.90) является знакопеременной функцией от R , т. е. ΔZ осциллирует с изменением R . Чтобы понять происхождение этого эффекта, рассмотрим изменение l -й компоненты плотности электронов с расстоянием от центра. Начнем со случая свободных электронов.

Число электронов с данным l на большом расстоянии от начала координат можно записать в виде

$$\begin{aligned} \rho_{\text{своб}}^l(r) &\sim \int_0^{E_F^0} \sqrt{E} j_l^2(\kappa r) dE = \\ &= \frac{1}{r^3} \left(r \sqrt{E_F^0} - \frac{1}{2} \sin(2r \sqrt{E_F^0} - \delta_l) - \frac{1}{2} \sin \delta_l \right), \end{aligned} \quad (2.93)$$

где введена фаза $\delta_l = 1/2 l \pi$. Кроме основного члена, пропорционального r^{-2} , имеется осциллирующая добавка, спадающая, как r^{-3} .

Если же в начале координат находится рассеиватель, то для $\rho_{\text{рас}}^l$ справедлива формула (2.93) с заменой δ_l на $1/2 l \pi - \eta_l$:

$$\begin{aligned} \Delta \rho^l(r) &= \rho_{\text{рас}}^l - \rho_{\text{своб}}^l \sim \\ &\sim \frac{(-1)^l}{r^3} \sin \eta_l \left[\cos(2r \sqrt{E_F^0} + \eta_l) + \cos \eta_l (E_F^0) \right]. \end{aligned} \quad (2.94)$$

Избыточная плотность, вызванная присутствием рассеивателя, спадает, как r^{-3} , и имеет осциллирующий с расстоянием член, называемый фриделевскими осцилляциями. Наличие этих осцилляций приводит к осцилляциям ΔZ . Обратим внимание на то, что в (2.94) имеется еще и не осциллирующее слагаемое, которое в книгах по зонной теории обычно не приводится.

С распределением плотности (2.94) связан кулоновский потенциал $V_0(r)$, который тоже должен действовать на электроны, в частности и на те, которые его создают. Начав с потенциала конечного радиуса действия, мы пришли к дальнедействующему потенциалу (см. рис. 1.5, в). Таким образом, наши вычисления не являются самосогласованными. Более того, имея дело с потенциалом V_0 , мы уже не сможем считать, что $\eta_i \neq \eta_i(r)$, как предполагалось при выводе (2.90) и (2.94).

Тот факт, что в электронном газе не может быть короткодействующих потенциалов, играет очень важную роль в теории твердого тела: с помощью подобных потенциалов реализуются все эффекты межатомного взаимодействия. В § 7 мы увидим, что потенциал межатомного взаимодействия, введенный в гл. 1, тоже имеет характерные фриделевские осцилляции.

§ 3. Псевдизм и рассеяние

Для обозначения круга явлений, связанных с понятием псевдопотенциала, удобно пользоваться термином «псевдизм», введенным в [41].

1. Псевдизм и периодичность свойств элементов. Для простоты анализа возьмем одномерную прямоугольную яму с глубиной V_0 , не достаточной для образования в яме связанных состояний. Волновая функция представляет собой плоскую волну $\exp(ikx)$; вне ямы $k = \sqrt{E}$, а внутри нее $k = \sqrt{E + V_0}$, т. е. длина волны внутри ямы меньше, чем вне ее; осцилляции волновой функции чаще. Так возникает разность хода волн (фазовый сдвиг) при прохождении электрона над ямой сравнительно со случаем свободного движения.

Возникновение осцилляций — это увеличение кинетической энергии электрона (чем больше частота осцилляций, тем больше кривизна волновой функции, тем больше $\nabla^2 \Psi$), связанное с увеличением (по абсолютной величине) его потенциальной энергии. Следовательно, возникновение фазового сдвига — это проявление теоремы вириала (подробнее см. [11]).

Начнем увеличивать глубину ямы. С ростом V_0 крутизна осцилляций увеличивается, время задержки растет, рассеяние становится сильнее. При некотором значении $V_0^{(1)}$ в яме появится связанное состояние при нулевой энергии, и рассеяние можно наглядно представить так, как будто происходит захват на этот

уровень на время задержки, связанное с энергией уровня:

$$\tau_l \sim (E + |E_l|)^{-1}. \quad (2.95)$$

При дальнейшем увеличении V_0 уровень в яме понижается, величина τ_l по (2.95) падает, рассеяние уменьшается.

Когда потенциал становится достаточно сильным для образования в нем нового связанного состояния, рассеяние увеличивается; картина повторяется. По мере появления в яме связанных состояний с новыми орбитальными числами в процессе рассеяния вовлекаются следующие парциальные компоненты плоской волны; для компонент с $l > 0$ будет наблюдаться резонанс и т. д.

Если считать, что в некотором приближении атом может быть описан прямоугольной ямой, то атому с большим зарядом ядра будет соответствовать и большая глубина ямы. Непрерывно меняя глубину ямы, мы моделируем потенциалы различных элементов периодической системы.

На рис. 1.7 проиллюстрировано изменение фазового сдвига для рассеяния на прямоугольной яме с ростом глубины прямо-

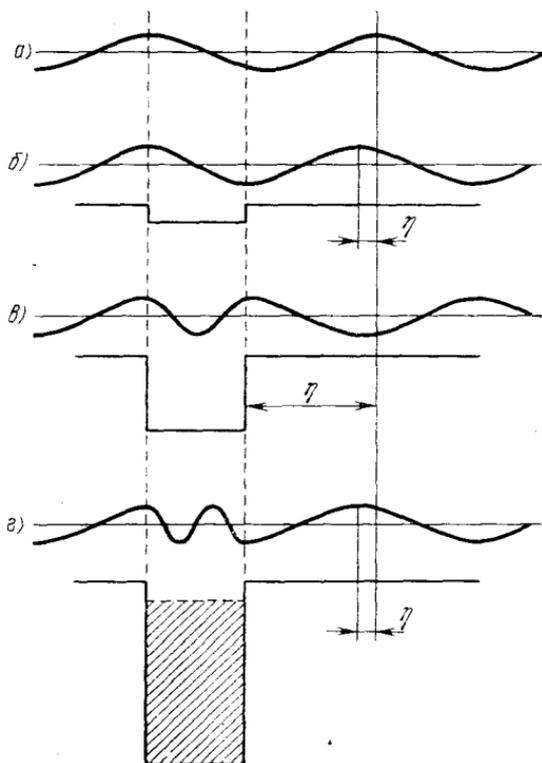


Рис. 1.7. Схема появления фазового сдвига и его изменения с ростом глубины прямоугольной ямы.

угольной ямы. Показаны: волновая функция без рассеяния (рис. 1.7, *a*); рассеяние на мелкой яме, слабое рассеяние (рис. 1.7, *б*); рассеяние на яме средней глубины, сильное рассеяние (рис. 1.7, *в*); рассеяние на глубокой яме, слабое рассеяние (рис. 1.7, *г*), такое же, как в случае рис. 1.7, *б*. Если не рассматривать поведение функции внутри ямы, то рис. 1.7, *б*, *г* совпадут. Видно, что с ростом глубины ямы происходит «втягивание» волновой функции внутрь ямы.

На рис. 1.7, *г* нанесен также мелкий потенциал с рис. 1.7, *б*. Заштрихованная область влияет на величину формфактора, так как дает вклад в интеграл, но не влияет на рассеяние, т. е. на формирование энергетического спектра кристалла.

Повторим эти важные рассуждения еще раз. Периодическое изменение картины рассеяния при увеличении глубины ямы связано со «втягиванием» волновой функции внутрь ямы, как это продемонстрировано на рис. 1.7. Иными словами, с тем, что фазовый сдвиг определен с точностью до π , что, как мы уже указывали, говорит о возможности введения псевдопотенциала вместо истинного потенциала. С другой стороны, периодичность изменения величины рассеяния означает периодичность изменения физических свойств.

Действительно, в модели ПСЭ металл — это газ свободных электронов, рассеивающихся на решетке из атомов, причем взаимодействие с каждым атомом в силу факторизации матричного элемента (см. (1.21)) можно рассматривать независимо от взаимодействия с остальными.

Вокруг каждого такого атома возникнут осцилляции зарядовой плотности (см. § 2), что приведет к осцилляциям экранирующего потенциала. Каждая атомная ячейка по определению электронейтральна. Следовательно, взаимодействие между атомами, состоящее из прямого (кулоновское отталкивание) и косвенного (взаимодействие через электроны проводимости), сведется к одному косвенному, т. е. к осциллирующему потенциалу V_0 .

Пусть на некотором (достаточно близком) расстоянии r_0 от данного атома (A) помещен другой атом (B). В общем случае на атом B действует сила $F_{ат} = -\text{grad } V_0$. В зависимости от знака $F_{ат}$ атом B смещается либо к атому A , и равновесное расстояние a меньше исходного r_0 , либо атом B смещается от атома A , и $a > r_0$. С ростом атомного номера атома A (на языке угольной ямы — ее глубины V_0) величина V_0 ($r = r_0$) осциллирует, поскольку происходит «втягивание» волновой функции внутрь атома A ; следовательно, $F_{ат}$ изменяет знак. Это значит, что величина равновесного расстояния между атомами (параметр кристаллической решетки) с ростом атомного номера тоже осциллирует. Это явление наблюдается в эксперименте [42—44].

Таким же образом с проявлением псевдизма связано осциллирующее поведение остальных макроскопических характеристик кристаллов. Например, модули упругости периодически изменяются с ростом атомного номера, поскольку определяются крутизной V_0 в точках, где помещены атомы, т. е. упругими силами $F_{ат}$. Эти же силы обуславливают упругость решетки при ее колебаниях, т. е. фононные характеристики кристаллов. Например, температуры Дебая с ростом атомного номера меняются периодически [42—44].

С температурой Дебая по критерию Линдемана связана температура плавления [10]. Следовательно, должна существовать корреляция между температурой плавления и энергией связи. Такая корреляция действительно существует [42].

Эти же упругие силы определяют, например, коэффициент термического расширения, поэтому он тоже меняется периодически по таблице Менделеева. Известна, например, его корреляция с температурой плавления [42, 45].

Итак, даже краткий анализ свойств кристаллов с точки зрения эффекта «втягивания заряда» внутрь потенциала показывает, насколько важно понимать роль, которую играет понятие псевдопотенциала в физике твердого тела. (С другими проявлениями псевдизма можно познакомиться в работе [41].)

Таким образом, как мы уже указывали в предисловии, даже такое явление, как периодичность свойств в таблице Менделеева, весьма естественным образом объясняется в рамках псевдизма.

Действительно, в результате постепенного заполнения внешней оболочки электронами с ростом номера элемента наступает «момент», когда эту оболочку следует определить уже как остовную, поскольку она заполнена. Такие периодические переопределения остова с ростом номера элемента как раз и означают, что потенциал, действующий на валентный электрон, периодически по таблице повторяется. Но, конечно, это повторение не точное, с определенными отличиями. Это и есть диалектическое развитие «по спирали».

Подчеркнем, что сильным рассеивателем является не тот потенциал, который обладает связанными состояниями вообще, но тот, у которого эти состояния расположены либо близко к нулевой энергии (см. (2.95)), либо могут появиться при малом изменении потенциала (виртуальные состояния по терминологии [22]), или же тот потенциал, который обладает квазисвязанными (резонансными) состояниями. Последнее видно из определения времени задержки (2.88) и формулы (2.79):

$$\tau_1(E) = \tau_1^0(E) + 2 \frac{\Gamma_1}{(E_1 - E)^2 + \Gamma_1^2}. \quad (2.96)$$

Время задержки описывается классической брейт-вигнеровской формулой: лоренцевская кривая на гладком фоне, обусловленном потенциальным рассеянием с фазой $\eta_l^0(E)$.

Итак, с точки зрения теории рассеяния, не всякий потенциал, имеющий связанные состояния, приводит к большим поправкам к закону дисперсии для свободных электронов ($E = k^2$) в (1.31). Таким образом, возникает парадокс: с одной стороны, ясно, что поправки к закону дисперсии свободного электрона малы, а с другой стороны, — ряд теории возмущений, предназначенный для их вычисления, расходится!

Интуитивно ясно, что область, заштрихованная на кривой потенциала на рис. 1.7, г, не давая вклада в фазовый сдвиг, приводит к расходимости ряда теории возмущений. Эту область нельзя просто «отрезать», поэтому нам надо проанализировать возникновение фазового сдвига более подробно.

2. Метод фазовых функций и псевдопотенциалы. Определим фазовую функцию $\eta_l(r)$ для всех r , потребовав, чтобы решение уравнения Шредингера \mathcal{R}_l имело вид (2.45) при всех r ; фазовая функция $\eta_l(r)$ определена, как в (2.48). Для устранения неоднозначности, возникшей из-за того, что вместо одной неизвестной функции ($\mathcal{R}_l(r)$) появились две ($C_l(r)$ и $S_l(r)$), необходимо наложить дополнительное условие на \mathcal{R}_l . Удобно, чтобы оно согласовалось с (2.65):

$$\frac{d}{dr} \mathcal{R}_l(r) = C_l(r) \frac{d}{dr} j_l(\kappa r) - S_l(r) \frac{d}{dr} n_l(\kappa r). \quad (2.97)$$

Тогда, подставляя (2.45) в (2.25) и выражая C_l' через S_l' , получаем дифференциальные уравнения для C_l и S_l , из которых следует уравнение для фазовой функции $\eta_l(r)$:

$$\frac{d}{dr} \text{tg } \eta_l(r, E) = -\kappa V(r) r^2 [j_l(\kappa r) - \text{tg } \eta_l(r, E) n_l(\kappa r)]^2. \quad (2.98)$$

Это уравнение является основным в квантовомеханическом методе фазовых функций [8, 9].

Проанализируем изменение фазового сдвига с r , мысленно проводя численное интегрирование (2.98).

Пусть энергия электрона близка к нулю. При $r=0$ правая часть (2.98) равна нулю. В силу (2.47) $\eta_l(r=0) = 0$. Увеличение r означает, что мы последовательно вовлекаем в рассеяние все новые и новые участки потенциала. При этом фаза медленно растет.

При некотором значении R_l в «проинтегрированной» области потенциала возникает связанное состояние с нулевой энергией ($E_l = -0$), на котором должно происходить резонансное рассеяние налетающего электрона ($E = +0$). Это значит, что правая часть (2.98) должна быть велика, т. е. производная

$\frac{d}{dr} \text{tg } \eta_l$ тоже будет велика; при «появлении» связанного состояния фазовый сдвиг испытывает резкий скачок. В соответствии с теоремой Левинсона (2.87) фаза должна равняться πN_l .

По мере дальнейшего интегрирования фазовый сдвиг будет претерпевать скачки столько раз, сколько раз будет «возникать» связанное состояние с данным l (рис. 1.8).

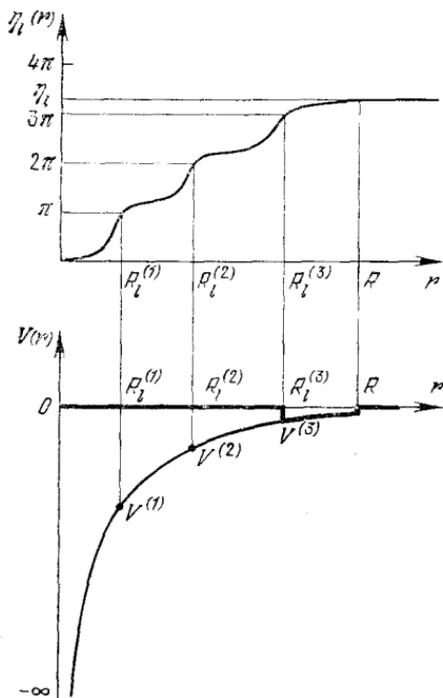


Рис. 1.8. Накопление фазового сдвига (верхний рисунок) по мере интегрирования радиального уравнения Шредингера с потенциалом V , показанным тонкой линией на нижнем рисунке; жирной линией показан псевдопотенциал.

Когда, например, в потенциальной яме, описываемой линией между точками $-\infty$, $V^{(1)}$, $R_l^{(1)}$, возникает связанное состояние с нулевой энергией, то по теореме Левинсона $\eta_l = \pi$. Можно ввести три псевдопотенциала, приводящих к одной и той же (по модулю π) малой фазе. Каждый такой (i -й) псевдопотенциал равен нулю при $r < R_l^{(i)}$, а далее совпадает с $V(r)$ от точки $V^{(i)}$. Разумнее всего использовать псевдопотенциал с $i = 3$, показанный на нижнем рисунке жирной линией.

Если энергия рассеивающегося электрона не равна нулю, то резкие скачки фазы размываются, а это значит, что положения точек R_l зависят от энергии электрона.

При заданной энергии можно рассматривать вместо данного потенциала соответствующий ему псевдопотенциал:

$$W_l(r, E) = \begin{cases} 0, & r \leq R_l(E), \\ V(r), & r > R_l(E). \end{cases} \quad (2.99)$$

Действительно, из (2.98) следует, что для нулевого потенциала фазовый сдвиг не меняется с координатой. Разность фаз, накопившаяся при рассеянии на истинном потенциале $V(r)$ и на псевдопотенциале $W_l(r, E)$ (2.99) к точке $r = R_l$, равна πN_l , волновые функции \mathcal{R}_l^V и \mathcal{R}_l^W в этой точке будут совпадать по ве-

личине и по производной. При $r > R_i$ фазовые уравнения для потенциала и псевдопотенциала будут совпадать, т. е. волновые функции будут тоже совпадать. Мы видим, что в задаче о рассеянии можно выбросить из потенциала область ионного остова без изменения характеристик рассеяния и тем самым построить псевдопотенциал [47]¹⁾.

Качественные рассуждения в начале этого параграфа дополним теперь следующим замечанием (очевидным с точки зрения метода фазовых функций). Псевдопотенциалы элементов одной группы (разных периодов), несмотря на одинаковое строение валентных оболочек, будут отличаться друг от друга, так как у этих элементов различно число связанных состояний. Поэтому при переходе к новому периоду мы видим, что его элементы, будучи похожими на элементы предыдущего, все же должны от них отличаться.

Так, например, в $3d$ -переходных металлах на d -электроны действует полный потенциал. В результате ширина резонансного уровня Γ_i в $3d$ -металлах будет меньше, чем в $4d$ -металлах, где есть остовные d -уровни. Поскольку Γ_i является мерилем возмущения, действующего на электроны (см. § 2.4), то d -зоны в $3d$ -металлах будут уже, чем в $4d$ -металлах. С другой стороны, узкие зоны способствуют ферромагнетизму, и действительно, именно $3d$ -металлы Fe, Co, Ni являются ферромагнетиками. Заметим, что это — металлы конца периода, где уровень E_i расположен низко (из рассуждений §§ 2.7 и 3.1 следует, что положение уровня E_i вдоль d -периода смещается к низким энергиям, так как этот уровень с ростом Z должен стать связанным, следовательно, величина Γ_i тоже уменьшается к концу периода (ср. с (2.82)), а d -зоны сужаются). Для металлов других d -периодов величина Γ_i будет больше, следовательно, они будут менее склонны к ферромагнетизму, а наиболее вероятными кандидатами в ферромагнетики будут металлы в конце периодов (где Γ_i относительно мала). Оба эти вывода согласуются с экспериментом²⁾.

Легко показать [50], что чем шире зона, образованная из атомного (в данном случае квазиатомного) уровня, тем больше

¹⁾ Изменения R_i с энергией оказываются небольшими. Для Li^+ , Na^+ , K^+ они пренебрежимо малы [48], для двух- и трехвалентных элементов они заметно больше. Так, для Mg^{++} они составили 1,4% для электронов с $l = 0$ в интервале $\sim 0,17$ Ry вблизи энергии Ферми, рассчитанной для Mg в приближении ПСЭ. Для Ca^{++} изменения $R_{l=0}$ составили 3,3%, изменения $R_{l=1} \sim 1,7\%$. Изменения R_i для Al^{+++} оказались меньшими, чем для Ca^{++} [49]. Отметим, что расчет проводили для ионов, а не для нейтральных атомов. Насколько нам известно, в теории псевдопотенциала метод фазовых функций пока не применяется.

²⁾ Подобная, хотя и более сложная, картина возникает для f -металлов. Для них, видимо, важны релятивистские поправки.

энергия связи металла. Ширина d -зоны возрастает от $3d$ - к $4d$ -, а затем к $5d$ -металлам, следовательно, энергия связи тоже должна возрастать при переходе от одного периода к другому. Это тоже согласуется с экспериментом [42, 44].

Псевдопотенциал (2.99), изображенный на рис. 1.8, не единственный, который можно построить с помощью метода фазовых функций. Вместо «пустого остова» с энергозависящим радиусом можно ввести прямоугольную яму с энергозависящей глубиной. Тогда

$$W_l(r, E) = \begin{cases} -A_l(E), & r \leq R_l, \\ V(r), & r > R_l. \end{cases} \quad (2.100)$$

Глубина ямы A_l должна подбираться для каждой энергии из условия сшивки решений внутри ямы и вне ее при $r = R_l$:

$$\frac{j'_l(R_l \sqrt{E + A_l(E)})}{j_l(R_l \sqrt{E + A_l(E)})} = \lambda_l(r = R_l, E). \quad (2.101)$$

Такая процедура фактически требует только умения строить тот кристаллический потенциал, который «видят» электроны в кристалле. Рецепт построения можно заимствовать в методе расчета зонных структур с помощью секулярных уравнений (см. § 10, где эта процедура описана). Вычисление функции $\lambda_l(E)$ и определение A_l по (2.101) не представляет труда (с точки зрения расчета на ЭВМ). Таким образом, можно построить модельный псевдопотенциал, в котором автоматически учтено экранирование атома свободным электронным газом (поскольку для зонных расчетов строится именно экранированный потенциал).

Для потенциала, имеющего ограниченный радиус действия R , можно построить эквивалентную прямоугольную яму, производя сшивку (2.101) при $r = R$. Тогда расчет соответствующего формфактора резко упростится, так как отпадет необходимость в численном интегрировании по области $r > R_l$.

Заметим, наконец, что если применить эти соображения к модели ПСЭ, то построение псевдопотенциала будет совсем простым, так как вне ионного остова функция $V(r)$ заведомо имеет вид (1.26), где Z — число валентных электронов. Для такого потенциала решения \mathcal{R}_l известны: они называются кулоновскими функциями [52, 53]. В правой части (2.101) возникает аналитическое выражение, и определение A_l представляется тогда очень простым.

3. Псевдопотенциал Ллойда. Теория рассеяния позволяет построить еще один тип псевдопотенциала, который в дальнейшем изложении будет играть существенную роль.

Рассмотрим разность $\lambda_l(E) - \mathcal{I}_l(E)$, где введена логарифмическая производная \mathcal{I}_l для волновой функции электрона без рас-

сеивателя. Разностная логарифмическая производная $\lambda_l - \mathcal{J}_l$ характеризует степень рассеяния. Итак, имеем (ср. с (2.66)):

$$\mathcal{J}_l(E) = \left[\frac{1}{j_l(\kappa r)} \frac{d}{dr} j_l(\kappa r) \right]_{r=R}, \quad (2.102)$$

$$\lambda_l - \mathcal{J}_l = (\mathcal{R}'_{lj_l} - \mathcal{R}_{lj'_l}) / (j_l \mathcal{R}_l) = - \frac{\text{tg } \eta_l}{\kappa R^2 \mathcal{R}_{lj_l}}. \quad (2.103)$$

Здесь использована нормировка (2.55)–(2.57). Окончательно:

$$R^2(\lambda_l - \mathcal{J}_l) = \int_0^{\infty} \frac{j_l(\kappa r)}{j_l(\kappa R)} V(r) \frac{\mathcal{R}_l(r, E)}{\mathcal{R}_l(R, E)} r^2 dr. \quad (2.104)$$

Это уравнение связывает разностную логарифмическую производную с потенциалом, ее обуславливающим. Это соотношение имеет такой же смысл для λ_l , как уравнение (2.56) для $\text{tg } \eta_l$.

Очевидно, что кроме истинного $V(r)$ уравнению (2.104) удовлетворяет следующий псевдопотенциал:

$$W_l(r, E) = [\lambda_l(R, E) - \mathcal{J}_l(R, E)] \delta(r - R). \quad (2.105)$$

Действительно, подстановка (2.105) как в (2.104), так и в (2.57), приводит к тождествам.

Псевдопотенциал (2.105) был получен Ллойдом [55] в рамках зонной теории. Мы видим, что он появляется и при рассеянии на изолированном центре. Псевдопотенциал Ллойда наводит на мысль, что возможно построение зонной теории кристалла в рамках модели, отличной от моделей ЛКАО и ПСЭ. Действительно, из (2.103), (2.67) и (2.57) следует точное равенство:

$$\lambda_l(E) - \mathcal{J}_l(E) = - \frac{\text{tg } \eta_l^z(E)}{\kappa R^2 j_l^z(\kappa R)}, \quad (2.106)$$

в котором введен фазовый сдвиг η_l^z , впервые использованный Займаном [56]:

$$\text{ctg } \eta_l^z(E) = \text{ctg } \eta_l - n_l(\kappa R) / j_l(\kappa R). \quad (2.107)$$

Заметим теперь, что фаза η_l^z описывает отличие рассеяния на потенциале $V(r)$ от рассеяния на абсолютно твердой сфере (2.73). Чем больше различие между η_l и β_l , тем больше значение $\text{ctg } \eta_l^z$ и тем меньше величина возмущения, вносимого в электронный газ псевдопотенциалом (2.105). Возмущение, связанное с псевдопотенциалом (2.105), максимально, когда он имитирует твердую сферу. В этом смысле абсолютно твердая сфера является максимально сильным рассеивателем, любое

отклонение потенциала от этой формы приводит к уменьшению рассеяния.

Следовательно, на этом пути можно построить теорию псевдопотенциала для сильных рассеивателей. Для этого надо решить задачу о зонной структуре кристалла, в решетке которого находятся абсолютно твердые сферы, а затем, взяв в качестве возмущения отличие рассеивающего потенциала от потенциала абсолютно твердой сферы, искать поправки к полученным решениям. Легко видеть, что решения исходной модели будут зависеть только от параметра решетки и от типа решетки. Для каждого данного типа решетки они могут быть затабулированы; пересчет результатов на новый параметр решетки производится просто.

Конечно, имеются определенные трудности при отыскании зонной структуры такого исходного кристалла. Однако аппарат для этого уже существует — это секулярное уравнение метода функции Грина (см. § 15), в которое входит именно $\text{ctg } \eta_l^z$ (5.3), (4.56).

§ 4. Связанные состояния, сходимость рядов и псевдопотенциалы

1. Критерий Баргманна наличия связанных состояний. Итак, теория рассеяния помогает нам в первоначальном выборе псевдопотенциала. Однако здесь мы еще не знаем, почему ряд теории возмущений расходится, если в потенциале есть связанные состояния. Более того, мы не можем быть уверены, что псевдопотенциал теории рассеяния можно применять в теории возмущений. Иными словами, мы пока не соотнесли теорию рассеяния с теорией возмущений, используемой в модели ПСЭ. Данный параграф посвящен изучению этих вопросов. Если читатель ими не интересуется, то он может перейти к следующему параграфу.

Получим критерий наличия связанных состояний в потенциале. Для этого заметим, что формулу (2.59) для фазовой функции можно переписать для всех l , заменяя в верхнем пределе интегрирования ∞ на r .

При нулевой энергии электрона появление связанного состояния приводит к резонансному рассеянию, т. е. $\text{tg } \eta_l \rightarrow \infty$, что возможно лишь при выполнении условия

$$\kappa \int_0^r n_l(\kappa r) V(r) \mathcal{R}_l(r, E) r^2 dr = 1. \quad (2.108)$$

Введем n -й момент потенциала:

$$B_n = \int_0^\infty V(r) r^n dr, \quad \tilde{B}_n = \int_0^\infty \tilde{V}(r) r^n dr, \quad (2.109)$$

где через \tilde{V} обозначена притягивающая часть $V(r)$.

При $E \rightarrow 0$ $\mathcal{R}_l \sim j_l(\kappa r)$. Подставляя асимптотики (2.28) в (2.108), имеем условие того, чтобы в потенциале не было связанных состояний с данным l :

$$\frac{1}{2l+1} |\tilde{B}_1| < 1. \quad (2.110)$$

Полученное нами выражение тесно связано с так называемой теоремой Баргманна [9, 57], по которой число связанных состояний N_l подчиняется условию

$$N_l \leq \frac{1}{2l+1} |\tilde{B}_1|. \quad (2.111)$$

Следующая наша задача — связать формулы теории рассеяния с формулами теории возмущений модели ПСЭ. Другими словами, мы должны переформулировать теорию рассеяния так, чтобы в нее входили не фазовые сдвиги или логарифмические производные, а формфакторы псевдопотенциала. Тогда можно будет надеяться использовать аппарат теории рассеяния для уточнения и развития теории псевдопотенциалов.

Рассмотрим интегральное уравнение теории рассеяния (2.4). Запишем его в формальном операторном виде:

$$\Psi = \varphi + G_0 V \Psi, \quad (2.112)$$

где Ψ — искомая волновая функция, V — рассеивающий потенциал $V(r)$, G_0 — функция Грина для свободного движения (2.11), (2.12). Это уравнение в теории рассеяния называют уравнением Липпмана — Швингера.

Уравнение (2.112) можно решать методом последовательных приближений (т. е. по теории возмущений), получающийся при этом ряд называется борновским рядом:

$$\Psi = \varphi + G_0 V (\varphi + G_0 V \Psi) = \varphi + G_0 V \varphi + G_0 V \varphi G_0 V \varphi + \dots \quad (2.113)$$

Для построения этого выражения мы могли формально переписать (2.112) в виде

$$\Psi = (1 - G_0 V)^{-1} \varphi, \quad (2.114)$$

а затем разложить дробь по степеням $G_0 V$. Следовательно, условием сходимости такого ряда служит операторное неравенство:

$$G_0 V < 1, \quad (2.115)$$

которое имеет смысл только при действии на φ . Итак, условие сходимости теории возмущений в теории рассеяния:

$$|\varphi(\mathbf{r})| > \left| \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}') d^3 r' \right|. \quad (2.116)$$

Заметим, что $|\varphi| = 1$ для $\varphi = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$. Неравенство (2.116) должно выполняться при всех \mathbf{r} ; без ограничения общности можно

положить $r = 0$. Для сферически-симметричного потенциала можно выбрать систему координат так, чтобы вектор \mathbf{k} был направлен по оси OZ . Проводя интегрирование по углам, получаем [58]:

$$\left| \int_0^{\infty} V(r) (e^{2i|\mathbf{k}|r} - 1) dr \right| < 2k. \quad (2.117)$$

Для малых энергий (для рассеяния на изолированном центре $E = k^2$) можно разложить экспоненту в ряд. Используя (2.109), получим

$$\sqrt{B_1^2 + EB_2^2} < 1. \quad (2.118)$$

Таким образом, при $E = 0$ получаем условие сходимости, которое аналогично условию (2.110). Заметим, что в (2.110) входит только притягивающая часть потенциала, тогда как в (2.118) — полный потенциал.

Если потенциал имеет отталкивательную часть, то условие (2.110) не годится как критерий сходимости борновского ряда (2.113).

Действительно, легко сконструировать такой модельный потенциал, в котором будут связанные состояния, а по критерию (2.118) ряд (2.113) будет сходиться. Возможен и обратный случай, важный для тех модельных псевдопотенциалов, которые подбираются из условия гладкости волновых функций (нет осцилляций \mathcal{R}_l , нет ее нулей, следовательно, нет сингулярностей $\lambda_l(r)$ при $r < R$, в потенциале нет связанных состояний). В таком псевдопотенциале может быть большая отталкивательная часть, равная, например, средней энергии рассеивающегося электрона: в этой области волновая функция будет практически константой, а по критерию (2.118) ряд будет расходиться.

Заметим, что $4\pi B_2/\Omega_0$ (ср. (2.1.09)) есть, с одной стороны, среднее значение потенциала $V(r)$, а с другой стороны, длинноволновый предел ($q \rightarrow 0$) его фактора (1.23). Поэтому можно заранее сказать, что если

$$k|B_2| > 1, \text{ т. е. } k|k|V|\mathbf{k}| > 4\pi/\Omega_0, \quad (2.119)$$

то борновский ряд заведомо расходится¹⁾.

2. Борновский ряд в теории рассеяния и в теории возмущений. Убедимся теперь, что теория рассеяния в виде (2.113) и теория

¹⁾ Забегая вперед, заметим, что в теории псевдопотенциала обычно $\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle = -\frac{2}{3} E_F^0$, т. е. по (2.119) ряд теории возмущений для одиночного рассеивателя может сходиться лишь при условии $Z < \frac{2}{\pi} \frac{k_F}{k} \approx 0,6 \frac{k_F}{k}$. Для рассеяния в кристалле ситуация много сложнее.

возмущений в виде (1.31) эквивалентны. Для этого рассмотрим первое борновское приближение для волновой функции:

$$\Psi = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'} d^3r'. \quad (2.120)$$

Легко видеть, что в силу (2.11)

$$\begin{aligned} \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'} d^3r' &= \int \sum_{\mathbf{q}} \frac{e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}{q^2 - k^2} V(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'} d^3r' = \\ &= \sum_{\mathbf{q}} \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}}{q^2 - k^2} \langle \mathbf{q} | V | \mathbf{k} \rangle. \end{aligned} \quad (2.121)$$

Удобно сместить начало отсчета, выделив явно вектор \mathbf{k} . Учтывая, что порядок суммирования в (2.121) не важен, имеем

$$\int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'} d^3r' = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V | \mathbf{k} \rangle}{(\mathbf{k} + \mathbf{q})^2 - k^2} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbf{r}}. \quad (2.122)$$

В правой части (2.122) стоит выражение для волновой функции в первом порядке теории возмущений модели ПСЭ.

Мы доказали, что теория рассеяния переходит в теорию возмущений модели ПСЭ для слабых потенциалов, которые подчиняются условию (2.115). Условия сходимости теории возмущений — те же самые, что и борновского ряда (2.113), т. е. мы доказали справедливость критерия (2.118) и для теории возмущений в методе псевдопотенциалов: для всюду притягивающих потенциалов ряд (1.31) расходится, если эти потенциалы имеют связанные состояния.

3. Теорема Остина — Хейне — Шема. Докажем теперь удивительную теорему, которая объяснит нам, что в выражении (2.112) или, что то же самое, — в (2.113) или в (1.30) можно «выкинуть» часть потенциала совершенно строго, и равенство при этом не нарушится.

Пусть в (2.112) Ψ — собственная функция гамильтониана $H = -\nabla^2 + V(r)$ в непрерывном спектре. Она должна быть ортогональна к связанным состояниям (дискретному спектру) того же гамильтониана $\Phi_\alpha(r)$ с квантовыми числами $\alpha = \{n, l, m\}$:

$$\langle \alpha | \Psi \rangle \equiv \int \Phi_\alpha^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d^3r = 0. \quad (2.123)$$

Составим потенциал, включающий в себя проекционный оператор (см. (2.40)), на связанные состояния Φ_α :

$$\hat{V}^{\text{связ}} = \sum_{\alpha} U_{\alpha} \hat{P}_{\alpha} = \sum_{\alpha} U_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha|. \quad (2.124)$$

В силу (2.123) имеем

$$\widehat{V}^{\text{связ}} \Psi = 0. \quad (2.125)$$

Следовательно, если прибавить (2.125) в правую часть (2.112), то равенство не нарушится, и можно записать

$$\Psi = \varphi + G_0 W \Psi, \quad (2.126)$$

где мы ввели псевдопотенциал $W(r)$:

$$W(r) = V(r) + \sum_{\alpha} U_{\alpha}(r) |\alpha\rangle \langle \alpha|. \quad (2.127)$$

Этот псевдопотенциал обладает теми же свойствами с точки зрения теории рассеяния, что и исходный (дает ту же самую волновую функцию), но с точки зрения теории возмущений он может быть гораздо слабее исходного. Чтобы убедиться в этом, вычислим его фактор (см. (1.23)):

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\alpha} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | U_{\alpha} | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle. \quad (2.128)$$

Предположим, что можно выделить область радиусом R_c , в которой локализованы волновые функции Φ_{α} ; фактически это — область ионного остова, который сформирован из связанных состояний. Внутри этой остова функции Φ_{α} составляют полный набор в том смысле, что при $r \leq R_c$, $r' \leq R_c$ (ср. с (2.10))

$$\sum_{\alpha} \Phi_{\alpha}^*(r') \Phi_{\alpha}(r) = \delta(r' - r). \quad (2.129)$$

Определим $U_{\alpha}(r)$ как

$$U_{\alpha}(r) = U(r) = \begin{cases} -V(r), & r \leq R_c, \\ 0, & r > R_c. \end{cases}$$

В результате получаем

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V | \mathbf{k} \rangle + \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | U | \mathbf{k} \rangle = \\ &= \frac{4\pi}{\Omega_0} \int_{\text{вне ионного остова}} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3r, \end{aligned} \quad (2.130)$$

т. е. мы действительно «выкинули» всю внутреннюю область потенциала, ответственную за связанные состояния!

Итак, мы доказали следующую теорему существования псевдопотенциала: к исходному потенциалу можно прибавить другой достаточно произвольный потенциал, но, с точки зрения теории рассеяния, исходный потенциал не изменится.

В общепринятой теории псевдопотенциалов доказывается сходная теорема о том, что прибавление выражения вида (2.124)

не изменяет собственных значений энергии в уравнении Шредингера. Эта теорема называется теоремой Остина — Хейне — Шема [54, 59, 60].

4. Оптимизация псевдопотенциалов. В силу произвольности U_α существует множество псевдопотенциалов. Теорема Остина — Хейне — Шема утверждает только возможность отыскания псевдопотенциала, но оставляет открытым вопрос о минимальности возмущения, вносимого им в электронный газ. В литературе принято говорить, что псевдопотенциал должен быть оптимизирован. Критерии оптимизации могут быть разными, одним из них является требование отсутствия связанных состояний.

Из рассмотрения § 3 следует, что осцилляции волновой функции внутри потенциала обусловлены наличием связанных состояний. Следовательно, если потребовать, чтобы волновая функция не имела осцилляций, и построить соответствующий псевдопотенциал, то он будет вполне пригодным; если же вдобавок потребовать, чтобы функция была максимально гладкой, то он окажется наилучшим. Это будет означать и хорошую сходимость рядов теории возмущений.

Этот критерий оптимизации предложен в 1961 г. Коэном и Хейне [61]. Он может быть применен не только к модельным, но и к ОПВ-псевдопотенциалу (см. §§ 5, 12), причем в последнем случае оптимизация приводит к замене неизвестной энергии E в (4.31) на то или другое приближение [60] (например, на выражение для закона дисперсии в первом порядке теории возмущений, что и было получено Коэном и Хейне). Заметим, что различие ОПВ-псевдопотенциалов, возникающее из-за использования различных начальных приближений для закона дисперсии, может быть приписано (или, точнее, им описано) смещению осевых уровней иона E_α под влиянием соседних атомов [62]. Такое смещение действительно существует и может достигать больших абсолютных величин [63—65].

К сожалению, критерий гладкости волновых функций не вполне удовлетворителен. Дело в том, что можно построить такой слабый с точки зрения теории возмущений псевдопотенциал, который будет давать несглаженную волновую функцию. На этот факт обратил внимание Пендри [66]. Действительно, рассмотрим уравнение Шредингера

$$(-\nabla^2 + V(r))\Psi = E\Psi, \quad (2.131)$$

где V — исходный кристаллический потенциал. Заменим V на произвольный модельный псевдопотенциал (2.124):

$$V \rightarrow V + \hat{V}_R, \quad (2.132)$$

$$\hat{V}_R \Psi = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle F_{\alpha} | \Psi\rangle, \quad (2.133)$$

где F_α — произвольная функция, а $|\alpha\rangle$ — остовные состояния. Поскольку Ψ как функция зоны проводимости должна быть ортогональна и остовным состояниям, то если мы подставим (2.132), (2.133) в (2.131), умножим на Ψ^* и проинтегрируем по всему пространству, то для определения $E(\mathbf{k})$ результат будет тем же, как если бы мы интегрировали исходное уравнение (2.131). Таким образом, можно записать уравнение Шредингера с псевдопотенциалом (2.132), пусть самым лучшим из всех возможных, а оно будет давать ту же самую кристаллическую функцию, обладающую осцилляциями, что и ранее.

Пендри [66] показал, что критерий гладкости пригоден только для неэрмитова псевдопотенциала, где взаимосвязь между слабостью возмущения и гладкостью волновой функции оказывается однозначной. В этой же работе был предложен критерий оптимальности, который вкратце сводится к следующему. При введении вместо истинного потенциала общего псевдопотенциала (2.133) происходит сдвиг собственных значений гамильтониана, в том числе и остовных состояний. Новые остовные энергии даются выражением

$$E'_\alpha = E_\alpha + \langle F_\alpha | \alpha \rangle. \quad (2.134)$$

Это — просто среднее значение псевдогамильтониана $(-\nabla^2 + \hat{V} + \hat{V}_R)$ на состояниях $|\alpha\rangle$.

Для наилучшей сходимости теории возмущений следует избавиться от остовных состояний. Таким образом, для псевдопотенциала с одним остовным состоянием достаточным условием оптимальности является

$$E'_\alpha = 0, \quad (2.135)$$

что приводит к выражению для псевдопотенциала [66]:

$$\hat{W} = V - E_\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha|. \quad (2.136)$$

Этот псевдопотенциал является энергонезависимым и эрмитовым.

В литературе существуют и другие критерии оптимизации. В частности, в [67] они (кроме критерия Пендри) критически рассмотрены, и предложен новый прием: минимизация отклонений плотности электронов от ее среднего значения. С одной стороны, это близко к идее гладкости псевдоволновой функции, а с другой стороны — к идее подбора псевдопотенциала, минимально возмущающего электронный газ, т. е. к построению псевдопотенциала «минимального возмущения» (см. § 10). Наилучшим критерием, видимо, служила бы минимизация отклонений кристаллической плотности (т. е. построенной с учетом экранирования) от ее среднего значения. Такой псевдопотенциал вно-

сил бы действительно минимальное возмущение в электронный газ. Этот критерий пока что не использовался.

В § 11 мы введем псевдопотенциал Пендри (2.136), не прибегая явно к оптимизации псевдопотенциала.

§ 5. Формфакторы потенциала и теория рассеяния

В § 3 мы показали, что вместо истинного потенциала можно точно ввести псевдопотенциал, а приближения начинаются только при использовании теории возмущений.

Метод псевдопотенциала, существующий в зонной теории, предполагает использование формфакторов, тогда как теория рассеяния с ними не оперирует. В § 4 мы получили формулу (2.122), содержащую формфакторы под знаком суммы. Эта формула уже сыграла свою роль; теперь мы подойдем к вопросу введения формфакторов в теорию рассеяния несколько по-другому.

1. Амплитуда рассеяния. Рассмотрим снова интегральное уравнение (2.4). При $r \rightarrow \infty$ можно приближенно записать функцию Грина (2.12) в виде

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{1}{r} e^{i\kappa r - i\kappa' r'}, \quad (2.137)$$

где мы ввели волновой вектор рассеянного состояния

$$\kappa' = \kappa \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|}. \quad (2.138)$$

С учетом (2.137) имеем из (2.4), полагая $\Psi_\kappa \equiv |\kappa\rangle$:

$$\Psi_\kappa = \Phi_\kappa + f(\kappa, \kappa') \frac{e^{i\kappa r}}{|\mathbf{r}|}, \quad (2.139)$$

$$f(\kappa, \kappa') = -\frac{\sqrt{\Omega}}{4\pi} \langle \kappa' | V | \Psi_\kappa \rangle, \quad (2.140)$$

где множитель $\sqrt{\Omega}$ возник из определения: $|\kappa\rangle = \Omega^{-1/2} \exp(i\kappa \mathbf{r})$.

Выражение (2.139) имеет обычный смысл «подмешивания» нерегулярного (при $r \rightarrow 0$) решения к регулярному. Величина рассеяния характеризуется функцией $f(\kappa, \kappa')$, которая называется амплитудой рассеяния [20, 25]. Амплитуда рассеяния занимает одно из центральных мест в теории рассеяния.

Введем l -ю компоненту амплитуды рассеяния f_l (парциальную амплитуду рассеяния), разлагая $f(\kappa, \kappa')$ по полиномам Лежандра P_l , зависящая от $\Theta_{\kappa, \kappa'}$ — угла между векторами κ и κ' (при этом используем нормировку (2.56) и то, что $\kappa^2 = (\kappa')^2 = E$):

$$f(\kappa, \kappa') = \sum_l (2l + 1) f_l(E) P_l(\cos \Theta_{\kappa, \kappa'}). \quad (2.141)$$

Легко видеть, что $f_l(E)$ определяется выражением

$$f_l(E) = \frac{1}{\sqrt{E}} \operatorname{tg} \eta_l(E). \quad (2.142)$$

Если использовать для Ψ_{κ} комплексное представление (бегущих волн), то величина f_l станет комплексной и будет определена выражением (2.85). В литературе по теории рассеяния так и делается; правая часть (2.142) называется тогда не амплитудой рассеяния, а K -матрицей. Эту разницу названий следует иметь в виду читателю, который обратится к другим руководствам и найдет «противоречия».

Вернемся к борновскому приближению. Из (2.140) ясно, что, заменяя Ψ_{κ} на φ_{κ} , мы вводим в теорию рассеяния формфакторы потенциала. Приблизительно можно сказать, что смысл борновского приближения состоит в том, что мы переходим от тангенса фазы рассеяния на потенциале к формфактору этого потенциала:

$$f^B(\kappa, \kappa') = -\frac{\Omega}{4\pi} \langle \kappa' | V | \kappa \rangle. \quad (2.143)$$

Формула (2.140) верна как для слабого, так и для сильного рассеяния. Переход от (2.140) к (2.143) возможен только для слабого рассеяния. Для полного обоснования метода псевдопотенциалов с точки зрения теории рассеяния следовало бы иметь формулу с формфактором и для сильного рассеяния. Как это сделать?

2. t -матрица. Введем такой оператор t , что результат действия t на невозмущенную функцию φ_{κ} будет совпадать с результатом действия оператора V на возмущенную функцию Ψ_{κ} :

$$t\varphi_{\kappa} = V\Psi_{\kappa}. \quad (2.144)$$

Тогда амплитуда рассеяния будет во всех случаях выражена через формфактор:

$$f(\kappa, \kappa') = -\frac{\Omega}{4\pi} \langle \kappa' | t | \kappa \rangle. \quad (2.145)$$

Очевидно, оператор t — обобщение понятия псевдопотенциала.

Формфакторы $\langle \kappa' | t | \kappa \rangle$ составляют матрицу, которая называется t -матрицей; часто так же называют и оператор t .

Оператор t подчиняется интегральному уравнению:

$$t\varphi_{\kappa} \equiv V(\varphi_{\kappa} + G_0 V\Psi_{\kappa}) = V\varphi_{\kappa} + VG_0 t\varphi_{\kappa}, \quad (2.146)$$

которое тоже можно решать по теории возмущений:

$$t = V + VG_0 V + VG_0 VG_0 V + \dots \quad (2.147)$$

В силу (2.144), в борновском приближении оператор t совпадает

с исходным потенциалом:

$$t^B = V. \quad (2.148)$$

Введем парциальный t -оператор, t_l , тогда из (2.145) получим

$$\begin{aligned} \langle \kappa' | t | \kappa \rangle &= -\frac{4\pi}{\Omega} \frac{1}{\kappa} \sum_l (2l+1) \operatorname{tg} \eta_l \cdot P_l(\cos \Theta_{\kappa, \kappa'}) = \\ &\equiv \sum_l (2l+1) t_l(E) P_l(\cos \Theta_{\kappa, \kappa'}), \end{aligned} \quad (2.149)$$

$$t_l(E) = -\frac{4\pi}{\Omega} \frac{1}{\kappa} \operatorname{tg} \eta_l(E) = -\frac{4\pi}{\Omega \kappa} \frac{1}{\operatorname{ctg} \eta_l}. \quad (2.150)$$

В представлении стоячих волн t -матрица имеет сингулярности, вызванные $\operatorname{tg} \eta_l$. В представлении бегущих волн эти сингулярности важны только для связанных состояний, поскольку в силу (2.145) t -матрица имеет вид (2.85):

$$t_l(E) = -\frac{4\pi}{\Omega \kappa} e^{i\eta_l} \sin \eta_l = -\frac{4\pi}{\Omega \kappa} \frac{1}{\operatorname{ctg} \eta_l - i}. \quad (2.151)$$

Сингулярности (2.151) возникают лишь при $\operatorname{ctg} \eta_l = i$, т. е. по (2.84) для связанных состояний.

К сожалению, в представлении бегущих волн t -матрица неэрмитова:

$$\langle \kappa' | t | \kappa \rangle \neq (\langle \kappa | t | \kappa' \rangle)^*,$$

хотя в представлении стоячих волн она была эрмитовой (ср. (2.150)).

Таким образом, непосредственное использование t -оператора в качестве псевдопотенциала связано с трудностями: в представлении стоячих волн возможна расходимость ряда теории возмущений из-за сингулярностей t -матрицы, а в представлении бегущих волн энергия зонной структуры (1.40) становится комплексной.

Возникает парадоксальная ситуация: ясно, что теория рассеяния включает в себя теорию псевдопотенциалов как частный случай, но непонятно, как использовать это обобщение (см. также [68]). Именно поэтому теория псевдопотенциалов существует пока как отдельная теория.

3. ОПВ-псевдопотенциал в теории рассеяния. Отмеченные принципиальные сложности с использованием t -матрицы в качестве псевдопотенциала возмущения возникают потому, что t -оператор является фактически *точным* решением задачи. Если бы мы *моделировали* решение, то на любом этапе моделирования мы имели бы дело с эрмитовыми операторами, как это видно из (2.147).

Рассмотрим поэтому модельный подход к описанию рассеяния.

В первом борновском приближении t -матрица, как это видно из (2.148), совпадает с потенциалом. В § 3 с помощью интегрального уравнения была введена фаза рассеяния (2.56), в определение которой входила \mathcal{R}_l , т. е. l -я компонента истинной волновой функции Ψ . В первом борновском приближении Ψ замещается на плоскую волну:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.152)$$

Следовательно, \mathcal{R}_l в определении фазы заменяется на j_l , и мы получаем

$$\text{tg } \eta_l^B = -\kappa \int j_l^2(\kappa r) V(r) r^2 dr. \quad (2.153)$$

Имеется два возможных способа улучшения первого борновского приближения. Первый из них — это последовательный учет следующих членов в (2.147). Другим способом является улучшение нулевого приближения (2.152). Действительно, если каким-либо способом включить часть информации о потенциале в функцию нулевого приближения, то неучтенная часть потенциала будет являться возмущением. Чем лучше на нулевом этапе мы смоделируем рассеяние, тем меньше будет возмущение, тем удачнее будет псевдопотенциал.

Заметим, что это — совершенно общий прием физики: подбор исходных моделей так, чтобы последующее применение теории возмущений было максимально удачным. С ним в зонной теории сталкиваются всегда при обсуждении наилучшего выбора пробных функций для построения секулярных уравнений. Итак, можем ли мы улучшить приближение (2.152)?

Мы рассматриваем упругое рассеяние на потенциале, обладающем связанными состояниями. Эти состояния заняты, поэтому переход на них невозможен. Истинная волновая функция Ψ принадлежит к непрерывному спектру того же гамильтониана, к дискретному спектру которого принадлежат связанные состояния. Следовательно, мы можем потребовать, чтобы функция Ψ была ортогональна к внутренним состояниям Φ_α (α — набор квантовых чисел n, l, m), и это уже будет некоторым учетом действия потенциала.

Итак, искомым нулевым приближением будет плоская волна, ортогонализованная к внутренним состояниям, сокращенно — ортогонализованная плоская волна (ОПВ):

$$\chi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha,\mathbf{k}} \Phi_{\alpha}(\mathbf{r}). \quad (2.154)$$

Коэффициент $\mu_{\mathbf{k}, \alpha}$ подбирается из условия ортогональности:

$$\int \Phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3r = 0,$$

откуда

$$\mu_{\alpha, \mathbf{k}} = -\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int \Phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3r = -\langle \alpha | \mathbf{k} \rangle. \quad (2.155)$$

Возьмем l -ю компоненту от (2.154) по \mathbf{k} и по \mathbf{r} :

$$\mathcal{R}_l(r) \approx j_l(\kappa r) + \sum_n \mu_{n, |\mathbf{k}|, l} \phi_{nl}(|\mathbf{r}|), \quad (2.156)$$

где введена радиальная функция ϕ_{nl} : $\Phi_{nlm}(\mathbf{r}) = \phi_{nl}(|\mathbf{r}|) Y_L(\mathbf{r})$. Подставляя (2.156) в (2.56), получаем [69]

$$\text{tg } \eta_l(E) = \text{tg } \eta_l^B - \kappa \sum_n \mu_{n, |\mathbf{k}|, l} \int j_l(\kappa r) V(r) \phi_{nl}(r) r^2 dr. \quad (2.157)$$

Выражение (2.157) можно представить в обобщенном борновском виде:

$$\text{tg } \eta_l(E) = -\kappa \int \int j_l(\kappa r) r^2 W_l(r, r_1) j_l(\kappa r_1) r_1^2 dr dr_1, \quad (2.158)$$

где введен нелокальный псевдопотенциал

$$W_l(r, r_1) = V(r) \left[\frac{\delta(r - r_1)}{rr_1} - \sum_n \phi_{nl}(r) \phi_{nl}(r_1) \right]. \quad (2.159)$$

Легко видеть, что это — тот самый псевдопотенциал, который мы получили, применив теорему Остина — Хейне — Шема. Для этого достаточно вычислить формфактор выражения (2.159):

$$W(r, r_1) = \sum_L W_l(r, r_1) Y_L(\mathbf{r}) Y_L(\mathbf{r}_1), \quad (2.160)$$

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V | \mathbf{k} \rangle - \sum_{\alpha} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle. \quad (2.161)$$

Мы опять убедились в том, что рассеяние на истинном потенциале можно трактовать как рассеяние в борновском приближении на псевдопотенциале.

Используя уравнение, которому подчиняются Φ_{α} , а затем свойства эрмитовости, получаем

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V | \alpha \rangle &= \\ &= \langle \alpha | \nabla^2 + E_{\alpha} | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle^* = -(\varepsilon_{\mathbf{q}} - E_{\alpha}) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \alpha \rangle, \end{aligned} \quad (2.162)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle &= \\ &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V | \mathbf{k} \rangle - \sum_{\alpha} (E_{\alpha} - \varepsilon_{\mathbf{q}}) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle. \end{aligned} \quad (2.163)$$

Выражение для формфактора упростилось, но осталось неэрмитовым, что легко проверить.

Очень интересным представляется тот факт, что этот псевдопотенциал не зависит от энергии. В данном случае — это просто следствие выбранной модели для \mathcal{R}_l : если бы в коэффициенты ортогонализации каким-либо образом входила энергия, то псевдопотенциал был бы энергозависим.

4. Псевдопотенциал R -матрицы. Формула (2.156) является приближением и не учитывает сдвига фазы: при $r > R_c$, где R_c — радиус ионного остова, $\mathcal{R}_l \rightarrow j_l(\kappa r)$. Более строгое рассмотрение проведено Хаббардом [69], оно основано на искусственном введении дополнительных орбиталей [70]. Этот метод был предложен в [71]; в настоящее время он называется методом R -матрицы [72, 73]. Идея его очень проста: поскольку для непрерывного спектра нельзя ввести разложения по собственным функциям связанных состояний, т. е. нельзя непосредственно применять мощный аппарат пробных функций (см. гл. 1), то надо эти связанные состояния создать! Для этого необходимо на решении радиального уравнения Шредингера (2.25) наложить на границе действия потенциала какое-либо подходящее граничное условие (ср. § 16). Тогда в непрерывном спектре возникнут связанные состояния (по которым будет удобно разложить волновую функцию Ψ , а затем использовать вариационные принципы для отыскания наилучших решений).

В качестве такого граничного условия разумно выбрать требование гладкой сшивки этих орбиталей $\tilde{\varphi}_\alpha$ с нерегулярными решениями, сферическими функциями Неймана:

$$\left. \frac{1}{\tilde{\varphi}_\alpha(R)} \frac{d}{dr} \tilde{\varphi}_\alpha \right|_{r=R} = \left. \frac{1}{n_l(\kappa R)} \frac{d}{dr} n_l(\kappa r) \right|_{r=R}, \quad (2.164)$$

где α включает в себя, кроме l , еще аналог главного квантового числа, номер уровня, для которого условие (2.164) выполняется.

Собственные значения такой задачи, E_α , в силу (2.164) зависят от энергии, т. е. для каждого значения энергии рассеивающейся частицы существует свой набор функций $\tilde{\varphi}_\alpha(E)$. Для данного значения E соответствующий набор функций $\tilde{\varphi}_\alpha$ является полным в интервале от 0 до R для тех функций, которые регулярны в нуле и гладко сшиваются с $n_l(\kappa r)$ при $r = R$. Тонкость идеи выбора граничных условий (2.164) становится понятной, когда мы заметим, что функция $\mathcal{R}_l(r, E) - j_l(\kappa r)$ принадлежит именно к тем функциям, которые гладко сшиваются с n_l при $r = R$, и, следовательно, может быть разложена по $\tilde{\varphi}_\alpha(r)$:

$$\mathcal{R}_l(r, E) = j_l(\kappa r) + \sum_\alpha C_\alpha \tilde{\varphi}_\alpha(r, E). \quad (2.165)$$

Видна близкая аналогия между (2.165) и ОПВ (2.156). Подставляя (2.165) в уравнение Шредингера (2.25) и учитывая ортонормированность функций $\tilde{\varphi}_\alpha$, получаем выражение для C_α :

$$C_\alpha = \frac{B_\alpha(E)}{E - E_\alpha}, \quad (2.166)$$

где

$$B_\alpha = \int_0^R j_l(\kappa r) V(r) \tilde{\varphi}_\alpha^*(r) r^2 dr. \quad (2.167)$$

Из (2.165), (2.166) и (2.56) получаем

$$\text{tg } \eta_l(E) = \text{tg } \eta_l^B(E) - \kappa \sum_\alpha \frac{|B_\alpha|^2}{E - E_\alpha}. \quad (2.168)$$

Выражение (2.168) имеет большое формальное сходство с (2.80). Роль полуширины резонанса здесь играет величина $\kappa |B_\alpha|^2$, которая при малых энергиях имеет правильную асимптотику $\sim \kappa^{2l+1}$ (ср. с (2.82)). Заметим, что E_α является функцией от энергии, что согласуется с (2.81).

Повторяя прием с преобразованием тангенса фазы к обобщенному борновскому виду (2.158), получаем вместо (2.159) новый псевдопотенциал:

$$W(r, r_1) = V(r) \frac{\delta(r - r_1)}{rr_1} - \sum_\alpha \frac{V(r) \phi_\alpha(r) \phi_\alpha^*(r_1) V(r_1)}{E_\alpha - E} \quad (2.169)$$

с формфактором

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V | \mathbf{k} \rangle - \sum_\alpha \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V | \alpha \rangle \langle \alpha | V | \mathbf{k} \rangle}{E_\alpha - E}. \quad (2.170)$$

Этот формфактор эрмитов, но является энергозависящим.

Выражение для B_α можно преобразовать так, чтобы возникли коэффициенты ортогонализации, подобные (2.155). Действительно, используя уравнение для $\tilde{\varphi}_\alpha$, беря интеграл в (2.167) по частям и применяя (2.164), имеем

$$B_\alpha = \frac{1}{\kappa} \frac{\tilde{\varphi}_\alpha(R, E)}{n_l(\kappa R)} + (E_\alpha - E) \int j_l(\kappa r) \tilde{\varphi}_\alpha^*(r) r^2 dr. \quad (2.171)$$

Предположим, что в исходном потенциале все состояния $\tilde{\varphi}_\alpha$ являются глубокими, т. е. на границе действия потенциала $\tilde{\varphi}_\alpha(R) = 0$. Легко видеть, что формфактор для такого потенциала имеет вид

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V | \mathbf{k} \rangle - \sum_\alpha (E_\alpha - E) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle. \quad (2.172)$$

В общем случае в исходном потенциале V имеются и глубокие и квазидискретные состояния, т. е. сумма по α в (2.170) включает в себя как члены, линейные по разности $(E_\alpha - E)$, так и члены, сингулярные при $E = E_\alpha$, т. е. пропорциональные $(E_\alpha - E)^{-1}$.

Интересно, что (2.172) выглядит как обобщение (2.163).

Напомним еще раз ход наших рассуждений. Мы показали, что борновское приближение (2.152) (ср. с (2.113)) эквивалентно использованию теории возмущений. Затем мы стали моделировать (это очень важно для понимания связи между теориями) рассеяние на исходном потенциале с помощью формул (2.152) и (2.156). Подставив эти формулы в выражение точной теории рассеяния (2.56), мы потребовали, чтобы оно свелось к борновскому выражению. Именно это требование (требование применимости теории возмущений) привело нас к псевдопотенциалам (2.163) и (2.170), (2.172).

5. О других псевдопотенциалах. В нашем распоряжении имеются еще два довольно очевидных способа построения формфакторов псевдопотенциала, оба подсказываемые использованной процедурой. Один из этих способов — прямое вычисление формфактора для псевдопотенциала Ллойда (2.105), что даст формфактор, построенный без приближений, поскольку при его построении мы не будем использовать теорию возмущений.

Второй способ — применение модельных функций теории рассеяния в качестве пробных функций для разложения по ним исковой волновой функции Ψ ; это разложение надо подставить в уравнение Шредингера для Ψ , что автоматически приведет нас к псевдопотенциалу.

Первый из этих способов приводит к так называемому ККРЗ-формфактору (формфактору метода Корринги — Кона — Ростокера — Займана, см. §§ 13, 15), а второй (при использовании ОПВ (2.154)) — к так называемому ОПВ-формфактору (формфактору метода ортогонализированных плоских волн, см. § 12). Интересно, что эти два подхода в литературе рассматриваются как принципиально разные, тогда как из приведенного здесь рассмотрения видно, что оба основаны на принципах теории рассеяния.

В главе 4 мы используем оба подхода и сравним их.

Глава 3

ТЕОРИЯ ПОТЕНЦИАЛА

§ 6. Потенциал электрона в атоме

1. **Уравнения Хартри — Фока.** Для описания движения электрона в атоме обычно пользуются приближением Хартри — Фока, вкратце описанным в гл. 1. Выпишем уравнение Шредингера для i -го электрона в атоме в приближении Хартри — Фока [74, 75]:

$$-\nabla^2\Psi_i(\mathbf{r}) + \hat{V}_i^{\text{X}\Phi}\Psi_i(\mathbf{r}) = E_i^{\text{X}\Phi}\Psi_i(\mathbf{r}), \quad (3.1)$$

где

$$\hat{V}_i^{\text{X}\Phi}\Psi_i(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{r}\Psi_i(\mathbf{r}) + \left[\sum_j \int \frac{|\Psi_j(\mathbf{r}_1)|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|} d^3r_1 \right] \Psi_i(\mathbf{r}) - \sum_j \Psi_j(\mathbf{r}) \int \frac{\Psi_j^*(\mathbf{r}_1)\Psi_i(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|} d^3r_1. \quad (3.2)$$

Первый член в (3.2) соответствует притяжению к ядру. Второй член описывает кулоновское отталкивание от всех электронов, он имеет привычный вид — это обычный оператор умножения. Суммирование во втором члене проводится по всем квантовым числам занятых орбиталей (главному n , орбитальному l , магнитному m , спиновому σ) или, как сокращенно говорят, по всем спин-орбиталям. Обратим внимание на то, что имеется взаимодействие электрона с самим собой, возникающее при $j=i$, оно называется кулоновским самодействием. Электрон как бы отталкивается от самого себя.

Третий член в (3.2) называется обменным потенциалом, он является потенциалом притяжения. Обменный потенциал представляет собой интегральный оператор, так как функция Ψ_i входит под знак интеграла. В суммирование по j включены только спин-орбитали с тем же спином, что у орбитали Ψ_i . В этом члене тоже имеется самодействие, которое называется обменным самодействием.

Легко убедиться, что слагаемые с $j=i$ во втором и третьем членах в (3.2) равны друг другу по величине и противоположны по знаку. Таким образом, в методе Хартри — Фока кулоновское и обменное самодействие взаимно компенсируют друг друга. Можно сказать, что в нейтральном атоме валентный электрон движется в поле однократно ионизированного атома, поскольку его потенциал в (3.2) создается всеми электронами, кроме данного.

Выражение (3.2) может быть записано для каждой i -й функции Ψ_i ; каждая функция Ψ_i зависит от всех остальных орбиталей. Уравнение (3.1) должно решаться методом последовательных итераций, т. е. самосогласованием.

2. Релаксация орбиталей и электроотрицательность. Пусть происходит переход электрона с одной орбитали на другую. Ясно, что поскольку изменилась одна из спин-орбиталей, то потенциал (3.2) тоже изменится, а, следовательно, изменятся и все остальные функции. Изменение атомных орбиталей при переходе электрона с одной орбитали на другую называется релаксацией орбиталей.

Понимание того, что орбитали должны релаксировать при электронных переходах, является важным этапом в понимании физики атома. Действительно, обычно говорят, что для переброса электрона с орбитали i (энергия E_i) на орбиталь j (энергия E_j) надо затратить энергию $\Delta = E_j - E_i$. Это утверждение будет неверным, если не добавить слова: в пренебрежении энергией релаксации орбиталей (которая может оказаться достаточно большой, $\sim 1/Z$). Доказательство этого проведено Купмансом [76—78] и часто называется теоремой Купманса.

Релаксация орбиталей особенно существенна в легких атомах, где Z мало. Наглядным примером может служить атом водорода. Энергия уровня электрона в атоме водорода равна 1 Ry . Какая энергия выделится, если позволить атому водорода захватить еще один электрон?

Если не учитывать релаксацию орбиталей, то ответом будет: 1 Ry . Правильный же ответ: $0,055 \text{ Ry}$ [79], т. е. на полтора порядка меньше!

Эффекты релаксации орбиталей исключительно важны при рассмотрении образования химической связи в молекуле и в кристалле. Пусть, например, образуется кристалл гидроксида палладия, PdH . Какой-то из атомов «потянет» на себя электронный заряд. Но какой из них? Уровень в атоме H расположен ниже, чем верхний вакантный уровень в атоме Pd. Следовательно, переход электрона с водорода на палладий энергетически невыгоден. Однако если перенести электрон с атома Pd на атом H, то уровень H поднимется и будет расположен выше, чем уровень Pd, т. е. и этот переход оказывается невыгодным. Тем не менее

ясно, что поскольку атомы H и Pd различны, электронный заряд все же сместится к одному из атомов.

Мерилом способности атома удерживать добавочный электрон может служить полусумма энергий электрона в нейтральном атоме I (т. е. потенциала ионизации нейтрального атома) и энергии в отрицательном ионе S (т. е. потенциала ионизации отрицательного иона). Эту величину называют электроотрицательностью:

$$\mathcal{E} = (I + S)/2. \quad (3.3)$$

Для атома водорода, например, $I = 13,6$ эВ, $S = 0,75$ эВ, $\mathcal{E} = 7,18$ эВ $= 0,528 R\gamma \approx I/2$.

При взаимодействии двух атомов электроны будут смещены к тому из них, у которого электроотрицательность больше. Существует несколько возможных определений электроотрицательности; определение (3.3) называется электроотрицательностью по Малликену [80].

Заметим, что мы неявным образом ввели в рассмотрение концепцию дробного электронного заряда. А именно, электрон представляет собой как бы жидкость, которая может частично перетекать с одного атома на другой, в результате чего уровни этих атомов выравниваются. Таким образом, идея электроотрицательности близко связана с концепцией химического потенциала, хотя и нельзя рассматривать эти вещи как совпадающие.

Возможно, что для атомов и молекул представление об электронах как о жидкости является чрезмерно грубым, так как их волновые функции, а следовательно, и плотность, имеют атомоподобные осцилляции, т. е. плотность электронной жидкости существенно неоднородна. Но для описания кристалла такая модель может оказаться вполне разумной, тем более что на ней основана вся идейная сторона модели ПСЭ.

3. Статистическое приближение. Чтобы не игнорировать полностью атомоподобный характер волновой функции, можно поступить так. Заменяем функции Ψ на модельные функции ϕ , такие, что удастся аналитически вычислить интегралы в (3.2). Ответ преобразуем так, чтобы он выражался через модельную электронную плотность $\rho_{\text{mod}}(\mathbf{r})$, а затем вместо модельной плотности подставим истинную плотность $\rho(\mathbf{r})$. Таким образом, будет учтено и то, что электроны ведут себя как жидкость, и то, что они локализованы.

Если в качестве модельных функций взять плоские волны, то мы фактически будем иметь дело с электронным газом. Мы придем к так называемой статистической модели. Ее не надо путать с приближением Томаса — Ферми. В модели Томаса — Ферми волновые функции электронов, определяющие потенциал, являются («так и остались») плоскими волнами, тогда как в статистической модели — это почти хартри-фоковские атомные орбитали.

Отличие их от «настоящих» орбиталей вызвано тем, что поле, в котором движутся электроны, уже не является хартри-фоковским потенциалом.

Статистическое приближение за последние 20—25 лет стало очень популярным. При неэмпирических расчетах зонной структуры оно используется приблизительно в 90—95% работ. Причина такого успеха заключена в том, что в статистическом приближении вид потенциала (3.2) резко упрощается, тогда как точность расчета падает незначительно.

Ценность всякого упрощения заключается в облегчении процедуры расчета. Какие же члены в (3.2) нуждаются в упрощении?

Перепишем потенциал (3.2), представив его как оператор умножения:

$$V_i^{\text{ХФ}}(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{r} + \sum_j \int \frac{|\Psi_j(\mathbf{r}_1)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d^3r_1 - \sum_j \frac{\Psi_j(\mathbf{r})}{\Psi_i(\mathbf{r})} \int \frac{\Psi_j^*(\mathbf{r}_1) \Psi_i(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d^3r_1. \quad (3.4)$$

В приближении Хартри — Фока потенциал зависит от состояния, на которое он действует. Эта зависимость обусловлена обменным членом. Более того, обменный потенциал $V_i^{\text{обм}}$ сингулярен в тех точках, где $\Psi_i(\mathbf{r}) = 0$, т. е. очень неудобен для использования в качестве локального потенциала.

Ясно, что в первую очередь следует упрощать именно $V_i^{\text{обм}}$. Оказывается, в статистическом приближении это довольно просто сделать. Действительно, пусть мы произвели замену Ψ_j на плоскую волну $|\mathbf{k}_j\rangle$. Тогда обменный потенциал (третий член в (3.4)) имеет вид

$$V_i^{\text{обм}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\Omega_0} \sum_j e^{i(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i)\mathbf{r}} \int \frac{e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j)\mathbf{r}_1}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d^3r_1, \quad (3.5)$$

где суммирование по j теперь проводится по всем векторам, лежащим внутри сферы Ферми. Интегрирование по \mathbf{r}_1 ведется по всему пространству, поэтому мы можем произвести замену переменной, не меняя пределов интегрирования. Интеграл примет формально вид фурье-образа от кулоновского потенциала, с которым мы сталкивались в гл. 1. Используя (1.26), получаем

$$V_i^{\text{обм}}(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\Omega_0} \sum_j \frac{1}{(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j)^2}. \quad (3.6)$$

Таким образом, обменный потенциал для газа свободных электронов не зависит от координаты. Это естественно, так как в газе нет выделенного центра. (Для кристалла, с его трансля-

ционной инвариантностью, такое приближение тоже разумно, хотя следовало бы учитывать неоднородность плотности электронного газа вблизи ядер).

Для электрона, движущегося в атоме, статистическое приближение с не зависящим от координаты потенциалом неудовлетворительно. Поэтому мы должны продолжить наши рассуждения, в соответствии с которыми следует преобразовать $V^{\text{обм}}$ так, чтобы возникло выражение с плотностью электронного газа. Эту плотность мы потом заменим на «истинную».

Начнем с того, что вычислим сумму в (3.6). Заменим суммирование по \mathbf{k}_j интегрированием. Оси координат в \mathbf{k} -пространстве выберем так, чтобы вектор \mathbf{k}_i был параллелен оси Oz . Перейдем к сферическим координатам. Тогда появится интеграл

$$\int_{\text{внутри сферы Ферми}} \frac{d^3k}{(\mathbf{k} - \mathbf{k}_i)^2} = 2\pi \int_0^{k_F} \int_{-1}^1 \frac{d(\cos \Theta) k^2 dk}{k^2 + k_j^2 - 2k_j k \cos \Theta}.$$

Интеграл по $d(\cos \Theta)$ приведет к одномерным интегралам по k , содержащим логарифмы. Эти интегралы берутся по частям. Удобно ввести функцию $F(x)$ (связанную с $\chi(x)$ (1.38)):

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|. \quad (3.7)$$

В результате получим

$$V_i^{\text{обм}} = -\frac{4k_F}{\pi} F\left(\frac{k_i}{k_F}\right). \quad (3.8)$$

Это — k -зависящий потенциал. При $k = k_F$ он имеет сингулярность; это неудобно, поэтому возникает необходимость дальнейшей аппроксимации обменного потенциала («обмена»).

Представляется само собой разумеющимся просто усреднить $V^{\text{обм}}$ по всем занятым состояниям (т. е. по объему сферы Ферми). В результате мы получим так называемое приближение Слэтера для обмена [81]:

$$V_{\text{Сл}}^{\text{обм}} = -3 \frac{k_F}{\pi}. \quad (3.9)$$

Если же проводить усреднение только по поверхности сферы Ферми, т. е. считать, что всюду в зоне обменное взаимодействие такое же, как для фермиевских электронов, то мы получим так называемый обмен по Гаспару — Кону — Шему [82, 83]:

$$V_{\text{ГКШ}}^{\text{обм}} = \frac{2}{3} V_{\text{Сл}}^{\text{обм}} = -2 \frac{k_F}{\pi}. \quad (3.10)$$

Функция $F(x)$ падает с ростом x , поэтому и обмен по Гаспару — Кону — Шему меньше, чем по Слэтеру.

Могут существовать и другие усреднения, т. е. имеется произвол в процедуре усреднения. Учтем это введением подгоночного параметра α :

$$V_{\alpha}^{\text{обм}} = -3\alpha \frac{k_F}{\pi}. \quad (3.11)$$

При $\alpha = 1$ формула (3.11) дает обмен по Слэтеру, при $\alpha = 2/3$ — по Гаспару — Кону — Шему. «Правильное» значение α находится где-то между 1 и $2/3$.

Теперь мы можем вернуться от модельных функций к исходным спин-орбиталиям. Для этого, действуя так же, как во всех статистических методах, мы должны положить, что $k_F = k_F(r)$. Конкретно, выразим k_F через среднюю плотность электронов (которую мы обозначали через ρ_{mod}) и заменим эту плотность на истинную:

$$k_F = (3\pi^2 Z / \Omega_0)^{1/3} = (3\pi^2 \rho_{\text{mod}})^{1/3} = (3\pi^2 \rho(r))^{1/3}.$$

В результате мы получаем так называемое X_{α} -приближение для обменного потенциала, введенное Слэтером [84, 85] (буква X обозначает, что параметр α неизвестен):

$$V_{\alpha}^{\text{обм}}(r) = -\frac{3}{\pi} \alpha \left[3\pi^2 \sum_j \Psi_j(r) \Psi_j^*(r) \right]^{1/3}. \quad (3.12)$$

Итак, от нелокального, зависящего от состояния обменного потенциала (3.2) мы перешли к локальному, одинаковому для всех состояний потенциалу (3.12).

Вывод формулы (3.12), который мы провели выше, во многом основан на интуиции; X_{α} -приближение первоначально было введено Слэтером именно так [81]; усреднение проводилось по объему сферы Ферми, т. е. в (3.12) $\alpha = 1$. Затем было найдено обоснование такого подхода с помощью довольно сложного формализма [82, 83]. При этом оказалось, что использование вариационного аппарата [83] строго приводит к значению $\alpha = 2/3$, но никак не $\alpha = 1$. Это противоречие оказалось связанным с порядком действий при выполнении моделирования.

Действительно, уравнение Хартри — Фока (3.1) было получено вариацией полной энергии. Следовательно, при выводе (3.9) порядок действий был таков: мы сначала проварьировали полную энергию, а затем сделали статистическое приближение (и усреднили по всем состояниям). В работе же Кона и Шема [83] было сделано наоборот: в статистическом приближении было записано выражение для полной энергии, а уже затем проведено варьирование его для построения одноэлектронного уравнения, в которое входит потенциал (усредненный по всем состояниям внутри сферы Ферми). Таким образом, оказалось, что эти две операции — варьирование полной энергии и замена обменного

потенциала статистическим приближением — «не коммутируют друг с другом» [75].

Подход Гаспара — Кона — Шема весьма последователен и обоснован, в настоящее время именно он используется при различных модификациях X_α -приближения.

Должен возникнуть вопрос: почему зависящий от состояния хартри-фоковский потенциал (3.2) можно заменять на X_α -потенциал (3.12), который от состояния не зависит? Действительно, давно известно [86], что разница между ними очень велика, поскольку велика разница между хартри-фоковскими потенциалами, относящимися к различным состояниям.

Ответ таков [75]: из-за изменения вида потенциала меняются также и волновые функции и собственные значения энергии. На кулоновском потенциале изменение волновых функций сказывается незначительно (в среднем плотность меняется мало, а именно она обуславливает кулоновское отталкивание). Для обменного потенциала выполняется приближенное равенство

$$[V_\alpha^{\text{обм}}(\mathbf{r}) - E_i^{X_\alpha}] \psi_i^{X_\alpha}(\mathbf{r}) = [V_i^{X_\Phi}(\mathbf{r}) - E_i^{X_\Phi}] \psi_i^{X_\Phi}(\mathbf{r}), \quad (3.13)$$

которое и дает ответ на наш вопрос.

Таким образом, мы опять столкнулись с идеей псевдопотенциала, в частности с тем, что нельзя сравнивать потенциал и псевдопотенциал непосредственно, а надо сопоставлять результаты их действия на соответствующие волновые функции.

Интересно, что не зависимо от значения α кинетическая и потенциальная энергия в X_α -приближении удовлетворяют теореме вириала [75]. Это важно, поскольку означает, что сделанные приближения «не выводят систему из состояния равновесия».

Заметим, что метод X_α имеет и ряд важных недостатков; прежде всего тот, что статистическое приближение для обмена нарушает компенсацию кулоновского и обменного самодействий. Например, даже в атоме водорода (где всего один электрон) появляется обменный потенциал! Конечно, вводится и кулоновский потенциал «отталкивания электрона от самого себя», но зависимости этих потенциалов от координаты различны. Вблизи ядра кулоновское отталкивание всегда сильнее, чем обменное X_α -притяжение (при разумных значениях α), тогда как на больших расстояниях X_α -обмен спадает медленнее, чем хартри-фоковский обмен. В результате потенциал атома на больших расстояниях отличается от кулоновского.

При вычислении полной энергии в X_α -приближении эти два вклада самодействия компенсируют друг друга, но разница в потенциалах сказывается на собственных значениях энергии. Так, для атома водорода в X_α -приближении низший уровень расположен даже для $\alpha = 1$ при энергии порядка 0,6 Ry, а не 1,0 Ry, как должно быть. Уменьшение величины α приводит к умень-

шению обменного притяжения при неизменном кулоновском отталкивании, в результате чего уровень сместится еще выше.

Чтобы улучшить X_α -приближение, Леттер [87] предложил при больших r «обрывать» обменный потенциал с некоторой перенормировкой его при малых r . Поправка Леттера заметно понижает (см. ниже) уровни, хотя и не выводит их на хартри-фовские значения. К сожалению, поправка Леттера нарушает выполнение теоремы вариала, т. е. сильно влияет на форму волновых функций в среднем. В настоящее время считается, что при расчете атомных волновых функций (для последующего использования их при построении потенциала молекул и кристаллов) лучше поправку Леттера не применять [88]. То, что поправка Леттера влияет на собственные значения, надо иметь в виду при сопоставлении зонных структур с атомными уровнями, поскольку при введении поправки Леттера изменяются не только абсолютные значения атомных энергий, но и относительные значения, например, расстояние между уровнями s - и d -электронов в атомах переходных металлов (см. ниже).

4. Электронные уровни в X_α -приближении. В литературе имеются таблицы атомных волновых функций, атомных потенциалов и электронных уровней, рассчитанных для всех элементов самоогласованным X_α -методом с использованием слэтеровского обмена ($\alpha = 1$) и поправки Леттера [89]. Значения одноэлектронных энергий неплохо в целом по таблице Менделеева согласуются с хартри-фовскими собственными значениями. Но оказывается [75], что собственные функции согласуются хорошо, только если взять $\alpha < 1$.

Это означает некоторую внутреннюю несогласованность X_α -метода. Действительно, даже в модели Хартри — Фока нельзя было отождествлять разность собственных значений энергии с энергией перехода между соответствующими уровнями. В методе X_α этого тем более нельзя делать, так как собственные значения подчинены условию «псевдопотенциальности» (3.13). Следовательно, смысл собственных значений энергии в X_α -методе иной, чем в методе Хартри — Фока, и эти энергии нельзя сравнивать.

Для выяснения физического смысла энергий уровней электрона в методе X_α надо вспомнить, что мы имеем дело со статистическим приближением, в котором числа заполнения состояний являются непрерывными переменными, в отличие от метода Хартри — Фока. Следовательно, в статистическом приближении мы определяем одноэлектронную энергию i -го уровня $E_i^{X_\alpha}$ как производную от полной энергии $U_\Sigma^{X_\alpha}$ по числу заполнения этого уровня n_i :

$$E_i^{X_\alpha} = \frac{\partial}{\partial n_i} U_\Sigma^{X_\alpha}. \quad (3.14)$$

Но в этом случае мы возвращаемся к понятию электроотрицательности. Действительно, по определению:

$$I_i = U_{\Sigma}^{X\alpha}(n_1, \dots, n_i, \dots) - U_{\Sigma}^{X\alpha}(n_1, \dots, n_i - \delta, \dots),$$

$$S_i = U_{\Sigma}^{X\alpha}(n_1, \dots, n_i + \delta, \dots) - U_{\Sigma}^{X\alpha}(n_1, \dots, n_i, \dots),$$

где в методе Хартри — Фока $\delta = 1$, а в статистическом приближении δ может быть малой величиной. Имеем

$$I_i + S_i = U_{\Sigma}^{X\alpha}(n_1, \dots, n_i + \delta, \dots) - U_{\Sigma}^{X\alpha}(n_1, \dots, n_i - \delta, \dots). \quad (3.15)$$

Разлагая правую часть (3.15) вблизи $\delta = 0$, мы получаем, что действительно собственные значения в X_{α} -методе имеют смысл электроотрицательности, определенной для данного состояния:

$$E_i^{X\alpha} = \frac{I_i + S_i}{2} = \mathcal{E}_i. \quad (3.16)$$

В частности, это значит, что для получения численных оценок нельзя сравнивать энергии валентных уровней, найденных методом X_{α} , с энергиями центров тяжести зон в кристалле, или с положениями энергий квазисвязанных состояний. В то же время между ними обязательно существует корреляция, которую можно использовать для качественных оценок.

При расчете энергий электронных переходов с одного уровня на другой в рамках X_{α} -метода надо учитывать релаксацию орбиталей. Соответствующий аппарат оказывается очень простым. Можно показать [75], что энергия перехода определяется с хорошей степенью точности, если представить электрон «размазанным» между начальным и конечным состояниями. А именно, «половина» электрона уже перешла на j -й уровень ($n_j + 1/2$ вместо n_j), тогда как вторая «половина» еще осталась на i -м уровне ($n_i - 1/2$ вместо n_i). С таким дробным заполнением орбиталей надо самосогласованным образом рассчитать энергетическую структуру атома (или молекулы). Разность $\Delta = E_j - E_i$ даст энергию перехода между i -м и j -м уровнями. Совпадение с экспериментом будет лучше, чем разность хартри-фоковских значений. Описанная теория носит название теории переходного состояния [75]. Идея переходного состояния тесно связана с трактовкой значений энергии, как орбитальных электроотрицательностей, так как учитывает понижение всех уровней из-за уменьшения экранирования ядра i -ми электронами и повышение всех уровней из-за улучшения экранирования ядра j -ми электронами (ср. § 9.7, см. также [90]).

Может показаться, что провести самосогласованный расчет с дробными числами заполнения — трудоемкая задача. Наш опыт показывает, что даже на такой маломощной ЭВМ, как ЕС-1022

(быстродействие порядка 80 тыс. опер. \cdot с⁻¹), время расчета не превышает 5—7 мин даже для переходного элемента.

5. Чувствительность результатов к параметру α . Значения α должны определяться с помощью каких-либо оптимизационных критериев или подгоняться под эксперимент. В расчетах атомов пока не проведено таких полуэмпирических вычислений, тогда как для кристаллов имеется ряд расчетов. Определение α путем «оптимизации» может быть проведено различными способами, см., например, [91—95]. Наиболее популярными являются значения α из работ [93, 94] и $\alpha = 2/3$, $\alpha = 1$. Интересно, что по таблице Менделеева величина α убывает от значений, близких к 1, до значений порядка $2/3$ независимо от способа определения α .

Заметим, что по своему смыслу обменный потенциал (3.12) учитывает обмен между электронами как валентных, так и остовных оболочек. Строго говоря, обменное взаимодействие между валентными электронами и взаимодействие валентных электронов с остовными должно описываться с помощью различных значений α [96, 97]. Однако, как правило, этого не делается.

Обычно в теории твердого тела обращается мало внимания на различные тонкости X_α -приближения. Как правило, выбор данного значения α ничем не мотивируется, но на основе полученных спектров делаются какие-то выводы о реальном положении вещей. Особенно это существенно для переходных металлов, для которых взаимное расположение s - и d -уровней сильно зависит от деталей поведения потенциала. Мы не имеем возможности подвергать подробному анализу влияние различных α на зонную структуру. Такие расчеты проводились рядом авторов [98—112]. Но в § 11 мы увидим, что на зависимость зонных уровней от потенциала накладывается зависимость их от точки k -пространства, для которой эти уровни вычисляются: имеется некоторый «эффект отеснения» уровней в зоне от близлежащих законов дисперсии пустой решетки, чье положение различно в разных точках зоны Бриллюэна. Поэтому из этих данных трудно оценить реальную чувствительность энергетического спектра к потенциалу.

Чтобы выделить влияние потенциала «в чистом виде», следует рассмотреть зависимость от α атомных, а не зонных уровней. Напомним, что хотя в X_α -методе атомные уровни $E_i^{X_\alpha}$ не совпадают с хартри-фоковскими $E_i^{X_\Phi}$, тем не менее, должна быть корреляция между ними, как это следует из формулы (3.16) (в методе Хартри — Фока по теореме Купманса $I_i = E_i^{X_\Phi}$).

Поскольку в литературе отсутствуют такие расчеты, мы провели ряд самосогласованных X_α -расчетов атома Cr для различных значений α с учетом и без учета поправки Леттера. Хром явля-

ется типичным переходным металлом. Конфигурация его валентных оболочек считается хорошо установленной, это $3d^5 4s^1$. Результаты расчета представлены на рис. 1.9, где для сравнения приведены хартри-фоковские уровни [113]. Обсудим полученные зависимости.

Прежде всего заметим, что рассматривается спин-неполяризованный вариант, т. е. d -уровень не расщеплен на подуровни;

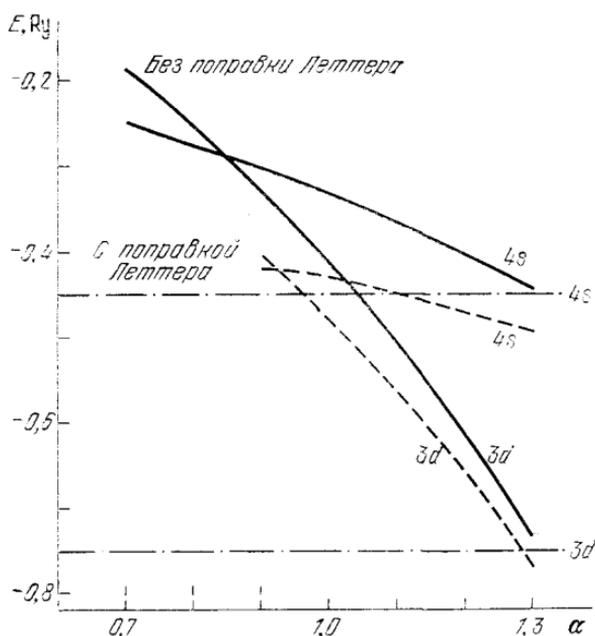


Рис. 1.9. Чувствительность валентных $3d$ - и $4s$ -уровней атома Sr к параметру α в обменном потенциале. Штрих-пунктир — хартри-фоковские энергии уровней.

кратность вырождения d -уровня равна 10. Из сравнения энергий s - и d -уровней мы видим, что оба метода (и метод Хартри — Фока, и метод X_α) дают «дырку в спектре»: s -электрон вместо того, чтобы занять вакантное место на низколежащем d -уровне, занимает высоколежащий s -уровень. Это непривычно с обычной точки зрения, основанной на рассмотрении локальных, не требующих самосогласования (т. е. не зависящих от собственных же волновых функций) потенциалов. Для таких потенциалов одноэлектронные уровни должны заполняться по мере возрастания энергии уровня. Можно сформулировать следующее утверждение. Дырки в спектре отсутствуют для потенциалов, в которых не надо учитывать релаксацию орбиталей при электронных переходах.

Если бы мы рассмотрели атом Cr с конфигурацией $3d^6 4s^0$, т. е. перевели бы s -электрон на более низкий d -уровень, то в силу кулоновского отталкивания этот уровень поднялся бы так, что полная энергия атома возросла, а не уменьшилась. Таким образом, хотя вакантный d -уровень лежит *ниже*, чем s -уровень, переход электрона с s -уровня на d -уровень приводит не к основному, а к *возбужденному* состоянию атома. Конфигурация $3d^6 4s^0$ является возбужденной.

Итак, перевод атома из конфигурации $d^{n-x} s^x$ в конфигурацию $d^{n-x+1} s^{x-1}$ соответствует возбуждению атома. Это происходит из-за того, что при увеличении числа электронов во внутренней области (d -электронов) притяжение ядра резко ослабляется, так как обмен растет недостаточно сильно, чтобы скомпенсировать кулоновское отталкивание. На языке электростатики это означает, что кулоновский потенциал ядра становится сильнее экранирован, когда во внутренней области сосредоточено большее число электронов. Поскольку притягивающая сила потенциала во внутренней области уменьшается, орбитали становятся менее связанными — они «поднимаются вверх» и становятся более диффузными. Ясно, что смещение d -орбиталей будет более сильным, чем s -орбиталей, так как они более чувствительны к потенциалу во внутренней области.

Таким образом, для возбужденной конфигурации d -уровни (а в кристалле — d -зоны) сместятся вверх по отношению к s -уровням (в кристалле — по отношению к s -зонам). Этот эффект действительно наблюдается [114].

Аналогичное явление имеет место и для других переходных металлов: в их одноэлектронном спектре имеются дырки. В кристалле релаксация блоховских волновых функций ничтожно мала, так как число электронов очень велико, и изменение состояния одного из них не сказывается на остальных [75, 77]. Таким образом, в заполненной части спектра кристаллов (под уровнем Ферми) дырок нет. Иногда о пустых состояниях *над* уровнем Ферми тоже говорят как о дырках в зоне.

Следующим интересным фактом является различная чувствительность атомных уровней к величине α : d -уровни зависят от α намного сильнее, чем s -уровни. Представляется заманчивым приписать это специфическому влиянию обменного потенциала на d -электроны и перейти к обсуждению других свойств. Обычно так и поступают.

Для того чтобы выяснить, в чем же специфика влияния обмена на d -электроны (а она существует, поскольку все магнитные явления обусловлены обменным взаимодействием), рассмотрим рис. 1.10, где изображены $3d$ - и $4s$ -электронные плотности в атоме ванадия [104]. Показаны также радиус сферы Вигнера — Зейтца R_a и борковский радиус a_0 (радиус атома водорода, 0,53 Å).

Видно, что валентные s -электроны сосредоточены в основном во внешней области атома (s -область), а d -электроны — во внутренней области (d -область). Даже в изолированном атоме при $r = R_a$ плотность d -электронов сравнима с s -плотностью. Для сравнения приведены парциальные плотности в кристалле, полученные в результате самосогласованного расчета [104]. Видно, что плотность s - и d -электронов смещена во внешнюю область.

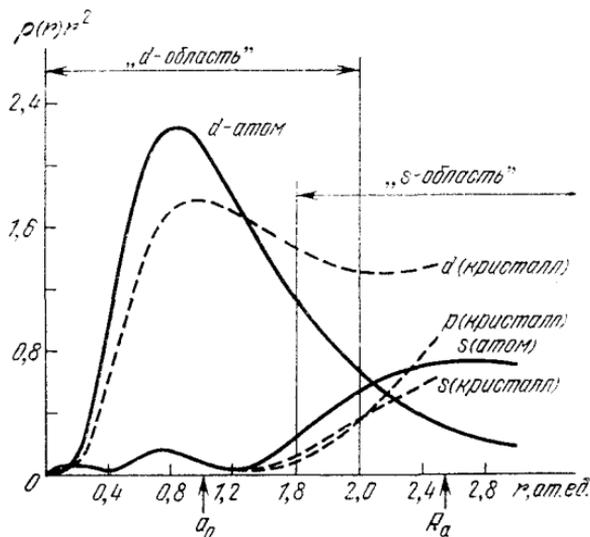


Рис. 1.10. Парциальные плотности электронов в свободном атоме V (жирные) и в кристалле (тонкие линии). Самосогласованный расчет [104].

Кроме того, появилась p -плотность, которой не было в изолированном атоме. Причина этого в том, что p -фазовые сдвиги не равны нулю (ср. с рис. 1.4).

Основная часть плотности $4s$ -электронов сосредоточена во внешней области атома. С другой стороны, основная часть плотности $3d$ -электронов сосредоточена во внутренней области. Заметим, что это соответствует различию в псевдопотенциалах для $4s$ - и $3d$ -электронов.

Действительно, в атоме Sr есть основные s -состояния, что, кстати, видно из осцилляций ρ_{4s} . Для $4s$ -электронов можно ввести псевдопотенциал, «вырезав» основную область потенциала. Тогда на них будет действовать только внешняя область потенциала атома, т. е. мы опять приходим к выводу, что поведение $4s$ -электронов обусловлено особенностями внешней области атома. Этот вывод мы сделали фактически в рамках теории рассеяния, приведшей нас в § 2 к идее псевдопотенциала.

Для $3d$ -электронов нет основных состояний, т. е. для них нельзя ввести псевдопотенциал. На эти электроны действует

полный потенциал атома, в котором основную роль играет кулоновская сингулярность при $r \rightarrow 0$, т. е. для d -электронов важнее внутренняя область атома, и этот вывод сделан опять-таки только с помощью представлений теории псевдопотенциала.

Вернемся теперь к обменному потенциалу метода X_α , чтобы понять специфическое влияние обмена именно на d -электроны. Обменный потенциал (3.12) велик там, где велика плотность электронов. Чем больше электронная плотность, тем больше обменный потенциал притяжения, приводящий к дальнейшему втягиванию плотности в область, где этот потенциал велик, что в свою очередь приводит к дальнейшему усилению обменного потенциала. Такое «самовтягивание» плотности происходит до тех пор, пока кулоновское отталкивание не скомпенсирует притяжение.

Изменение параметра α сильно меняет притяжение там, где плотность велика (внутренняя область), и слабо меняет его там, где плотность мала (внешняя область). В результате, с ростом α d -функции втягиваются внутрь атома сильнее, чем s -функции, что приводит к более резкому понижению d -уровня по сравнению с s -уровнем, как это и показано на рис. 1.9.

Поскольку в методе X_α кулоновское и обменное самодействия не компенсируют друг друга, то «самовтягивание» в методе X_α должно быть больше, чем в методе Хартри — Фока. В результате такого «самовтягивания» волновые функции атома в методе X_α должны быть более «сжаты», чем хартри-фоковские функции, т. е. электроны в X_α -методе локализованы сильнее, чем в методе Хартри — Фока. Этот факт надо иметь в виду при построении кристаллического потенциала с использованием атомных X_α -функций; эти функции надо несколько «размыть». Этого можно добиться, рассматривая возбужденную конфигурацию атома (не обязательно «перебрасывать» на d -уровень целый s -электрон), в которой волновые функции будут более диффузны (см. ниже).

В связи с нашим заключением о сжатости X_α -функций напомним, что расчеты показывают [75], что согласие X_α -функций и хартри-фоковских функций улучшается, если брать $\alpha < 1$, т. е. уменьшить величину X_α -обмена.

Втягивание плотности с ростом α уменьшает роль, которую играет внешняя область. Поэтому с ростом α влияние поправки Леттера сказывается меньше (см. рис. 1.9).

На рис. 1.9 результаты приведены вплоть до $\alpha = 1,3$. Видно, что при этом значении α X_α -уровни (без поправки Леттера) хорошо согласуются с хартри-фоковскими уровнями. Величина $\alpha = 1,3$ выбрана нами не случайно. Она соответствует обменному потенциалу (3.8) на дне зоны свободных электронов, т. е. при $k = 0$.

Действительно, из (3.7) следует:

$$F(k=0) = 1,$$

$$\bar{F}_{\text{Сл}} = \frac{4\pi 3}{\Omega 4\pi k_F^3} \int_0^{k_F} F(k) k^2 dk = \frac{3}{4}, \quad F(k=0) = \frac{4}{3} \bar{F}_{\text{Сл}},$$

т. е. обмен на дне зоны в $4/3$ раза сильнее, чем слэтеровский обмен. По определению X_α -приближения (3.11) это приводит к новому значению $\alpha_{k=0}$:

$$\alpha_{k=0} = 4/3.$$

Напомним, что фактически из тех же соображений мы получили величину $\alpha_{k=k_F}$ для обмена по Гаспару — Кону — Шему:

$$F(k=k_F) = 1/2, \quad \bar{F}_{\text{Сл}} = 3/4, \quad F(k=k_F) = 2/3 \bar{F}_{\text{Сл}},$$

т. е. обмен на уровне Ферми в $2/3$ раза слабее слэтеровского:

$$\alpha_{k=k_F} = 2/3.$$

Обсуждение того, почему при $\alpha_{k=0}$ получается совпадение X_α -уровней и хартри-фоковских уровней, выходит далеко за рамки этого параграфа. Единственно, следует заметить, что условие $k=0$, соответствующее дну зоны в статистическом приближении, тем самым соответствует наимизшему, наиболее выгодному уровню.

6. Изменение уровней вдоль d -периода. Увеличение α (по формуле (3.12)) как бы эквивалентно возрастанию плотности электронов, которая в основном создается d -электронами. Поэтому рис. 1.9 можно рассматривать как модель для описания изменения валентных уровней атома при переходе от одного элемента к другому вдоль периода таблицы Менделеева. На самом деле, при увеличении атомного номера возрастает также притяжение к ядру, которое не компенсируется возросшим кулоновским отталкиванием валентных электронов. Поскольку суммарный потенциал притяжения возрастает, орбитали как бы вытягиваются вглубь атома. При этом d -электроны вытягиваются сильнее, чем s -электроны, так как для последних возрастание заряда ядра во многом скомпенсировано возрастанием числа d -электронов, внутренних по отношению к s -электронам.

Таким образом, рис. 1.9 иллюстрирует разную чувствительность s - и d -уровней к изменению атомного номера.

На рис. 1.11 приведены энергии s - и d -уровней, рассчитанные в самосогласованном X_α -методе [86] с $\alpha = 1$ и с учетом поправки Леттера (изменение хартри-фоковских уровней по периоду приблизительно такое же).

Обратим внимание на то, что для всех элементов незаполненный d -уровень лежит ниже заполненного s -уровня, т. е. инверсии уровней, как на рис. 1.9, не происходит. Отчетливо видна разная зависимость s - и d -уровней от атомного номера, которую мы «предсказали» исходя из общих соображений. К концу периода

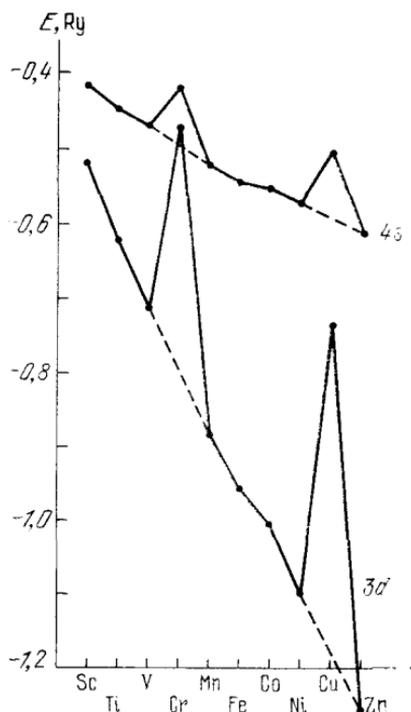


Рис. 1.11. Изменение $3d$ - и $4s$ -уровней изолированных атомов вдоль d -периода (расчет с учетом поправки Леттера и с $\alpha = 1$) [89].

d -уровень попадает практически в область ионного остова. В этом случае энергетический зазор между s - и d -уровнями настолько велик, что повышение d -уровня при переходе на него дополнительного электрона из s -оболочки не может уничтожить получающийся при этом переходе энергетический выигрыш. Поэтому в конце периода d -дырки в атоме заполняются.

Для всех атомов, кроме Cr и Cu, предположена конфигурация $d^{n-2}s^2$, где n — номер группы. На примере Cr и Cu (конфигурация $d^{n-1}s^1$) видно, как влияет на положение уровней заполнение одной из d -дырок: в результате улучшения экранирования ядра притяжение к нему ослабевает, и уровни поднимаются.

В заключение отметим, что хотя данный параграф посвящен в основном X_α -приближению, все выводы о влиянии обменного взаимодействия на энергетическую структуру атомов (и кристаллов) остаются в силе. Это же относится и к анализу различной чувст-

вительности s - и d -электронов к различным областям в потенциале. Так, например, можно заранее сказать, что при образовании кристалла наиболее сильное изменение волновых функций будет наблюдаться для s -электронов, так как сильнее всего потенциал атома изменится во внешней области. В то же время волновые функции d -электронов незначительно изменят свой атомоподобный характер. Таким образом, хотя d -электроны и будут затронуты при образовании кристалла, их нельзя рассматривать на равных основаниях с s -электронами. При переходе от $3d$ -металлов к $4d$ -, а затем к $5d$ -металлам, в остове будут появляться связанные d -состояния, что приведет к большей диф-

физности d -орбиталей, к их меньшей зависимости от внутренней области, т. е. к большей похожести на s -функции (возникнет d -псевдопотенциал). Таким образом, теория псевдопотенциалов, в которой s -электроны рассматривались бы на равных основаниях с d -электронами, будет более успешной для тяжелых d -металлов (но для них могут быть существенны релятивистские поправки).

Заметим, что попытки усовершенствовать X_α -метод продолжают [115—125].

§ 7. Диэлектрическое экранирование

В этом и последующем параграфах мы рассмотрим изменение потенциала атома в кристалле.

1. Понятие о псевдоатоме. В § 2 мы видели, что любой рассеиватель (атом или ион), погруженный в газ свободных электронов, вызывает смещения электронной плотности вокруг себя. Полный смещенный заряд равен заряду Z этого рассеивателя, т. е. можно сказать, что внесенный потенциал экранирован электронным газом.

В реальном кристалле электроны, экранирующие потенциал, отличаются от свободных электронов. В теории псевдопотенциалов этим отличием приходится пренебрегать, потому что иначе модели построения экранированного псевдопотенциала оказываются чересчур сложными. В теории расчета зонной структуры с использованием секулярных уравнений используется процедура построения кристаллического потенциала, учитывающая атомоподобный характер волновых функций экранирующих электронов (см. § 9). В обеих моделях можно рассматривать исходный (внесенный в кристалл) потенциал как единое целое с экранирующим его зарядом, т. е. как кристаллический аналог потенциала атома. Такое образование, исходный потенциал плюс экранирующий его заряд, мы будем называть псевдоатомом¹⁾ вне зависимости от того, экранируется потенциал или псевдопотенциал.

Отличие псевдоатома от истинного атома заключается прежде всего в поведении электронной плотности при $r \rightarrow \infty$: в атоме плотность спадает с r экспоненциально, а показатель экспоненты зависит только от энергетических уровней атома. В псевдоатоме плотность спадает, как $r^{-3} \cos(2k_F r)$ (см. § 2), т. е. намного медленнее, и через k_F зависит от характеристик кристалла.

Итак, пусть $V^{\text{ион}}$ — исходный потенциал, для определенности — потенциал некоторого иона. Пусть $V^{\text{экп}}$ — экранирующий

¹⁾ Правильнее было бы говорить о квазиатоме: во-первых, чтобы не возникало ассоциаций с псевдопотенциалом, а во-вторых — в твердом теле понятие отдельного атома плохо определено. Однако термин «псевдоатом» является общепринятым.

потенциал электронов. Кристаллический потенциал $V^{кр}$ (потенциал псевдоатома) равен их сумме:

$$V^{кр} = V^{ков} + V^{экр}. \quad (3.17)$$

Этот суммарный потенциал действует на электроны и, в свою очередь, требует экранирования. Новый экранированный потенциал опять требует экранировки, и так до бесконечности. Однако ясно, что на каждой новой «итерации» изменение кристаллического потенциала в результате экранирования будет все меньше и меньше. В конце концов кристаллический потенциал окажется самосогласованным, т. е. таким, что если бы мы с самого начала внесли в кристалл именно такой потенциал, то он бы в кристалле не изменился.

2. Диэлектрический оператор. Возникает вопрос: можно ли решить задачу о самосогласовании потенциала в кристалле в общем виде, не прибегая к трудоемкому итеративному процессу самосогласования?

Для этого мы должны выразить $V^{экр}$ через конечный результат экранирования, $V^{кр}$. Чтобы это сделать, проведем следующие рассуждения. Плотность экранирующих электронов обозначим через $\rho^{экр}$. Для простоты будем рассуждать в «операторной» форме.

На любой итерации

$$V^{экр} = \hat{A}\rho^{экр}, \quad (3.18)$$

где \hat{A} — некоторый оператор. Выражение (3.18) утверждает очевидное замечание, что экранирующий потенциал обусловлен отклонениями плотности электронов в электронном газе от однородного распределения. Эти отклонения плотности от однородного распределения (экранирующая плотность) вызваны, с другой стороны, полным кристаллическим потенциалом $V^{кр}$. В общем виде это можно записать так:

$$\rho^{экр} = \hat{B}V^{кр}, \quad (3.19)$$

где \hat{B} — оператор, вид которого предстоит установить.

Таким образом, экранирующий потенциал мы можем выразить через результат его действия:

$$V^{экр} = \hat{A}\hat{B}V^{кр}. \quad (3.20)$$

На этом этапе уже можно наложить условие самосогласованности решения (подчеркнем, что оно еще не было наложено). А именно, предположим, что итерационный процесс доведен до сходимости, и нет разницы между тем потенциалом $V^{кр}$, который обусловил появление экранирующего заряда, и тем кристаллическим потенциалом, который складывается из соответствующего

экранирующего и исходного. Это утверждение позволяет считать величины $V^{кр}$, входящие в (3.17) и (3.20), одинаковыми. Окончательно получаем из (3.17)—(3.20):

$$V^{кр} = V^{ион} + \widehat{A}\widehat{B}V^{кр}. \quad (3.21)$$

Заметим, что мы выразили кристаллический потенциал «сам через себя». Мы могли бы этого не делать, а использовать для построения $V^{кр}$ те или иные модели. Именно с таким подходом мы столкнемся в § 8, и он окажется более гибким, чем рассматриваемый в данном параграфе, так как мы сейчас будем вынуждены прибегать к различным упрощениям самосогласованной модели экранирования из-за чрезмерной сложности получающихся выражений.

Введем операторы

$$\widehat{\varepsilon} = 1 - \widehat{A}\widehat{B}, \quad \widehat{\varepsilon}^{-1} = (1 - \widehat{A}\widehat{B})^{-1}. \quad (3.22)$$

Очевидно,

$$\widehat{\varepsilon}V^{кр} = V^{ион}, \quad V^{кр} = \widehat{\varepsilon}^{-1}V^{ион}. \quad (3.23)$$

Оператор $\widehat{\varepsilon}$ называется диэлектрическим оператором. Формулы (3.17)—(3.23) составляют основу так называемого диэлектрического формализма. Они справедливы как по отношению к потенциалам, так и по отношению к псевдопотенциалам, так как нет ограничений на силу исходного потенциала $V^{ион}$. Однако вычислительные трудности при работе с $\widehat{\varepsilon}$ таковы, что без разложений по малому параметру обойтись не удастся, что и вызывает применение псевдопотенциалов. Формализм диэлектрического оператора используется только в теории псевдопотенциала, а для расчетов зонных структур¹⁾ применяют другие методы построения кристаллического потенциала; в § 9 мы будем сравнивать эти подходы.

3. Диэлектрическая функция $\varepsilon(\mathbf{q})$. Перейдем теперь к конкретным аппроксимациям. Будем использовать матричное представление операторов. Матрицы операторов $V^{ион}$ и $V^{кр}$ составлены из факторов потенциалов. Из (3.22) получаем

$$\sum_{\mathbf{q}'} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \widehat{\varepsilon} | \mathbf{q}' \rangle \langle \mathbf{q}' | V^{кр} | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V^{ион} | \mathbf{k} \rangle.$$

В общем случае матрица ε недиагональна. Для построения самосогласованного потенциала $V^{кр}$ надо получать обратную диэлектрическую матрицу, что представляет собой сложную задачу,

¹⁾ Имеются в виду методы, использующие подход теории рассеяния, а именно — метод присоединенных плоских волн, метод Корринги — Рона — Ростокера и родственные им.

поскольку (как мы убедимся ниже) оператор B нелинеен по $V^{\text{кр}}$. Обращение ε до сих пор проводится приближенно [126—128].

В теории псевдопотенциала используется простое предположение о диагональности матрицы ε . В тех случаях, когда каким-либо образом учитывают недиагональные элементы ε , говорят о «недиагональном» экранировании. Итак, в приближении диагонального экранирования мы приходим к диэлектрической функции $\varepsilon(\mathbf{k}, \mathbf{q})$:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \hat{\varepsilon} | \mathbf{q}' \rangle = \varepsilon(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{q}'}. \quad (3.24)$$

Тогда из (3.23) и (3.24) получаем основную формулу теории диэлектрического экранирования:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V^{\text{кр}} | \mathbf{k} \rangle = \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V^{\text{ион}} | \mathbf{k} \rangle}{\varepsilon(\mathbf{k}, \mathbf{q})}. \quad (3.25)$$

Эта формула близка по смыслу к формулам электростатики, в которых для определения поля в среде надо разделить значение поля в вакууме на диэлектрическую проницаемость среды. Диэлектрическая функция $\varepsilon(q=0)$ есть не что иное, как диэлектрическая проницаемость. Для металлов $\varepsilon(q=0) = \infty$, что означает полное экранирование внешних полей.

Приступим к вычислению матриц A и B . В дифференциальной форме уравнение Пуассона (3.18) имеет вид (в системе СГС)

$$\nabla^2 V^{\text{кр}}(\mathbf{r}) = -4\pi e^2 \rho^{\text{кр}}(\mathbf{r}). \quad (3.26)$$

Переходя к фурье-компонентам потенциала и плотности, имеем

$$V^{\text{кр}}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi e^2}{q^2} \rho^{\text{кр}}(\mathbf{q}), \quad (3.27)$$

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \hat{A} | \mathbf{q}' \rangle = \frac{4\pi e^2}{q^2} \delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{q}'}. \quad (3.28)$$

Для вычисления \hat{B} следует определить $\rho^{\text{кр}}$ через возмущающий потенциал $V^{\text{кр}}$. Для этого выпишем волновую функцию $\Psi_{\mathbf{k}}^{\text{кр}}$ в первом порядке теории возмущений, затем построим кристаллическую плотность (с учетом спина)

$$\rho^{\text{кр}}(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\mathbf{k}} |\Psi_{\mathbf{k}}^{\text{кр}}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.29)$$

и вычтем из $\rho^{\text{кр}}$ исходную однородную плотность, чтобы получить $\rho^{\text{кр}}$.

Итак,

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = |\mathbf{k}\rangle - \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V^{\text{KP}} | \mathbf{k} \rangle}{\varepsilon_{\mathbf{q}} - k^2} |\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle,$$

$$\rho^{\text{KP}}(\mathbf{r}) = \rho^0(\mathbf{r}) - \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{h \leq h_F} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \left[\frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V^{\text{KP}} | \mathbf{k} \rangle}{\varepsilon_{\mathbf{q}} - k^2} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} + \frac{\langle \mathbf{k} | V^{\text{KP}} | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle}{\varepsilon_{\mathbf{q}} - k^2} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \right] d^3k. \quad (3.30)$$

Это выражение мы фактически уже получали в теории рассеяния (§ 4). К нему можно прийти, используя выражение (2.112) для волновой функции и прибегая к борновскому приближению (2.120). Тогда суммы по \mathbf{q} в (3.30) будут следствием использования функции Грина (2.122), а не применения первого порядка теории возмущений.

Имея в виду (3.25), следует перейти к обратному пространству. Тогда суммы по \mathbf{q} исчезнут:

$$\rho^{\text{KP}}(\mathbf{q}) = \rho^0(\mathbf{q}) - \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{h \leq h_F} \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V^{\text{KP}} | \mathbf{k} \rangle}{\varepsilon_{\mathbf{q}} - k^2} d^3k - \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{h \leq h_F} \frac{\langle \mathbf{k} | V^{\text{KP}} | \mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle}{\varepsilon_{\mathbf{q}} - k^2} d^3k.$$

В интеграле «суммирование» проводится по всем \mathbf{k} ; в третьем члене ничего не изменится, если заменить \mathbf{k} на $-\mathbf{k}$. Тогда третий член окажется эрмитово-сопряженным второму. Для эрмитовских потенциалов эти члены будут равны. В результате имеем

$$\rho^{\text{эKP}}(\mathbf{q}) = - \frac{4}{(2\pi)^3} \int_{h \leq h_F} \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V^{\text{KP}} | \mathbf{k} \rangle}{\varepsilon_{\mathbf{q}} - k^2} d^3k. \quad (3.31)$$

Мы получили требующееся соотношение (3.19). Если фактор потенциала зависит от \mathbf{k} , то для проведения интегрирования надо знать эту зависимость. Заметим, что оператор \hat{B} не только нелинеен по степеням V^{KP} в силу теории возмущений, но для нелокальных потенциалов это еще и интегральный оператор.

Для локального потенциала выражение (3.31) упрощается, так как $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V^{\text{KP}} | \mathbf{k} \rangle = V^{\text{KP}}(\mathbf{q})$, и можно вынести $V^{\text{KP}}(\mathbf{q})$ из-под знака интеграла. Тогда остается функция Линдхарда, с которой мы уже сталкивались во Введении, и выражение (3.31) примет вид

$$\rho^{\text{эKP}}(\mathbf{q}) = \frac{Z}{\Omega} V^{\text{KP}}(\mathbf{q}) \chi(\mathbf{q}). \quad (3.32)$$

Окончательно получаем для $\varepsilon(q)$:

$$\varepsilon(q) = 1 - \frac{4\pi Ze^2}{\Omega q^2} \chi\left(\frac{q}{2k_F}\right), \quad (3.33)$$

где

$$\chi(x) = -\frac{1}{2} \left(\frac{2}{3} E_F^0\right)^{-1} \left[1 + \frac{1-x^2}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right]. \quad (3.34)$$

Функция (3.33) называется диэлектрической проницаемостью по Линдхарду [129, 10], хотя фактически впервые ее получил Бардин [130]. Она также называется хартриевской функцией, поскольку при ее построении предполагалось, что возникновение экранирующей плотности приводит к чисто кулоновскому потенциалу $V^{\text{нр}}$. На самом деле изменение электронной плотности меняет и обменный потенциал в газе электронов, и это надо учитывать. Кроме того, следует учесть изменение корреляционного потенциала.

Изложение соответствующей теории увело бы нас слишком далеко. Подробно она обсуждается в [60, 68, 131, 132], мы же приведем здесь лишь основные результаты.

Учет обменно-корреляционного потенциала приводит к замене $A(q)$ на $A(q)p(q)$, где $p(q)$ различно для разных моделей обменно-корреляционного потенциала (соответствующую диэлектрическую функцию помечают звездочкой, т. е. в (3.25) входит ε^*):

$$\varepsilon^*(q) = 1 - \frac{4\pi Ze^2}{\Omega q^2} p(q) \chi\left(\frac{q}{2k_F}\right). \quad (3.35)$$

Обычно для $p(q)$ используют выражение, полученное Хаббардом [133, 134], но имеется также и много других формул, например [135—146] (их краткая сводка имеется в [68, 147]). Недавний анализ в работе [146] показывает, что весьма удачным является учет корреляционных эффектов, проведенный в работе [138].

Влияние выбора конкретной модели учета многоэлектронных эффектов на результаты расчета атомных свойств кристаллов исследовано сравнительно мало [148—154].

Заметим, что поскольку $V^{\text{нр}}(q) = V^{\text{нон}}(q)/\varepsilon^*(q)$, то функция $\alpha(q)$, введенная в (1.39) для отношения $V^{\text{нон}}(q)/V^{\text{нр}}(q)$, в диэлектрическом формализме становится равна $\varepsilon^*(q)$. Если бы экранирование учитывалось другим методом, то в формулы (1.39)—(1.41) по-прежнему входила бы функция $\chi(q)$, хотя $\varepsilon^*(q)$ не появлялась бы.

4. Зависимость диэлектрической функции от q . Исследуем теперь зависимость ε от q . При малых q

$$\chi(q)|_{q \rightarrow 0} = -\left(\frac{2}{3} E_F^0\right)^{-1}, \quad (3.36)$$

и $\varepsilon(q)$ расходится, как q^{-2} .

В точке $q = 2k_F$ χ конечно, но $d\chi/dq$ имеет логарифмическую особенность. Эта особенность очень слаба, на графике $\epsilon(q)$ она практически незаметна [10, 60, 77], но ее существование сказывается на свойствах кристалла, таких, как коновские особенности в фоновых спектрах [10, 60, 77].

При $q \rightarrow \infty$

$$\chi(q) |_{q \rightarrow \infty} \rightarrow -2/q^2, \quad (3.37)$$

и $\epsilon(q) \rightarrow 1$, т. е. для больших q ($q \gg 2k_F$) отличие $V^{кр}(q)$ от $V^{ион}(q)$ исчезает.

Мы видим, что $\epsilon(q)$ является монотонной функцией q и не меняет знака. Экранирование затрагивает малые q . При фурье-преобразовании к реальному пространству малые q соответствуют большим r , т. е. экранирование устраняет кулоновское дальное действие.

Для чисто кулоновского потенциала (1.26), внесенного в газ свободных электронов, теория экранирования с учетом (3.33), (3.34) дает

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V^{кр} | \mathbf{k} \rangle = - \frac{4\pi Z e^2}{\Omega (q^2 + \alpha^2(q))}, \quad (3.38)$$

где

$$\alpha^2(q) = -4\pi Z e^2 \chi(q) / \Omega > 0. \quad (3.39)$$

Выражение (3.38) — просто обобщенное выражение (1.25). Если α не зависит от q , то мы приходим к приближению Томаса — Ферми: экранированный кулоновский потенциал имеет вид (1.24), т. е. дальное действие типа $1/r$ действительно устранено.

Наличие логарифмической особенности в $\epsilon(q)$ приводит к осцилляциям экранирующего заряда в координатном пространстве. Это можно увидеть, совершая фурье-преобразование (3.25):

$$V^{кр}(\mathbf{r}) = \Omega \int \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V^{ион} | \mathbf{k} \rangle}{\epsilon(q)} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d^3q. \quad (3.40)$$

Перейдем в (3.40) к сферическим координатам и дважды проинтегрируем по частям [60, 77]. Тогда появятся вторые производные от $\epsilon(q)$. Все остальные функции слабо зависят от q и могут быть вынесены за знак интеграла. В пределе $r \rightarrow \infty$ получаем:

$$V^{кр}(\mathbf{r}) \rightarrow \frac{3Ze^2}{k_F} \frac{V^{ион}(q = 2k_F)}{\epsilon^2(q = 2k_F)} \frac{\cos(2k_F r)}{(2k_F r)^3}. \quad (3.41)$$

Это — фактически то же самое поведение потенциала и плотности заряда, что и в теории рассеяния (§ 2, (2.94)).

Первопричина осцилляций в обоих подходах одинакова — обрыв энергетического распределения электронов при энергии Ферми. В теории рассеяния этот обрыв проявляется непосредственно.

В диэлектрическом формализме этот обрыв приводит к сингулярности $\epsilon(q)$ при $q = 2k_F$, а уж эта сингулярность сказывается при проведении Фурье-преобразования (3.40).

Было бы неправильно считать, что на больших расстояниях от иона будут только осцилляции типа (3.41). Можно показать [155], что быстрое спадание $\epsilon(q)$ с q (даже без учета сингулярности при $q = 2k_F$) тоже приводит к осцилляциям V^{kr} с r , но эти осцилляции будут модулированы не r^{-3} , а экспонентой, т. е. учет (3.37) приводит к осцилляциям хвоста юкавского потенциала (1.24).

Если потенциал V^{kr} содержит резонансное состояние с энергией E_d , то вблизи E_d резко меняется энергетическое распределение электронов. Следовательно, в реальном пространстве должны возникнуть дополнительные осцилляции плотности заряда и потенциала V^{kr} , подобные тем, что в формуле (3.41), куда вместо k_F войдет $\sqrt{E_d}$. Это было показано Реннертом [156].

Из (3.41) и (1.41) следует, что потенциал косвенного межатомного взаимодействия $\Phi_{\text{вз}}(t)$ обладает Фриделевскими осцилляциями. Если же имеются резонансные состояния, то осцилляции Реннерта тоже будут проявляться в этом потенциале. При расчете атомных свойств кристаллов необходимо так строить псевдопотенциал, чтобы учесть осцилляции Реннерта, поскольку они не проявляются при стандартном построении $\epsilon^*(q)$.

Возникновение осцилляций Реннерта можно учесть *модельно*, добавив в $\epsilon^*(q)$ член с логарифмической сингулярностью при $q = 2\sqrt{E_d}$, где E_d — энергия d -резонанса.

К этому же результату можно прийти и *более строго*, вычисляя диэлектрическую функцию $\epsilon^*(q)$ как матричный элемент [131] «отклика системы на возмущение», на волновых функциях, учитывающих наличие d -электронов. Такая процедура была предложена в [157, 158]. В качестве волновых функций использовались функции, принадлежащие негибридизованным s - (т. е. модели ПСЭ) и d -зонам (т. е. модели ЛКАО). В результате в $\epsilon^*(q)$ возникли члены, отвечающие не только ss - и dd -, но и sd -взаимодействию. Для узких d -зон можно считать, что d -электроны сильно локализованы, их отклик на возмущающий потенциал мал, и dd -взаимодействием в ϵ^* можно пренебречь. Таким образом, ϵ^* состоит из двух слагаемых: одного — отвечающего обычному экранированию s -электронами, и второго — отвечающего экранированию d -электронами (логарифмически сингулярного при $q = 2\sqrt{E_d}$, и потому приводящего к осцилляциям Реннерта).

Этот формализм впоследствии был развит в работах [159—164], причем для благородных металлов недиагональные поправки к ϵ_{sd} оказались малыми по сравнению с диагональной частью [160]. Это — важный результат, так как априори неясна справед-

ливость использования диагонального приближения для переходных металлов.

Роль экранирования чрезвычайно велика. Действительно, если бы мы применяли теорию возмущений для неэкранированного кулоновского потенциала, то ряд теории возмущений расходился бы, так как в неэкранированном потенциале всегда имеются связанные состояния. Это легко доказать для псевдопотенциала типа (2.100) с $V \sim -r^{-1}$, используя критерий Баргманна (2.109). Более того, строго говоря, мы не можем проводить факторизацию (1.21), если в псевдопотенциале существует далекодействующий кулоновский хвост. Действительно, сумма таких вкладов расходится, и мы не имеем права на почленное интегрирование этого ряда, которое возможно только для абсолютно сходящихся рядов. Это неприятное обстоятельство было отмечено в работе [165]. Избежать таких расходимостей можно, считая, что имеется какое-нибудь «фоновое» экранирование, приводящее к короткодействию [165—170].

Таким образом, формулы линейного диэлектрического экранирования верны только для относительно слабых псевдопотенциалов, приводящих к малым возмущениям.

Характеристикой возмущения, вносимого псевдопотенциалом, может служить среднее по объему ячейки Ω_0 значение экранированного псевдопотенциала одного иона. Из выражения (1.23) для формфактора ясно, что это — просто длинноволновый ($q \rightarrow 0$) предел формфактора. Чтобы рассчитать этот предел, достаточно устремить q к 0 в (3.25). Применяя (3.33), (3.36), получаем для псевдопотенциала экранированного иона $W^{кр}$:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^{кр} | \mathbf{k} \rangle = -\frac{2}{3} E_F^0. \quad (3.42)$$

Здесь учтено, что поскольку псевдопотенциал иона $W^{ион}(r)$ при $r \rightarrow \infty$ ведет себя, как $-Ze^2/r$, то его формфактор $W^{ион}(q)$ при $q \rightarrow 0$ равен $-4\pi Ze^2/(\Omega_0 q^2)$ (ср. с (1.26)).

Мы видим, что вне зависимости от того, каким именно был выбран исходный ионный псевдопотенциал, среднее значение кристаллического псевдопотенциала, построенного с помощью линейной теории экранирования (ПЛЭ), одинаково для всех псевдопотенциалов и равно $-\frac{2}{3} E_F^0$. Таким образом, при экранировании происходит отклик на свойства конкретного ионного псевдопотенциала, и его «индивидуальность» нивелируется. В этом и заключается объяснение того факта, что можно построить много псевдопотенциалов, а результаты расчетов с их помощью будут в основном одинаковы.

5. Возможные формы потенциала псевдоатома. Рассмотрим качественно форму, которую имеет экранированный псевдопотен-

циал в зависимости от псевдопотенциала иона. Для этого мы должны от формфактора кристаллического потенциала (3.25) перейти в координатное пространство. Явный вид $\varepsilon(q)$ (3.33) слишком сложен для аналитических вычислений, поэтому необходимо прибегать к модельным функциям $\varepsilon(q)$.

Заметим, что нас теперь интересует не асимптотика потенциала при $r \rightarrow \infty$, а его вид при промежуточных значениях r , где еще нет фриделевских осцилляций. Поэтому мы можем использовать функцию $\varepsilon(q)$ без логарифмической сингулярности. В качестве такой модельной функции мы выберем $\varepsilon(q)$ в приближении Томаса — Ферми (ср. (3.38)):

$$\varepsilon(q) = 1 + \frac{3}{2} \frac{4\pi Z e^2}{\Omega q^2 \varepsilon_F^0}. \quad (3.43)$$

Здесь, как и в [171, 172], перед вторым слагаемым введен множитель $3/2$, чтобы получить правильный длинноволновый предел (3.42).

При выборе псевдопотенциала иона можно прибегнуть к псевдопотенциалу, подсказываемому теорией рассеяния (2.100): прямоугольная яма глубиной A (т. е. $V = -A$) при $r < R$, и кулоновский потенциал притяжения ($V = -Ze^2/r$) при $r > R$, где R — некоторый модельный радиус. Для него существуют две характерные глубины ямы: нулевая, $A = 0$, и яма без скачка потенциала при $r = R$, т. е. $A = Ze^2/R$.

Здесь требуется небольшое отступление о терминологии. Модельный псевдопотенциал, который мы используем, в литературе носит название потенциала Хейне — Абаренкова [10, 46, 54]. Его частные случаи называются псевдопотенциалами Ашкрофта ($A = 0$) и Шоу ($A = Ze^2/R$). При этом мы имеем дело с так называемыми локальными потенциалами, но существует множество нелокальных, для которых величины A и R зависят от орбитального числа l .

Вернемся к построению потенциала псевдоатома (напомним, что псевдоатом — это совокупность исходного и экранирующего потенциалов). Мы будем исследовать форму потенциала псевдоатома в зависимости от предположенной глубины ямы. Тем самым мы окажемся в состоянии проанализировать все возможные формы псевдоатомов, представляемые в теории диэлектрического экранирования.

Вычислим формфактор нашего модельного псевдопотенциала:

$$W^{\text{ион}}(q) = - \frac{4\pi q (Ze^2 - AR) \cos qR + A \sin qR}{\Omega_0 q^3}. \quad (3.44)$$

Подставляя (3.44), (3.43) в (3.25) и переходя в координатное пространство, получаем для экранированного псевдопотенциала

$W^{\text{кр}}$ (это — кристаллический одноузельный потенциал, т. е. потенциал псевдоатома):

$$W^{\text{кр}}(r) = -\text{const} \frac{R}{r} \begin{cases} [A(1+b) - A_s] e^{-d} \text{sh}(ar), & r < R, \\ [A_s \text{ch} d + A(b \text{sh} d - \text{ch} d)] e^{-ar}, & r > R, \end{cases} \quad (3.45)$$

где

$$a^2 = \frac{6\pi Z e^2}{\Omega_0 E_F^0}, \quad d = aR, \quad b = \frac{1}{d}, \quad (3.46)$$

и обозначена глубина ямы для псевдопотенциала Шоу:

$$A_s = \frac{Ze^2}{R}. \quad (3.47)$$

Рассматривая зависимость функции (3.45) от A , легко видеть, что имеются еще два характерных значения глубины ямы:

$$A_{EA} = A_s(1+b)^{-1}, \quad (3.48)$$

$$A_{NA} = A_s(1 - b \text{th} d)^{-1}. \quad (3.49)$$

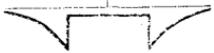
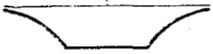
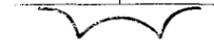
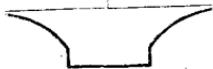
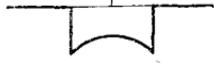
Когда $A = A_s$, псевдоатом не имеет скачка при $r = R$, как и исходный потенциал Шоу (табл. 1.1, № 4). Если $A = A_{EA}$, то $W^{\text{кр}}(r)$ для $r < R$ тождественно обращается в нуль (см. № 2). По аналогии с термином потенциал «пустого острова», используемым иногда для потенциала Ашкрофта, мы вводим здесь термин потенциал «пустого атома», обозначая его первыми буквами от английского «Empty Atom». Следует обратить внимание на сходство псевдоатома с A_{EA} и того псевдопотенциала, который возник в рамках метода фазовых функций (2.99).

Если $A = A_{NA}$, то функция $W^{\text{кр}}(r)$ обращается в нуль при $r > R$, т. е. в этом случае потенциал иона полностью экранирован (см. табл. 1.1, № 6). Электроны вне этого псевдоатома ни притягиваются, ни отталкиваются от него: электронейтральность достигнута уже в пределах сферы радиусом R . Этот случай мы обозначаем как «нейтральный атом», используя первые буквы слов «Neutral Atom».

При изменении A в пределах от $-\infty$ до $+\infty$ прямоугольная яма меняется от бесконечно отталкивательной до бесконечно притягивающей, а псевдоатом меняет форму, как это показано в табл. 1.1. Видно, что если $A < A_{EA}$, то псевдоатом при $r < R$ содержит отталкивательную сердцевину, амплитуда которой постепенно увеличивается с ростом A по абсолютной величине (табл. 1.1, № 1); при $A > A_{NA}$ отталкивание возникает во внешней области псевдоатома и растет с ростом A (№ 7).

Необходимо отметить, что в реальном (не томас-фермиевском) экранировании на «хвосте» каждого псевдоатома возникают фриделевские осцилляции заряда, не фигурирующие в данной модели.

Таблица 1.1. Потенциал иона и потенциал псевдоатома в зависимости от модельной глубины

| № | A | Неэкранированный псевдопотенциал (ион) | Экранированный псевдопотенциал (псевдоатом) |
|---|------------------------|---|---|
| 1 | $-\infty < A < A_{EA}$ |  |  |
| 2 | $A = A_{EA}$ |  |  |
| 3 | $A_{EA} < A < A_S$ |  |  |
| 4 | $A = A_S$ |  |  |
| 5 | $A_S < A < A_{NA}$ |  |  |
| 6 | $A = A_{NA}$ |  |  |
| 7 | $A_{NA} < A < \infty$ |  |  |

Качественные рассуждения, проведенные выше, принадлежат Шоу [172]; имеются и количественные данные, их подтверждающие. В частности, экранированный по Томасу — Ферми псевдопотенциал Ашкрофта ($A = 0$) был получен в [173] с помощью

прямого численного расчета. Там же этот псевдопотенциал был экранирован диэлектрической функцией в приближении Хартри, а затем был вычислен соответствующий потенциал псевдоатома: результаты хорошо согласуются друг с другом и с нашей качественной схемой (табл. 1.1). Отметим также работу [174], в которой численно получены экранированные по Хартри локальные псевдопотенциалы для двух значений A и форма получившегося псевдоатома отвечает рисункам в табл. 1.1, №№ 3, 5. Интересно, что фриделевские осцилляции псевдоатома не попали в рассмотренный в [174] диапазон расстояний от начала координат.

Итак, мы применили модель Томаса — Ферми к диэлектрическому экранированию модельного псевдопотенциала. Это не единственная возможность использования метода Томаса — Ферми в теории твердого тела. В своей классической формулировке¹⁾ метод Томаса — Ферми, будучи применен к кристаллу, не дает минимума его полной энергии как функции от параметра решетки. Однако учет обменного взаимодействия (метод Томаса — Ферми — Дирака — Вейцекера [175, 176], сокращенно ТФДВ) спасает ситуацию. Имеется ряд работ, посвященных применению метода ТФДВ для исследования кристаллов.

Так, метод ТФДВ в рамках теории псевдопотенциалов позволил вычислить радиусы Вигнера — Зейтца первых 55-ти элементов таблицы Менделеева [177]. В подавляющем большинстве случаев согласие с экспериментом не хуже, чем с точностью $\sim 5\%$, причем даже для переходных металлов. Как и следует ожидать, метод ТФДВ дал большую ошибку для неметаллов, в частности, для Si и Ge. Тем не менее, в целом согласие очень хорошее. Метод применялся впоследствии для сплавов [178, 179] и полупроводников [180]. Таким образом, метод Томаса — Ферми для расчета потенциала псевдоатома оказывается достаточно надежным.

6. Потенциал межатомного взаимодействия. Для дальнейшей иллюстрации различных аспектов теории диэлектрического экранирования применим метод Томаса — Ферми к анализу потенциала межатомного взаимодействия (1.43) в рамках теории псевдопотенциала. Рассмотрим простейшую модель псевдопотенциала — кулоновский потенциал ($-Ze^2/r$) с формфактором (1.26) (можно сказать, что это — псевдопотенциал Хейне — Абаренкова с $R=0$). Экранирование учтем в модели Томаса — Ферми (3.43). Однако выше мы говорили о важности учета обмена в этой модели. Следовательно, нам надо принять соответствующие меры предосторожности. Кроме того, необходимо для $\epsilon(q)$ учесть более

¹⁾ Обычно под словами «метод Томаса — Ферми» понимают решение уравнения Томаса — Ферми. В формулах (3.43) — (3.49) мы применяли другой подход.

быстрое спадание, чем q^{-2} с ростом q . Введем в (3.43) «среднюю» поправку на чисто кулоновские эффекты C , и на обменно-корреляционные — X . Введем $p^2 = a^2 C^2$ и $g^2 = a^2 X^2$. Диэлектрическая функция $\epsilon(q)$ без учета обмена есть $\epsilon = 1 + p^2/q^2$, а с учетом обмена и корреляции $\epsilon^* = 1 + g^2/q^2$. Функция $\chi(q)$ есть просто: $-\Omega a^2/8\pi e^2$; формула для a^2 дается выражением (3.46).

Потенциал межатомного взаимодействия имеет вид (1.43) [68]:

$$\Phi(r) = \frac{Z^2 e^2}{r} + \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int [W_{\text{кр}}(q)]^2 \chi(q) \epsilon^*(q) e^{iqr} d^3q.$$

В нашей модели псевдопотенциала и экранирования интеграл вычисляется аналитически

$$\Phi(r) = \frac{Z^2 e^2}{X^2 r} [X^2 - 1 + e^{-gr}]. \quad (3.50)$$

Этот потенциал не имеет осцилляций, поскольку использована не линдхардовская, а томас-фермиевская функция.

Выясним, при каких условиях $\Phi(r)$ может иметь минимум, соответствующий равновесному расстоянию между атомами в кристалле. Условие наличия минимума получаем дифференцированием (3.50) по r :

$$(1 + gr) \exp(-gr) = 1 - X^2. \quad (3.51)$$

Левая часть (3.51) есть гладко спадающая с r положительная функция, равная 1 при $r=0$. Таким образом, существование или несуществование равновесного расстояния в такой модели кристалла зависит от того, чему равна правая часть (3.51).

По своему смыслу величина X^2 означает некоторое эффективное среднее от функции $p(q)$ в (3.35), которая вне зависимости от конкретной модели монотонно падает с ростом q от 1 до 0,5 или даже до еще меньшей величины [68]. Таким образом, мы можем считать

$$X^2 < 1. \quad (3.52)$$

Следовательно, если поправка на обмен учтена, то правая часть (3.51) всегда меньше единицы, и поэтому (3.51) всегда имеет решение. Если же обмен не учитывать, т. е. положить $X=1$, то притяжения между атомами не возникает, и кристалл не образуется, как это и получается в обычной модели Томаса — Ферми.

Интересно, что даже такая простая модель позволяет для каждого элемента подобрать свое значение «эффективного обмена» и для каждого элемента добиться не только качественного, но и количественного согласия теории с экспериментом: совпадения расстояния, вычисленного по (3.51), с радиусом первой координационной сферы кристалла.

Учитывая, что $1 - X^2 > 0$, перепишем (3.50) в виде

$$\Phi(r) = B \frac{\exp(-gr)}{r} - A \frac{1}{r}, \quad (3.53)$$

где A и B положительны. В таком виде потенциал межатомного взаимодействия отвечает потенциалу Борна — Майера. В определенном смысле мы с помощью теории псевдопотенциала получили обоснование потенциалов Борна — Майера, часто используемых при анализе сил межатомного взаимодействия.

Интересно, что истолкование коэффициентов A и B в (3.53) близко к принятому в теории потенциалов Борна — Майера. Действительно, отталкивание в (3.53) обусловлено членом, возникающим из-за межэлектронного взаимодействия, и это — общая черта обоих подходов. Притяжение также обусловлено взаимодействием электронов. Однако имеется и существенная разница. В стандартной трактовке потенциалов Борна — Майера отталкивание при $r \rightarrow 0$ связывается с обменным взаимодействием оболочек атомов при слишком малых расстояниях между этими атомами. Мы видим, что в теории псевдопотенциала это отталкивание скорее обусловлено кулоновским членом, тогда как обменное взаимодействие играет стабилизирующую роль при образовании кристалла. Если обмен не учтен, то минимум не появляется.

Конечно, такие рассуждения о влиянии обменного взаимодействия на устойчивость кристаллических структур не следует воспринимать как более чем полуинтуитивные. Но они показывают, что при анализе свойств кристаллов правильный учет обменно-корреляционного взаимодействия может оказаться очень важным.

7. Экранированный потенциал и сходимость рядов. Обратим внимание читателя на следующее любопытное обстоятельство. Мы использовали кулоновский потенциал. При его экранировании связанные состояния (всегда существующие в кулоновском потенциале) могли и исчезнуть, так как экранирование приводит к появлению внутри потенциала дополнительного кулоновского отталкивания. Экранированный потенциал (псевдоатом) имеет вид

$$W^{\text{кр}}(r) = -\frac{Ze^2}{r} \exp(-gr).$$

Вычислим для этого потенциала интеграл Баргманна (2.109):

$$B_1 = \frac{Ze^2}{g^2} = \frac{Ze^2}{a^2 X^2}.$$

Чтобы в экранированном кристаллическом потенциале отсутствовали связанные состояния, мы должны иметь $B_1 < 1$, т. е. $X^2 > Ze^2/a^2$. Для оценки X^2 вычислим величину Ze^2/a^2 , используя

(3.46). В результате получаем, что для меди, например, следует взять $X^2 > 1,53$; для цезия $X^2 > 3,04$; для молибдена $X^2 > 5,53$. Все эти цифры противоречат условию (3.52).

Следовательно, в использованном нами экранированном псевдопотенциале было *связанное состояние*, а мы все-таки сумели получить физически осмысленные результаты об устойчивости кристаллов. Таким образом, мы сталкиваемся с некоторым парадоксом, поскольку в § 4 доказывали, что ряд теории возмущений расходится для потенциала, имеющего *связанные состояния*. Возможно, дело в том, что расходимость теории возмущений становится критической только при переходе к бесконечному числу членов в разложении. Иными словами, расходимость бесконечного ряда теории возмущений может на практике не являться препятствием при расчете свойств кристаллов, поскольку используется конечное число членов. (В § 12, п. 2 мы будем говорить о применении секулярного уравнения метода ОПВ для расчета зонной структуры, которое, строго говоря, нельзя использовать, если взять бесконечное число членов в разложении волновой функции по пробным функциям. Тем не менее, метод ОПВ работает, хотя и не дает очень точных результатов.)

Возможен и другой ответ. В § 4 мы видели, что для любого изолированного потенциала, экранированного с помощью диэлектрического формализма, ряд теории возмущений должен расходиться. Поскольку все псевдопотенциалы экранированы именно так, то значит ли это, что вся теория псевдопотенциала никуда не годится, хотя с ее помощью получено большое число важных результатов? Конечно, нет. Парадокс разрешается, как ни странно, тем, что в кристалле мы имеем бесконечно много таких «плохих» потенциалов. В результате их сложения происходит понижение полного потенциала; связанные состояния оказываются в зоне проводимости и «разрушаются», так как движение «связанного» электрона становится инфинитным.

Иными словами, кристаллический потенциал, созданный всеми псевдоатомами кристалла, может быть разложен на одноузельные вклады бесконечным числом способов. Естественно, что можно разбить этот потенциал на такие потенциалы, в которых *есть* связанные состояния. Но быть может, удастся построить его из одноузельных потенциалов (одинаковых для всех узлов), в которых *нет* связанных состояний? Понятно, что решение вопроса о сходимости ряда не может зависеть от нашего произвола в разбиении потенциала. Именно поэтому важно понимать, что сходимость теории возмущений определяется *суммарным* кристаллическим потенциалом, а не одноузельным.

Обратим внимание на следующую черту экранирования: в зависимости от «силы» исходного модельного псевдопотенциала, т. е. от глубины ямы, в экранированном псевдопотенциале появ-

ляется отталкивательная область внутри ямы (конечные размеры области) или вне ямы (бесконечные размеры). По критерию Баргманна (2.111) следует учитывать только притягивающую область, и мы видим, что в зависимости от величины A в псевдоатоме может существовать или не существовать связанное состояние. Как и следовало ожидать, сходимость ряда теории возмущений определяется глубиной ямы. С другой стороны, по критерию сходимости (2.118) следует учитывать как отталкивательную, так и притягивающую области псевдоатома, а в этом случае можно получить совершенно другие результаты. (Простая аналитическая форма (3.45) позволяет легко вычислить первый момент псевдоатома (§ 4.1), а затем потребовав, чтобы он обращался в нуль, согласно критерию Пендри (2.135) получить новый оптимизированный псевдопотенциал).

8. Экранирование в сплавах. Диэлектрический формализм особенно удобен при анализе неупорядоченных систем. В этом случае вся информация о расположении атомов сосредоточена в структурном факторе $S(\mathbf{q})$. Каждый ион по-прежнему экранируется независимо от окружающих, т. е. все одноузельные потенциалы одинаковы.

В реальном случае должна существовать зависимость экранированного одноузельного потенциала от его положения в кристаллической решетке неупорядоченного кристалла, но в диэлектрическом формализме в линейном приближении это не учитывается.

Аналогичная ситуация возникает в теории псевдопотенциала и при рассмотрении сплавов. Полный псевдопотенциал кристалла может быть записан в виде

$$W^{\text{кр}}(q) = S(q) \frac{c_A W_A^{\text{ион}}(q) + c_B W_B^{\text{ион}}(q)}{\epsilon^{\text{спл}}(q)}, \quad (3.54)$$

где $W_{A,B}^{\text{ион}}$ — псевдопотенциалы ионов компонентов A и B , а $c_{A,B}$ — концентрации компонентов. Функция $\epsilon^{\text{спл}}$ определяется с помощью $Z^{\text{спл}} = c_A Z_A + c_B Z_B$.

Строго говоря, в псевдопотенциале (3.54) нельзя выделить вклады от каждого компонента, хотя это «хочется» сделать, поскольку члены в (3.54) сгруппированы удобным образом. Такой вид экранированного псевдопотенциала — следствие линейности экранирования, предположенной ранее. Действительно, рассмотрим экранирующий псевдопотенциал (3.20): $V^{\text{экр}} = \hat{A} \hat{B} W^{\text{кр}}$, где \hat{B} — оператор «теории возмущений». Если бы мы использовали члены выше первого порядка малости в теории возмущений, то $V^{\text{экр}}$ не был бы линеен по псевдопотенциалам компонентов, и было бы нельзя выделить экранирование для компонентов A и B .

В линейном приближении такое разделение экранирующих вкладов можно провести, в результате чего мы можем написать

$$W_{A,B}^{\text{кр}}(\mathbf{q}) = W_{A,B}^{\text{нон}}(\mathbf{q})/\varepsilon^{\text{спл}}(q). \quad (3.55)$$

Это значит, что в теории диэлектрического экранирования для сплавов псевдопотенциал каждого компонента экранируется независимо от того, в состоянии ли кристалл «предоставить» нужное число электронов для экранировки или нет.

В § 6 мы видели, что изолированный атом может принять избыточное по сравнению с зарядом ядра число электронов, поскольку это выгодно энергетически. Аналогичное явление может возникать и в теории диэлектрического экранирования в сплавах, где средняя плотность электронов в кристалле с компонентом B может оказаться больше, чем без него (валентность Z_B больше, чем Z_A). Таким образом, компонент с меньшей валентностью зарядится отрицательно; но (для металлов) малая валентность соответствует щелочным и щелочно-земельным металлам, т. е. мы получим, что атомы этих металлов ведут себя, как акцепторы электронов, а не как доноры, что противоречит хорошо известным фактам из курса школьной химии.

В гомоатомных металлах такого натекания не происходит, так как средний заряд на одну элементарную ячейку соответствует валентности иона. В § 10 мы увидим, что в чистых металлах, действительно, полное число принятых электронов равно валентности.

Видимо, наилучшее описание экранирования достигается для сплава из компонент одинаковой валентности. Различие в химической природе атомов будет выявляться с помощью формулы (3.32): чем глубже исходный псевдопотенциал, тем больше должна быть экранирующая плотность, что соответствует приблизительно правильному распределению заряда в сплаве. Почему — приблизительно? Потому, что второй компонент тоже будет «тянуть» на себя электроны, «мешая» первому. В результате возникает «компромиссное» распределение плотности в районе между атомами (аналог ковалентной связи). В диэлектрическом же формализме эта область будет неизбежно обеднена электронами. Интересно, что в расчетах параметров ближнего порядка (§ 25) [182] наилучшие результаты получаются именно для компонент с близкими валентностями.

§ 8. Самосогласованность потенциала и аддитивное экранирование

1. Проблема самосогласованного потенциала. В предыдущем параграфе мы рассмотрели теорию самосогласованного экранирования потенциала в рамках диэлектрического экранирования. Но

на самом деле эта теория не является самосогласованной. Чтобы доказать такое утверждение, вернемся к диэлектрическому экранированию потенциала, централизованного на каком-то конкретном узле кристаллической решетки. Будем называть такой потенциал одноузельным.

Формула (3.25) должна рассматриваться как относящаяся к полному кристаллическому потенциалу $\mathcal{U}^{\text{кр}}$, состоящему из суммы одноузельных вкладов. Применяя факторизацию (1.21), получаем, что выражение (3.25) справедливо и для каждого одноузельного потенциала. Это значит, что формфакторы потенциалов отдельных ионов экранируются независимо друг от друга. Поскольку преобразование Фурье линейно, то и потенциалы отдельных ионов в реальном пространстве экранируются независимо друг от друга. Все влияние соседних ионов на данный ион сводится к тому, что каждый из этих ионов предоставляет свои Z электронов в однородный газ. Можно сказать, что затем каждый ион берет необходимое ему число электронов из «общего котла» безотносительно к тому, как дела у соседа!

Суммарная кристаллическая плотность будет, конечно, представлять собой сумму одноузельных плотностей, поскольку фриделевские «хвосты» плотности каждого псевдоатома перекрываются:

$$\rho^{\text{кр}}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} \rho(\mathbf{r} - \mathbf{t}_{\nu}). \quad (3.56)$$

Следовательно, во внутренней области каждого иона оказывается дополнительная, не учтенная нами ранее плотность, которая будет приводить к дополнительному экранированию иона.

То же самое можно качественно увидеть и из формулы для сложения потенциалов: внутри каждого псевдоатома будут приходить «хвосты» потенциалов соседних псевдоатомов, что будет вызывать изменение потенциала каждого данного псевдоатома, в противоречие утверждению диэлектрической модели, что мы построили самосогласованный потенциал. Но противоречие ли это?

Напомним рассуждения конца предыдущего параграфа, где обсуждался вопрос о том, что окончательный (суммарный) кристаллический потенциал может быть выражен бесконечным числом способов через одноузельные вклады. Ясно, что в принципе можно разбить этот потенциал на сумму *неперекрывающихся* потенциалов; тогда при суммировании таких одноузельных вкладов, т. е. псевдоатомов, изменения псевдоатомов не будет происходить.

Можно ли назвать потенциалы таких псевдоатомов самосогласованными? С точки зрения того, что каждый псевдоатом не меняется при помещении его в кристалл — несомненно, да. Но с

точки зрения экранирования иона однородным газом — конечно нет: введя неперекрывающиеся потенциалы, мы как бы поставили искусственные барьеры на границе каждого псевдоатома, «запретив» взаимопроникновение электронных плотностей. В однородном газе никаких границ вокруг атома быть не может, поэтому должно произойти «размывание» плотности такого псевдоатома, поскольку с точки зрения граничных условий в однородном газе она слишком «компактна».

Следовательно, надо всегда иметь в виду, что самосогласование подразумевает подчинение каким-то граничным условиям. Потенциал, бывший самосогласованным для одних граничных условий, может оказаться несамосогласованным для других граничных условий. Этот очевидный факт часто упускают из виду при обсуждении самосогласованных потенциалов.

Итак, диэлектрический формализм дает экранированный потенциал, самосогласованный для однородного электронного газа и несамосогласованный для кристалла. Конечно, дело не в самом формализме диэлектрического экранирования, а в линейном приближении по возмущающему потенциалу (3.31), использованному в нем.

2. Аддитивное экранирование. Можно предложить иную процедуру самосогласованного экранирования, чем диэлектрический формализм.

А именно, в диэлектрическом методе мы сначала накладываем требование самосогласованности экранирования (выражая экранирующую плотность через конечный результат), а затем прибегаем к различным упрощениям, т. е. к некоторым модельным представлениям. Возможна обратная процедура: сначала упростить формулы, т. е. построить модель сначала, а уж затем требовать самосогласования. Преимуществом такого метода будет являться его гибкость и наглядность при построении исходной модели экранирования: легче сознательно совершенствовать некоторую известную модель, чем «наощупь», не зная последствий делаемых приближений, разрабатывать точное описание.

Такую процедуру, обратную по последовательности действий диэлектрическому методу, будем называть в дальнейшем методом аддитивного экранирования, поскольку в формулу для экранированного потенциала $W^{кр}$ (3.17) исходный и экранирующий потенциалы входят на равных основаниях, аддитивно.

В чем же отличие аддитивного экранирования от диэлектрического? В обеих теориях кристаллический потенциал $W^{кр}$ записывается как сумма исходного $V^{ис}$ и экранирующего $V^{экр}$ потенциалов. Затем $V^{экр}$ с помощью (3.18) выражается через экранирующую плотность $\rho^{экр}$. В обоих случаях мы требуем, чтобы результат был самосогласован, т. е. чтобы $\rho^{экр}$ выражалось через $W^{кр}$ с помощью (3.19). Вводя $\hat{C} = \hat{A}\hat{B}$, получаем интегральное

уравнение для $W^{кр}$, справедливое в обоих подходах:

$$W^{кр} = V^{исх} + V^{экр}, \quad (3.57)$$

$$W^{кр} = V^{исх} + \hat{C}W^{кр}. \quad (3.58)$$

В диэлектрическом формализме мы решаем (3.58) точно, записывая решение в виде

$$W^{кр} = (1 - \hat{C})^{-1} V^{исх}. \quad (3.59)$$

Затем мы начинаем упрощать оператор $(1 - \hat{C})^{-1}$, требуя его диагональности, малости возмущения и т. д. В первом приближении решение (3.59), бывшее «точным», можно записать, разлагая $(1 - \hat{C})^{-1}$ по степеням \hat{C} :

$$W_{(1)}^{кр} = V^{исх} + \hat{C}V^{исх}, \quad (3.60)$$

где $V^{исх}$ — нулевое приближение для $W^{кр}$.

В теории аддитивного экранирования интегральное уравнение (3.58) для построения самосогласованного (точного) потенциала надо решать итерациями, записав его в виде

$$W_{(n)}^{кр} = V^{исх} + \hat{C}W_{(n-1)}^{кр}, \quad (3.61)$$

где $W_{(n)}^{кр}$ — кристаллический потенциал на n -й итерации. Кристаллический потенциал до начала итераций (на нулевой итерации) равен $V^{исх}$. Следовательно, в первом приближении теории аддитивного экранирования мы получаем

$$W_{(1)}^{кр} = V^{исх} + \hat{C}V^{исх}, \quad (3.62)$$

что совпадает с первым приближением теории диэлектрического экранирования (3.60). (Фактически мы с этим столкнемся ниже, при сравнении диэлектрического и аддитивного экранирования для «электронейтрального» псевдоатома.)

В следующих приближениях между формулами этих двух теорий возникает разница. После N -й итерации аддитивного экранирования мы получаем N -й порядок теории возмущений по неэкранированному потенциалу (ср. с (2.113) и (2.147)):

$$W_{(N)}^{кр} = V^{исх} + \hat{C}V^{исх} + \hat{C}V^{исх}\hat{C}V^{исх} + \dots + (\hat{C}V^{исх})^N. \quad (3.63)$$

Для N -го члена в разложении (3.59) получаем другое выражение:

$$W_{(N)}^{кр} = V^{исх} + \hat{C}V^{исх} + \hat{C}\hat{C}V^{исх} + \dots + (\hat{C})^N V^{исх}. \quad (3.64)$$

Разница в этих выражениях должна быть связана с тем, что оператор \hat{C} является нелинейным, а как следствие этого, он зависит от того потенциала, на который действует. Поэтому в (3.64) \hat{C} определяется из-за (3.58) окончательным самосогласованным

кристаллическим потенциалом $W^{кр}$, тогда как в (3.63) в каждом i -м члене оператор определяется кристаллическим потенциалом i -й итерации.

Так или иначе, ясно, что процесс самосогласования потенциала эквивалентен суммированию ряда теории возмущений типа (3.63) или (3.64). Следовательно, вопросы сходимости теории возмущений переходят из чисто «академической» проблемы во вполне прикладную задачу сходимости итерационных процессов при самосогласовании кристаллического потенциала.

Заметим также, что выход за рамки линейного приближения в теории диэлектрического экранирования, так называемое «нелинейное экранирование», означает учет следующих членов в зависимости $\rho^{экр}$ от $W^{кр}$, т. е. нелинейность операторов \hat{B} в \hat{C} . С другой стороны, вопрос об эквивалентности самосогласованного линейного диэлектрического экранирования и нелинейного диэлектрического экранирования еще не исследован. Ясно только, что самосогласование означает выход за рамки линейного экранирования.

Сравнивая ряды (3.63) и (3.64), мы видим, что ряд для аддитивного экранирования может сходиться быстрее или медленнее, чем для диэлектрического. Но в силу большей простоты и наглядности функциональной зависимости (все операции проводятся в координатном пространстве) мы можем подбирать те или иные модели экранирования в аддитивной теории, приближающие ее к самосогласованному результату¹⁾.

3. Самосогласование и электронейтральность. Перейдем теперь к вопросу о том, каковы должны быть эти модели потенциала, самосогласованного с учетом кристаллического окружения.

Можно рассуждать так. Каждая ячейка Вигнера — Зейтца должна иметь столько электронов, каков заряд находящегося в ней иона, т. е. Z . Это следует из того, что все ячейки Вигнера — Зейтца одинаковы, и если хотя бы одна из них была заряжена, то и все остальные тоже были бы заряжены, т. е. был бы заряжен и кристалл в целом, чего по предположению нет. Таким образом, электронейтральность ячейки Вигнера — Зейтца есть следствие трансляционной инвариантности незаряженного кристалла.

За пределами ячейки Вигнера — Зейтца не должно быть ни притягивающего, ни отталкивающего потенциала, так как в силу электронейтральности достигнута полная компенсация заряда. Следовательно, одноузельный кристаллический псевдоатом, под-

¹⁾ Для построения самосогласованного потенциала аддитивного экранирования в зонной теории выполняют серию трудоемких процедур на ЭВМ. А именно, решая секулярное уравнение, находят $E(\mathbf{k})$ и волновые функции электронов, по которым строят кристаллический потенциал (потенциал следующей итерации), после чего процедура повторяется. Построение $U_{исх}$ («стартового» потенциала) описано в § 9.

чиняющийся «кристаллическим» условиям самосогласованности потенциала, должен быть псевдоатомом с ограниченным «радиусом действия»:

$$W^{np}(\mathbf{r})|_{|\mathbf{r}| > |\mathbf{R}_{ws}|} = 0, \quad (3.65)$$

где \mathbf{R}_{ws} — вектор, находящийся на границе ячейки Вигнера — Зейтца. Эта формула отрицает существование фриделевских осцилляций, что неверно для одиночного рассеивателя в газе электронов, но правильно для бесконечной совокупности таких рассеивателей (кристалла), где все фриделевские «хвосты» одинаковы и должны быть отсуммированы.

При объединении одноузельных потенциалов, подчиняющихся условию (3.65), в кристаллический потенциал, являющийся их суммой, соседние по решетке потенциалы не будут влиять друг на друга, как было раньше. Следовательно, потенциал, подчиняющийся условию (3.65), более «самосогласован», чем тот, который этому условию не подчиняется. Поэтому можно рассматривать выражение (3.65) как некоторый критерий оптимизации для потенциала или шире — для псевдопотенциала.

При реализации этого критерия на практике возникает трудность оперирования со сложной формой поверхности ячейки Вигнера — Зейтца. Эту сложность можно обойти стандартным образом: заменить многогранную ячейку Вигнера — Зейтца на равновеликую ей сферу Вигнера — Зейтца. Объем сферы Вигнера — Зейтца равен атомному объему Ω_0 (объему, приходящемуся на один атом), радиус этой сферы будем поэтому обозначать как R_a . Перепишем условие (3.65) в сферически-симметричном виде:

$$W^{np}(\mathbf{r})|_{|\mathbf{r}| > R_a} = 0. \quad (3.66)$$

Здесь необходимо сделать отступление. Выбирая псевдоатомы сферически-симметричными с радиусом R_a , мы получаем, что они будут перекрываться. Чтобы этого не происходило, в качестве радиуса R_a следовало бы взять МТ-радиус, равный половине расстояния между ближайшими соседями (понятие о МТ-потенциалах введено в § 2). Но в этом случае весь заряд Z будет сосредоточен в области, существенно меньшей, чем сфера Вигнера — Зейтца, что является условием заведомо более сильным, чем (3.65). Действительно, МТ-сфера — это сфера, вписанная в ячейку Вигнера — Зейтца, и у нас нет оснований предполагать, что весь заряд стянут в эту сферу. Возможно, надо рассматривать R_a как модельный радиус, но исследований этого вопроса в литературе нет. Итак, мы считаем, что модельный радиус в формуле (3.66) равен атомному радиусу R_a , определяемому как радиус атомной сферы Ω_0 (сферы Вигнера — Зейтца).

Заметим, что критерий (3.65) на самом деле содержит два условия. Первое из них, более сильное, может быть применено как

условие экранирования: это требование ограниченности радиуса действия потенциала (кстати, оно автоматически приводит к устранению расходимости длинноволнового предела формфактора).

Второе условие, электронейтральность ячейки Вигнера — Зейтца, является дополнением к первому.

4. Сравнение моделей экранирования. Возникает желание сравнить описанные два подхода к экранированию потенциалов: диэлектрическое и аддитивное экранирования. Мы это сделаем для потенциалов, подчиняющихся критерию оптимальности (3.66). Это позволит нам избежать дополнительных трудностей по оценке надежности наших выводов.

Действительно, как построить псевдоатом, подчиняющийся критерию (3.66), если мы используем диэлектрическое экранирование? Единственный путь — это перейти от формфактора экранированного псевдопотенциала (3.25) к его прообразу в реальном пространстве, а затем попытаться так подогнать параметры псевдопотенциала, чтобы условие (3.66) было выполнено. Ясно, что из-за наличия фриделевских осцилляций это невозможно: обязательно в рамках диэлектрического экранирования будет взаимонепрониновение «хвостов» псевдоатомов.

В этом случае нам приходит на помощь задача, уже решенная нами в § 7.5, где мы рассматривали приближение Томаса — Ферми для экранирования. В этом приближении не возникает фриделевских осцилляций, т. е. недостаток с точки зрения диэлектрического экранирования (для потенциала, погруженного в электронный газ) оказывается преимуществом для потенциала, погруженного в «сообщество себе подобных».

Итак, выбирая $R_a = (3\Omega_0/4\pi)^{1/3}$ и используя результаты § 7.5 по томас-фермиевскому экранированию, мы из (3.49) получаем условие для определения глубины ямы псевдопотенциала типа Хейпе — Абаренкова. Этот псевдопотенциал является оптимизированным с точки зрения диэлектрического формализма.

Теперь надо обратиться к аддитивному экранированию и в его рамках построить оптимизированный псевдопотенциал. Будем рассуждать так. Для согласования с диэлектрическим формализмом мы можем предполагать, что экранирующий газ электронов был первоначально распределен по всему пространству. Следовательно, внутри каждой ячейки Вигнера — Зейтца должно было содержаться ровно Z электронов. Плотность их распределения в координатном пространстве равна Z/Ω_0 . Мы можем рассчитать кулоновский потенциал, создаваемый таким электронным распределением, а затем прибавить его к исходному псевдопотенциалу (3.44), тому же, что для диэлектрического экранирования. В данном случае мы получим аддитивно экранированный псевдопотенциал.

Используя обычные формулы электростатики, легко получить для экранирующего потенциала (это потенциал отталкивания):

$$V^{\text{экр}}(r) = \begin{cases} \frac{Ze^2}{2R_a} \left[3 - \left(\frac{r}{R_a} \right)^2 \right], & r \leq R_a, \\ + \frac{Ze^2}{r}, & r \geq R_a. \end{cases} \quad (3.67)$$

Легко видеть, что при $r \rightarrow 0$ поведение кристаллического псевдопотенциала одинаково в обеих моделях экранирования ($a - br^2$), но при больших r согласие нарушается. Этого следовало ожидать, поскольку мы имеем дело с другим математическим аппаратом.

Для численного сопоставления псевдопотенциалов мы должны подобрать \tilde{A} , глубину ямы аддитивно экранированного псевдопотенциала, так, чтобы длинноволновый предел его формфактора был таким же, как в теории диэлектрического экранирования. Тогда мы получим два псевдопотенциала с одинаковым средним значением, с одинаковым радиусом действия, но с различной глубиной ямы, что и будет искомым проявлением различия моделей экранирования.

Итак, вычислим формфактор потенциала, экранированного с помощью (3.67):

$$W^{\text{экр}}(q) = W^{\text{ион}}(q) + V^{\text{экр}}(q) = \\ = -3A_S \frac{\cos qR_a}{(qR_a)^2} - 3 \left[\tilde{A} - \frac{3A_S}{(qR_a)^2} \right] \frac{j_1(qR_a)}{qR_a}. \quad (3.68)$$

Устремляя $q \rightarrow 0$, получаем соотношение между глубиной ямы и длинноволновым пределом формфактора:

$$W^{\text{экр}}(0) = 1,2A_S - \tilde{A}. \quad (3.69)$$

Полагая $W^{\text{экр}}(0) = -\frac{2}{3} E_F^0$, получаем требуемое соотношение:

$$\tilde{A} = 1,2A_S + \frac{2}{3} E_F^0. \quad (3.70)$$

Как и следовало ожидать, формула (3.70) для оптимизированной глубины ямы в аддитивном экранировании сильно отличается от формулы (3.49), возникающей в теории диэлектрического экранирования. Тем важнее оказывается результат¹⁾ расчета по (3.70): A всегда получается несколько больше, чем $A_{\text{нл}}$, но отличие для различных элементов в таблице Менделеева не превышает 3,0%, причем для переходных металлов согласие двух теорий оказывается лучше, чем для непереходных.

¹⁾ В целях экономии места мы не приводим здесь эти результаты, но читатель легко может провести эти вычисления самостоятельно.

Отсюда мы можем сделать три вывода. Во-первых, после упрощений диэлектрического оператора вряд ли можно говорить о самосогласованном экранировании в диэлектрическом формализме. Действительно, в аддитивном формализме мы полагали, что экранирующая плотность дается однородным распределением, т. е. не учитывали влияния кристаллического потенциала, но получили тот же результат, что в диэлектрическом формализме, где это влияние было учтено формулой (3.32).

Во-вторых, метод аддитивного экранирования даже в простейшей его форме по точности не уступает методу диэлектрического экранирования, но может превосходить его по гибкости, так как нет сложностей в том, чтобы использовать вместо однородного распределения экранирующих электронов какое-либо неоднородное (лишь бы вычислялся интеграл, дающий экранирующий потенциал).

И, наконец, в-третьих, согласие двух методов экранирования для потенциала, оптимизированного на электронейтральность ячейки Вигнера — Зейтца, видимо, свидетельствует о внутренней непротиворечивости такого критерия оптимизации и о его потенциальной полезности.

Метод аддитивного экранирования имеет, пожалуй, одно важное преимущество перед методом диэлектрического экранирования (кроме возможности учета неоднородности электронного газа): он позволяет явно учитывать обменное взаимодействие между электронами, например, по методу X_a . При этом можно в явном виде учесть обменное взаимодействие между остовными и валентными электронами.

Напомним, что метод диэлектрического экранирования тоже учитывает обмен, но следующим образом. Обменное взаимодействие между остовными электронами включено в определение модельных параметров зона, обменное взаимодействие между валентными электронами учитывается в $\epsilon^*(q)$, а обмен между остовными и валентными электронами может быть учтен только непоследовательно, так как выражение для него не может входить в потенциал взаимодействия между свободными валентными электронами, определяющими $\epsilon^*(q)$.

Метод аддитивного экранирования с привлечением МТ-приближения широко используется в расчетах зонной структуры с помощью секулярных уравнений (где он имеет определенное родство с методом ЛКАО), но идея аддитивного экранирования шире, чем рамки МТ-приближения. В следующем параграфе мы рассмотрим способ построения аддитивно экранированных потенциалов, принятый для таких популярных методов расчета зонной структуры, как метод присоединенных плоских волн (ППВ), метод Корринги, Кона и Ростокера (ККР), и сравним его с диэлектрическим экранированием.

В теории псевдопотенциала этот метод пока не нашел широкого применения, несмотря на свои преимущества, особенно на такие, как возможность проведения самосогласованных (итерационных) расчетов, в которых после каждой итерации экранирующая плотность строится по формуле (3.32), но затем она преобразуется в координатное пространство. По этой плотности с помощью уравнения Пуассона определяется экранирующий потенциал, а в приближении X_α — обменный потенциал. Эти два вклада прибавляются к исходному псевдопотенциалу иона, вычисляется формфактор экранированного псевдопотенциала, и цикл повторяется до самосогласования.

Такие расчеты проводились для модельных псевдопотенциалов в работах: [183—188] — для полупроводников, [189—195] — для переходных металлов, [188, 196—207] — для поверхностей полупроводников, [193, 208] — для поверхностей переходных металлов.

§ 9. Ячеечное приближение для потенциала

1. МТ-приближение. Это приближение («muffin-tin»), которое также иногда называют ячеечным приближением из-за невозможности точно перевести на русский язык английский термин, было введено в 1937 г. Слэтером [209] при построении метода присоединенных плоских волн (ППВ) для удобств оперирования с функциями теории рассеяния.

Суть МТ-приближения по Слэтеру сводилась просто к введению некоторой сферы (МТ-сферы, или, как ее иногда называют, сферы Слэтера), такой, что внутри ее потенциал сферически симметричен, а вне ее — равен нулю. Предполагается, что МТ-сферы не перекрываются, т. е. МТ-радиус не превышает половины расстояния между ближайшими соседями.

В этом параграфе мы попытаемся до некоторой степени обосновать МТ-приближение, а также подчеркнуть его сильные и слабые стороны по сравнению с формализмом диэлектрического экранирования.

Итак, в свете § 8 основная идея МТ-приближения заключается во введении неперекрывающихся одноузельных потенциалов. Рассмотрим моноатомный кристалл.

Предположим, что суммарный исходный потенциал есть сумма атомных (или ионных) потенциалов, как в формуле (3.56) для плотности электронов:

$$\mathcal{V}^{\text{исх}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{v}} \mathcal{V}^{\text{ат}}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}}). \quad (3.71)$$

Тогда в тех направлениях, где расстояние между ближайшими атомами в решетке (d_{0n}) наименьшее, величина $\mathcal{V}^{\text{исх}}(d_{0n}/2)$ будет

меньше (т. е. потенциал ниже), чем в направлениях, где это расстояние больше. Следовательно, из-за «анизотропии» расстояний между ближайшими атомами возникает анизотропия кристаллического потенциала.

Однако в § 8 мы видели, что любой потенциал, помещенный в кристалл, экранируется, т. е. вызывает перераспределение электронов в кристалле. Ясно, что и потенциал (3.71) тоже будет вызывать перераспределение электронов. В данном случае электроны будут «стекать» в области, где потенциал глубже, т. е. на те направления, где $\mathcal{U}^{\text{исх}}$ меньше.

Таким образом, возникает анизотропия в распределении электронной плотности. Она приведет к анизотропии экранирующего потенциала: в тех областях, где существуют минимумы в $\mathcal{U}^{\text{исх}}$, возникнут максимумы $\mathcal{U}^{\text{экр}}$. Следовательно, в результате экранирования (самосогласованности экранирования) анизотропия кристаллического потенциала уменьшится. Заметим, что сглаживание анизотропии будет заметнее для тех элементов, в которых электроны слабее связаны с атомами, т. е. для простых металлов.

Приближенно можно представить пространственное распределение самосогласованного экранированного потенциала $\mathcal{U}^{\text{кр}}$ в виде почти плоских областей между атомами (там, где экстремумы $\mathcal{U}^{\text{исх}}$ и $\mathcal{U}^{\text{экр}}$ взаимно компенсируют друг друга) и почти сферических областей внутри каждого атома, где экранирование не может конкурировать с атомным потенциалом и $\mathcal{U}^{\text{кр}}$ похож на потенциал изолированного атома. Следовательно, $\mathcal{U}^{\text{кр}}$ после самосогласования действительно можно разбить на сумму одноузельных неперекрывающихся вкладов потенциалов ячейки Вигнера — Зейтца $V^{\text{ВЗ}}$:

$$\mathcal{U}^{\text{кр}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{v}} V^{\text{ВЗ}}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}}), \quad (3.72)$$

где потенциал ячейки Вигнера — Зейтца $V^{\text{ВЗ}}$ имеет вид

$$V^{\text{ВЗ}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} V^{\text{ВЗ}}(|\mathbf{r}|), & 0 < |\mathbf{r}| < R_{\text{MT}}, \\ V_0, & R_{\text{MT}} < r < R_{\text{WS}}, \\ 0, & R_{\text{WS}} < r < \infty. \end{cases} \quad (3.73)$$

Здесь R_{MT} не должно превышать половины кратчайшего расстояния между ближайшими соседями, $d_{\text{бл}}/2$. Обычно R_{MT} выбирается равным $d_{\text{бл}}/2$. Величина R_{WS} означает вектор, лежащий на границе многогранной ячейки Вигнера — Зейтца. Форма $V^{\text{ВЗ}}$ (3.73) показана на рис. 1.12. Виден сферически-симметричный (в данном случае цилиндрически-симметричный) потенциал в центре ячейки и МТ-плато, опущенные относительно вакуумного нуля на глубину V_0 . Над плоскостью — инфинитное движение. Энергетические зоны кристалла находятся под вакуумным нулем, как показано на рис. 1.6.

Обращение $V(\mathbf{r})$ в нуль вне границ ячейки Вигнера — Зейтца обусловлено требованием неперекрывания этих потенциалов. При образовании кристалла многогранники Вигнера — Зейтца «вплотную» стыкуются друг с другом подобно тому, как стыкуются дощечки паркета при его настилке. Потенциальные барьеры между электронами, находящимися в каждой ячейке между вакуумным нулем и МТ-нулем, исчезают. В результате электроны получают возможность свободно перемещаться по всему кристаллу как «свободные». В этой модели существенны только МТ-потенциалы.

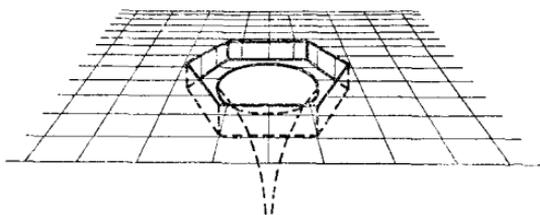


Рис. 1.12. Форма потенциала в ячейке Вигнера — Зейтца, взятой отдельно. Изображен двумерный случай.

Рассмотрим теперь уравнение Шредингера с потенциалом (3.73):

$$(-\nabla^2 + V^{\text{ВЗ}}(\mathbf{r}) - E)\Psi(\mathbf{r}) = 0, \quad (3.74)$$

где E измеряется от вакуумного нуля. Энергетические уровни кристалла лежат при $E < 0$. Введем новую переменную

$$E_{\text{МТ}} = E - V_0. \quad (3.75)$$

Эта величина измеряется от МТ-плато и положительна для энергий, лежащих над МТ-плато. Подчеркнем, что $V_0 < 0$. Уравнение (3.74) перепишется в виде

$$(-\nabla^2 + V^{\text{ВЗ}}(\mathbf{r}) - V_0 - E_{\text{МТ}})\Psi(\mathbf{r}) = 0.$$

Мы видим, что можно сдвинуть начало отсчета энергии и ввести новый МТ-потенциал, который мы будем обозначать $V_{\text{МТ}}$:

$$V_{\text{МТ}}(\mathbf{r}) = V^{\text{ВЗ}}(\mathbf{r}) - V_0.$$

При образовании бесконечного кристалла, как мы уже видели, конкретное значение потенциала вне ячейки Вигнера — Зейтца все равно не играет никакой роли, поэтому мы можем написать

$$V_{\text{МТ}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} V_{\text{МТ}}(|\mathbf{r}|), & 0 < |\mathbf{r}| < R_{\text{МТ}}, \\ 0, & R_{\text{МТ}} < |\mathbf{r}| < \infty. \end{cases} \quad (3.76)$$

Мы могли сдвигать на величину V_0 кристаллический потенциал, собранный из $V^{\text{ВЗ}}$; тогда нуль отсчета энергии попадает на МТ-плато, и форма (3.76) для МТ-потенциала становится очевидной.

МТ-форма (3.76) для одноузельного потенциала имеет близкую связь с условием (3.65) оптимизации потенциала на электронейтральность, выражение (3.73) соответствует этому условию точ-

но. Следовательно, в МТ-форме потенциала отражена электро-нейтральность ячейки Вигнера — Зейтца, а также смоделирована самосогласованность, выражающаяся в том, что для самосогласованного потенциала анизотропия меньше, чем для несамосогласованного. Таким образом, МТ-потенциал не так искусствен, как это может показаться.

2. Построение МТ-потенциала. После выбора модельной формы потенциала рассмотрим собственно построение потенциала с помощью аддитивной теории экранирования. Напомним, что МТ-потенциал в рамках диэлектрической теории мы обсуждали в §§ 7, 8.

Очевидно, поскольку МТ-форма потенциала связана с экранированием электронами, надо отсуммировать «хвосты» электронных плотностей всех исходных атомных потенциалов (будем считать, что уже в несамосогласованном варианте расчета мы получаем точный ответ, ρ^{kp} , а не сумму атомных плотностей):

$$\rho^{kp}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} \rho^{\text{ат}}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_{\nu}). \quad (3.77)$$

Это выражение обладает такой же анизотропией, как и (3.71). Проведем усреднение (3.77) по углам, составляемым вектором \mathbf{r} с осями координат. Оно эквивалентно перераспределению электронов из областей с высокой электронной плотностью в области с низкой плотностью, что, как мы видели выше, напоминает самосогласование. Получаем

$$\rho^{kp}(|\mathbf{r}|) = \frac{1}{4\pi} \sum_{\nu} \int \rho^{\text{ат}}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_{\nu}) \sin \Theta \, d\Theta \, d\varphi. \quad (3.78)$$

Интеграл в (3.78) берется только численно. Обычно при этом используется техника переразложения функций, центрированных на одном узле, по функциям, центрированным на другом узле. Этот способ был предложен Левдиным [210] и обычно называется α -разложением Левдина. Для построения кристаллического потенциала он впервые использовался Маттейсом [211], поэтому всю описываемую процедуру построения кристаллического МТ-потенциала часто в литературе называют методом Маттейса. Он подробно изложен в [212, 213].

Схематически изложим основные черты α -техники Левдина, поскольку конечный вид формул способен вызвать недоумение.

Рассмотрим переразложение плотности от ν -го центра вокруг нулевого центра. Направим ось Oz вдоль линии, соединяющей эти центры (рис. 1.13). Интегрирование по φ даст просто 2π , так как задача имеет цилиндрическую симметрию. При интегрировании по Θ от 0 до 2π проекция вектора $AQ = \mathbf{r} - \mathbf{t}_{\nu}$ на ось Oz будет изменяться от $AN = |\mathbf{t}_{\nu}| - |\mathbf{r}|$ до $AP = |\mathbf{t}_{\nu}| + |\mathbf{r}|$. Поскольку $\cos \Theta = z/r$, $\sin \Theta \, d\Theta = -d \cos \Theta = -dz/r$, то усреднение относи-

тельно нулевого центра по всем углам Θ эквивалентно усреднению по z , проводимому в пределах от $|t_v| - |r|$ до $|t_v| + |r|$. Производя необходимые подстановки, получаем

$$\rho^{кр}(|r|) = \rho^{ат}(r) + \frac{1}{2r} \sum_{v \neq 0} \frac{1}{t_v} \int_{t_v-r}^{t_v+r} \rho(r_1) r_1 dr_1. \quad (3.79)$$

Первый член в (3.79) отвечает исходной плотности центрального атома, а второй — экранирующей плотности.

По кристаллической плотности $\rho^{кр}$ можно определить кулоновский потенциал с помощью уравнения Пуассона. Решение удобно записать в виде суммы интегралов (сумма возникает из-за мультипольного разложения $(r - r_1)^{-1}$ в интеграле типа (3.4)):

$$V^{кул}(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{4\pi e^2}{r} \times \int_0^r \rho(r_1) r_1^2 dr_1 + 4\pi e^2 \int_r^{R_a} \rho(r_1) r_1 dr_1. \quad (3.80)$$

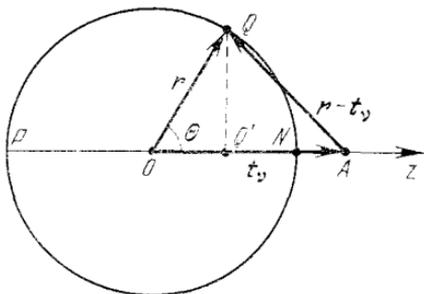


Рис. 1.13. Вектор r составляет угол Θ с направлением от атома в точке O к атому в точке A . При изменении Θ от 0 до π величина проекции вектора AQ (отрезок AQ') меняется от AN до AP .

Обменный потенциал вычисляется по формуле Слэтера (3.12):

$$V^{обм}(r) = -\frac{3}{\pi} \alpha (3\pi^2 \rho(r))^{1/3}. \quad (3.81)$$

Иногда $V^{обм}$ домножают [117—119] на функцию типа F в (3.8), чтобы учесть зависимость обменного потенциала от состояния, на которое он действует, и корреляционные эффекты [214—218]. Предприняты и другие попытки учесть зависимость потенциала от состояния электрона [219—223].

Таким образом, вид потенциала при $r < R_{MT}$ известен. Следует определить величину V_0 .

По своему смыслу V_0 — среднее значение потенциала по области между МТ-сферой (где $r \leq R_{MT}$) и границами ячейки Вигнера — Зейтца. Обычно его так и вычисляют [211, 212, 336, 337].

Можно прибегнуть к критерию электронейтральности ячейки Вигнера — Зейтца, производя объемное усреднение плотности [224]. Действительно, заряд, содержащийся внутри МТ-сферы, легко найти:

$$Q_{MT} = 4\pi \int_0^{R_{MT}} \rho^{кр}(r) r^2 dr. \quad (3.82)$$

Тогда заряд вне МТ-сферы равен разности полного числа электронов Z и Q_{MT} , т. е. плотность заряда вне МТ-сферы

$$\rho^{\text{out}} = (Z - Q_{\text{MT}})/(\Omega_0 - \Omega_{\text{MT}}). \quad (3.83)$$

В этом способе МТ-приближение делается для плотности, а не для потенциала. Очень важно, что оно применяется к полной плотности, а не к экранирующей — как в случае аддитивного экранирования с помощью однородно распределенного экранирующего заряда (§ 8). Сферически-симметричная кристаллическая плотность автоматически предполагает сферически-симметричный кристаллический потенциал, что согласуется с тем, что самосогласованный потенциал ближе к сферической симметрии, чем исходный.

МТ-приближение для плотности автоматически приводит к МТ-форме обменного потенциала; МТ-сдвиг, обусловленный обменом, вычисляются элементарно с помощью (3.81) и (3.83), считая, что (3.81) справедливо при всех r . Кулоновский МТ-сдвиг (обусловленный кулоновским потенциалом) найти несколько сложнее; выражение получается довольно громоздкое [224—226], но легко вычисляемое.

Существуют и другие способы расчета V_0 [211, 212, 227—231].

Из нашего рассуждения следует, что конкретное значение V_0 может быть получено с помощью каких-либо модельных представлений о виде МТ-потенциала; а будут ли это оптимизационные критерии типа (3.55) или какие-то другие — не играет роли. Так и надо понимать физический смысл V_0 , как оптимизационного параметра (см. ниже, п. 4). Это значит, что дно зоны проводимости не обязано совпадать с МТ-нулем; даже в случае модели ПСЭ (гл. 1) при использовании теории возмущений мы видели, что дно зоны почти свободных электронов понижается по сравнению с началом отсчета энергии (в случае модели ПСЭ это был вакуумный нуль). Зона проводимости может быть расположена как целиком над МТ-плато, так и частично под ним, в этом случае формула (3.75) будет давать отрицательные энергии.

3. Ограниченность МТ-модели. Достоинства МТ-модели (как это часто бывает) переходят в ее недостатки: ограниченность радиуса действия МТ-потенциала приводит к скачку потенциала на границе МТ-сферы, а это по теореме Пуассона означает, что на границе МТ-сферы сосредоточен некоторый заряд [232] с поверхностной плотностью σ :

$$\sigma = \frac{1}{4\pi} \left. \frac{dV_{\text{MT}}}{dr} \right|_{r=R_{\text{MT}}}. \quad (3.84)$$

Существование поверхностного заряда наглядно вытекает из МТ-приближения для плотности, имеющей скачок на МТ-границе. Этот скачок и есть поверхностный заряд. Он лишен какого

бы то ни было физического смысла, его возникновение — следствие принятой модели построения потенциала.

Можно сказать, что мы разбили экранирующую плотность на два вклада, один из них «размазан» внутри МТ-сферы (однородность плотности не предполагается), а другой сосредоточен на МТ-границе. Видимо, лучше было бы и этот заряд «размазать», хотя бы с однородной плотностью внутри МТ-сферы; с вычислительной точки зрения это сделать нетрудно, но в конкретных расчетах такая модель пока не использовалась.

Заметим, что несмотря на наши рассуждения о моделировании самосогласованности потенциала выбором для него МТ-формы, самосогласования нет не только численно (это очевидно, если не проводить специальных итерационных процедур). В МТ-модели заложено внутреннее противоречие. (Напомним, что МТ-форма для потенциала является общепринятой в зонных расчетах методами ППВ и ККР.) Дело в том, что *принципиально невозможно* согласовать МТ-приближения для потенциала и для плотности, если только плотность при $r > R_{\text{MT}}$ не равна нулю. Действительно, следует трактовать уравнение Пуассона так: экранирующая плотность пропорциональна лапласиану экранирующего потенциала. Если этот потенциал постоянен, то она равна нулю, а не величине ρ^{out} в (3.83). Если же экранирующая плотность равна константе, но не равна нулю, то экранирующий потенциал отличен от константы и по уравнению Пуассона (ср. с (3.67)) мы получаем

$$V_{\text{out}}^{\text{экр}} = \frac{\rho^{\text{out}}}{6r} [-2R_{\text{MT}}^3 + 3rR_a^2 - r^3]. \quad (3.85)$$

Следовательно, даже если ρ ($r > R_{\text{MT}}$) не зависит от r , то $V_{\text{out}}^{\text{экр}}$ зависит от координаты, т. е. и одноузельный потенциал V_{MT} из-за МТ-приближения для плотности тоже должен зависеть от координаты в пространстве между МТ-сферой и границей ячейки Вигнера — Зейтца. Это противоречит используемому в расчетах МТ-приближению для потенциала (3.76). (Напомним, что «требование самосогласования», приведшее нас к МТ-форме, касалось отсутствия зависимости потенциала от Θ , а не от r .)

4. Приближение атомной сферы. Итак, мы пришли к выводу, что наличие МТ-плато на кривой потенциала является плохим приближением. Проанализируем, нельзя ли вообще отказаться от МТ-плато, сохранив в то же время ограниченность радиуса действия одноузельного потенциала. Ясно, что мы, как и в теории псевдопотенциала, приходим к необходимости оптимизации кристаллического потенциала. Что может служить оптимизационным параметром в МТ-модели?

Для ответа на этот вопрос обратимся к потенциалу изолированной ячейки Вигнера — Зейтца (3.73). Мы видим, что конкрет-

ное значение величины МТ-сдвига V_0 , выбираемое из тех или иных соображений, как раз и есть искомый параметр. Величина V_0 определяется требованием сохранения электронейтральности ячейки, наподобие того, как сохраняется электронейтральность изолированного атома.

Потенциал, изображенный жирной линией на рис. 1.14, представляет собой *псевдоатом* в МТ-модели. МТ-плато в псевдоатоме

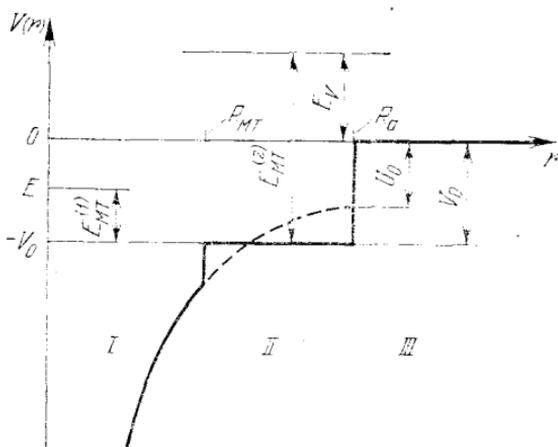


Рис. 1.14. Потенциал псевдоатома в МТ-модели. В модели атомной сферы (§§ 9.4, 14.3) потенциал простирается до R_a (штриховая линия).

возможность распространяться по всему пространству, покинули ячейку. Для их «возвращения» следует опустить потенциал вниз (в данном случае как жесткое целое) и тем самым вызвать локализацию электронов внутри ячейки. Чтобы появление новой электронной плотности не нарушило «старый» потенциал, эти электроны надо разместить так, чтобы экранирующий потенциал, созданный ими, был той самой прямоугольной ямой, которую мы добавляли, опуская исходный потенциал. Очевидно, таким распределением может быть только поверхностный заряд, что мы и хотели показать.

Однако теперь одноузельный потенциал перестал быть изотропным, так как для разных направлений имеются разные значения константы $U_0(R_a)$. Поэтому надо пренебречь отличием ячейки Вигнера — Зейтца от сферы. Заменяем эту ячейку на сферу Вигнера — Зейтца. В этом случае мы приходим к так называемому приближению атомной сферы (АС):

$$V_{AC}(r) = \begin{cases} V(|r|), & r < R_a, \\ 0, & r > R_a. \end{cases} \quad (3.86)$$

заменяет истинное поведение потенциала при $R_a > r > R_{MT}$. Если мы восстановим эту кривую, то в точке $r = R_a$ потенциал будет испытывать скачок на величину $U_0 = V(R_a) \neq V_0$. Скачок потенциала в точке $r = R_a$ имеет вполне определенный физический смысл. А именно, в отсутствие скачка ($U_0 = 0$) в ячейке отсутствовало некоторое число электронов, так как потенциал $V^{вз} - U_0$ был недостаточно глубоким: псевдоатомные электронные состояния попали в область $E > 0$, и электроны, получив воз-

Это приближение было введено Андерсеном [233, 234] из несколько других представлений, хотя смысл параметров в обоих случаях близок.

Кристаллический потенциал представляет собой сумму потенциалов атомных сфер (3.86). В этом случае одноузельные потенциалы перекрываются, что плохо. Но мы «мирились» с таким перекрыванием в теории диэлектрического экранирования как для обычных псевдоатомов, где перекрывание было значительно сильнее, чем в данном случае, так и для томас-фермиевского МТ-псевдоатома, для которого перекрывание такое же, как в модели АС.

В модели атомной сферы не только сохранена электронейтральность ячейки (сферы) Вигнера — Зейтца, т. е. выполнен оптимизационный критерий (3.65), но и достигнута возможность согласования вида плотности с видом потенциала (т. е. внутренняя непротиворечивость модели). Заметим, что модель АС не аналогична используемой иногда модели перекрывающихся МТ-сфер, в которой сохраняется МТ-плато, а перекрывание есть следствие больших МТ-радиусов.

В приближении АС величина U_0 играет роль нового «МТ-сдвига» и может быть выбрана достаточно произвольно. В § 16 мы исследуем степень этого произвола, а также рассмотрим некоторые следствия, вытекающие из использования приближения АС в зонной теории.

Модель АС является попыткой устранить самое слабое место МТ-приближения — его МТ-плато. Это нужно для того, чтобы остаться в рамках модели сферически-симметричного потенциала. Но такой способ, конечно, не единственный путь улучшения МТ-приближения.

5. Улучшение МТ-приближения. Первые попытки такого улучшения начали предприниматься давно [235, 236]; любое улучшение предполагает введение поправок как внутри МТ-сферы, так и вне ее. В последнем случае МТ-плато — уже не плато, оно «гофрировано» (английский термин «warped МТ» [237]). Поскольку наличие МТ-плато является наиболее уязвимой стороной МТ-модели, то при улучшении модели часто удовлетворяются рассмотрением потенциалов с гофрированным плато. Такие потенциалы называют гофрированными МТ-потенциалами [235, 238], или даже более общо — потенциалами с не-МТ-формой, или, сокращенно, потенциалы с НМТ-формой, НМТ-потенциалы.

Но можно ли ограничиваться только устранением МТ-плато? Действительно, в § 6 мы видели, что d -электроны наиболее чувствительны не ко внешней, а ко внутренней области потенциала, т. е. для переходных металлов чувствительность зонной структуры к отклонениям потенциала от сферической симметрии внутри МТ-сферы должна быть велика, и для переходных металлов нельзя ограничиваться только гофрированностью МТ-плато.

Имеется большое число расчетов для таких полностью НМТ-потенциалов, проведенных как для непреходных [239—241], так и для переходных металлов (Fe [242—244], V, Cr [245]).

Расчеты для переходных металлов показывают важность учета НМТ-поправок. Кроме того, при полуэмпирическом определении формы поверхности Ферми для Mo и W было найдено [246], что учет отклонений от МТ-формы позволяет добиться лучшего согласия с экспериментом.

В настоящее время развиваются различные способы для устранения погрешностей самого МТ-приближения, например, [247—249] и ссылки в [249]. Но даже если такой НМТ-потенциал построен, то решение уравнения Шредингера для него представляет собой трудную задачу. На эту тему выполнен ряд интересных работ. В частности, проведено [250, 251] обобщение метода фазовых функций на случай сферически-несимметричных потенциалов. Имеется серия работ [252—258], основанных на идее [259] замены орбитальных квантовых чисел l , m для сферически-симметричного рассеивателя на новые квантовые числа, в представлении которых матрица фазовых сдвигов снова становится диагональной. (Так как для несферического рассеивателя орбитальный момент количества движения перестает быть интегралом движения, то матрица фазовых сдвигов в представлении орбитальных чисел l не может быть диагональной.) Однако все эти методы весьма сложны и не получили широкого распространения.

Несмотря на такое большое число работ, вопрос остается открытым, и в литературе возникают дискуссии о важности учета отклонений потенциала от МТ-формы. Так, на примере Rb, Nb, Pd, представляющих характерные переходные металлы с полностью пустой (Rb), наполовину заполненной (Nb) и полностью заполненной (Pd) d -зоной, была исследована важность НМТ-поправок [260]. Оказалось, что поправки влияют на зонную структуру очень мало, сдвиги уровней составляют порядка $(0,002 \div 0,01)$ Ry, причем они, как и следовало ожидать, больше для Nb. Однако вскоре появилась статья [261], где был проведен релятивистский расчет зонной структуры и поверхности Ферми для Nb. Было найдено, что поправки к МТ-форме очень сильно влияют на результаты расчета. Заметим, что процедура построения потенциала, использованная в [261], была иной, чем в [260]. Наибольшие отличия, вносимые НМТ-поправками, возникают для орбит электронов на поверхности Ферми: учет НМТ-формы приводит к появлению новых, не существовавших ранее орбит, что должно наблюдаться в эксперименте.

Возможно, что на самом деле противоречия между этими двумя работами не столь уж значительны. Малые изменения законов дисперсии в таком металле, как Nb, где уровень Ферми лежит в середине d -зоны с ее высокой плотностью уровней, могут

приводить к пересечению (или исчезновению пересечения) некоторых ветвей $E(\mathbf{k})$ с уровнем Ферми. Это приведет к появлению или исчезновению «карманов» поверхности Ферми, как это и было найдено в [261]¹⁾.

Ошибки МТ-приближения возрастают для рыхлых структур, где распределение даже самосогласованной плотности не изотропно. В качестве примера приведем расчет поверхности Ферми Sn [263]. Включение в расчет поправок на гофрированность МТ-плата уменьшило среднеквадратичную и максимальную ошибки произведения поверхности Ферми приблизительно в 3 раза.

Таким образом, поверхность Ферми может быть чувствительна к поправкам на отклонение потенциала от МТ-формы. К сожалению, непосредственная проверка этого факта, например, с помощью эффекта де Гааза — ван Альфена, затруднительна из-за того, что многие другие эффекты влияют на форму поверхности Ферми так же, как и форма потенциала. В частности, электрон-фононное взаимодействие, мало влияя на форму законов дисперсии $E(\mathbf{k})$ внутри сферы Ферми, оказывает сильное влияние на поведение электронов на поверхности Ферми [264, 265]. Из этого факта, кстати, можно сделать обратный вывод о том, что электрон-фононное взаимодействие надо рассчитывать с учетом НМТ-поправок.

6. Влияние параметра α на зонную структуру. На форму поверхности Ферми влияют и другие параметры потенциала, например, α , множитель в обменном потенциале (3.81). Действительно, увеличение α означает увеличение потенциала во внутренней области рассеивателя. Для изолированного атома это приводит к опусканию s - и d -уровней вниз, с более быстрым падением d -уровня. Следовательно, для изолированного МТ-потенциала увеличение α будет приводить к понижению энергии d -резонанса относительно МТ-нуля с одновременным уменьшением его ширины. Это, в свою очередь, означает понижение зоны d -типа относительно s -зоны с одновременным сужением d -зоны. В результате изменится не только зонная картина, но и поверхность Ферми, примерно так же, как при учете несферических поправок к МТ-потенциалу.

Зависимость характеристик рассеяния на МТ-потенциале от α позволяет прийти к несколько неожиданной, но очень полезной модели поведения атома при образовании кристалла. Обсудим поэтому влияние α подробнее.

В табл. 1.2 приведены результаты расчета [266] положения дна s -зоны E_{Γ_1} энергии d -резонанса E_d , ширины d -резонанса Γ и «высоты» d -резонанса над дном s -зоны $E_d - E_{\Gamma_1}$ для Fe и Cu с

¹⁾ Самосогласование расчета уменьшает различие между МТ-и НМТ-результатами, причем значительно [262].

разными α . МТ-потенциал строился по описанной процедуре Маттейса с использованием волновых функций метода X_α , рассчитанных с $\alpha = 1$ и с поправкой Леттера в [89].

В соответствии с нашим анализом (§ 6) при увеличении α характерные s - и d -энергии понижаются, причем происходит уменьшение ширины d -резонанса.

Таблица 1.2. Зависимость характерных уровней зонной структуры Fe и Cu от предположенного значения α [266].

| E α | Fe ($3d^64s^2$); Ry | | Cu ($3d^{10}4s^1$); Ry | |
|----------------------|-----------------------|-------|--------------------------|--------|
| | 2/3 | 1.0 | 2/3 | 1.0 |
| E_{Γ_1} | 0,182 | 0,094 | 0,093 | -0,012 |
| E_d | 1,200 | 0,461 | 1,469 | 0,451 |
| $\Gamma(E_d)$ | 0,213 | 0,022 | 0,269 | 0,017 |
| $E_d - E_{\Gamma_1}$ | 1,018 | 0,367 | 1,376 | 0,463 |

Обратим внимание на то, что в Cu d -электроны из общих соображений должны быть сильнее локализованы, чем в Fe, а это должно приводить к более сильной чувствительности d -электронов к изменению потенциала во внутренней области (т. е. к α) в Cu, чем в Fe. Действительно, изменение всех величин в Cu более значительно, чем в Fe (табл. 1.2). Но поскольку d -резонанс Cu чувствительнее к α , чем d -резонанс Fe, то при уменьшении α d -резонанс Cu может оказаться выше, чем d -резонанс Fe, что приведет к большей ширине d -резонанса Cu. Возникает парадокс: d -электроны в Cu могут оказаться локализованы слабее, чем в Fe! Из табл. 1.2 видно, что такая ситуация действительно имеет место: $E_d^{\text{Cu}}(\alpha = 2/3) > E_d^{\text{Fe}}(\alpha = 2/3)$ и $\Gamma^{\text{Cu}}(\alpha = 2/3) > \Gamma^{\text{Fe}}(\alpha = 2/3)$, т. е. d -зона в Cu оказывается шире d -зоны в Fe.

Ясно, что это не может быть правильным.

7. Модель квазивозбужденного атома. Мы приходим к выводу, что в наших «очевидных» рассуждениях скрыта какая-то ошибка, причем принципиального характера. Эта ошибка не связана с варьированием α (см. § 6); остается сделать вывод, что плохо обоснованным является предположение о конфигурации электронных оболочек, использованное в расчете. Действительно, предположим, что в кристалле атом находится в возбужденном, а не в основном состоянии. Для Fe это означает перевод s -электрона на d -орбиту. Тогда (см. § 6) экранирование ядра улучшится, уровни атома поднимутся, d -резонанс окажется выше, чем для основного состояния. Волновые функции d -электронов станут при этом более диффузны, т. е. d -электроны несколько делокализуются.

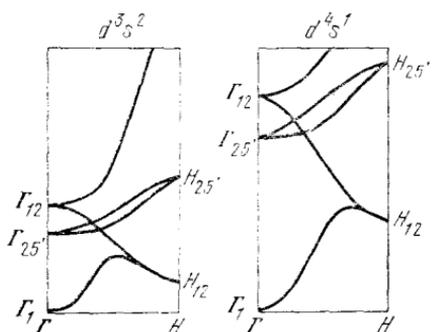
Для атома Cu предположение о возбуждении означает переход d -электрона на s -орбиту, что приведет к сжатию d -оболочки, т. е. энергия и ширина d -резонанса станут меньше.

Такое влияние предположенной конфигурации на зонную структуру действительно отмечено в литературе. Так, на рис. 1.15 приведена зонная структура V, рассчитанная [228] для двух конфигураций (основная — $3d^34s^2$). Энергия измеряется от дна s -зоны, (точка Γ_1), поэтому видны только смещение d -зоны вверх относительно s -зоны и уширение ее в соответствии с нашими рассуждениями (заполнение d -дырок приводит к смещению d -уровней по энергии вверх).

Итак, модель «возбужденного» атома могла бы разрешить парадокс с неправильными ширинами d -зон, так как для Fe d -зона расширилась бы, а для Cu сузилась бы. Но на первый взгляд такая модель — вещь еще более нелепая, чем исходная зависимость характеристик рассеяния! Тем не менее, эту модель легко обосновать.

Действительно, при помещении атома в кристалл внутрь атома будет попадать электронная плотность соседних атомов. Следовательно, экранирование во внутренней области атома обязательно возрастет по сравнению со случаем изолированного атома. Это приведет к сдвигу всех уровней атома вверх, а так как нет механизма, компенсирующего этот энергетический проигрыш, то будет происходить увеличение полной энергии, что невыгодно. Чтобы его уменьшить, атомы должны перестроить валентные оболочки, т. е. перейти из основного состояния в любое другое, которое в общепринятой терминологии называется возбужденным, т. е. атомы в кристалле действительно должны находиться в возбужденном состоянии. Потенциалом, вызывающим возбуждение атома, служит экранирующий потенциал $V^{экр}$, обусловленный «хвостами» электронных плотностей соседних атомов.

Сравнительно давно отмечено, что лучшее согласие рассчитанных законов дисперсии с экспериментом получается в сле-



| Характеристики d -зоны | d^3s^2 | d^4s^1 |
|-------------------------------------|----------|----------|
| $E_{\Gamma_{12}} - E_{\Gamma_{25}}$ | 0,08 | 0,13 |
| $E_{H_{25}} - E_{H_{12}}$ | 0,28 | 0,48 |
| $E_{\Gamma_{12}} - E_{\Gamma_1}$ | 0,32 | 0,55 |

Рис. 1.15. Влияние предположенной конфигурации атома V на закон дисперсии при несамосогласованном расчете. Основной конфигурацией атома V считается d^3s^2 .

дующей модели [267—270]. Для построения кристаллической плотности по (3.56) используются волновые функции возбужденной конфигурации изолированного атома, но заполнение электронных оболочек предполагается все еще таким, как для основной конфигурации. (Это несколько напоминает идею переходного состояния в § 7.) Например, одноузловая плотность от атома с основной конфигурацией $3d^{n-2}4s^2$ равна:

$$\begin{aligned} \rho(r) &= (n-2) \rho_{3d}^{\text{ат}}(\text{конф. } 3d^{n-1}4s^1) + 2\rho_{4s}^{\text{ат}}(\text{конф. } 3d^{n-1}4s^1) = \\ &= (n-1) \rho_{3d}^{\text{ат}}(\text{конф. } 3d^{n-1}4s^1) + \rho_{4s}^{\text{ат}}(\text{конф. } 3d^{n-1}4s^1) + \\ &\quad + \rho_{4s}^{\text{ат}}(\text{конф. } 3d^{n-1}4s^1) - \rho_{3d}^{\text{ат}}(\text{конф. } 3d^{n-1}4s^1). \end{aligned}$$

В результате получаем

$$\rho(r) = \rho^{\text{ат}}(\text{конф. } 3d^{n-1}4s^1) + [\rho_{4s}^{\text{ат}} - \rho_{3d}^{\text{ат}}]_{\text{для конф. } 3d^{n-1}4s^1}. \quad (3.87)$$

Таким образом, плотность в атоме, находящемся в квазिवозбужденном состоянии, равна плотности в атоме, находящемся в возбужденном состоянии, плюс добавка $\rho_{4s}^{\text{ат}} - \rho_{3d}^{\text{ат}}$, которая приводит к дополнительному обеднению электронами внутренней области (так как вычитается $\rho_{3d}^{\text{ат}}$) и обогащению внешней области (так как прибавляется $\rho_{4s}^{\text{ат}}$). Заметим, что такое перераспределение электронов является дополнительным к тому, что возникло в плотности возбужденного состояния в (3.87) по сравнению с плотностью основного состояния. (Для основной конфигурации $3d^{n-1}4s^1$ эффект несколько иной, что легко проверить: будет обеднение внешней области.)

При объединении таких квазिवозбужденных атомов в кристалл «обогащенные» плотности соседних атомов попадут во внутреннюю область данного атома и скомпенсируют ранее созданный (моделью) дефицит электронов. В модели, где не было обеднения внутренней области, должен был бы образоваться избыток электронов. Следовательно, модель возбужденного состояния атома в кристалле (предложенная без физического обоснования в [267, 268]) является более самосогласованной, чем модель основного состояния атома.

Конечно, как бы удачно мы ни подобрали начальную модель для кристаллического потенциала, последующее самосогласование обязательно скажется на распределении заряда: заряд внутри МТ-сферы увеличится или уменьшится в зависимости от того, преуменьшили мы или преувеличили влияние плотностей соседних атомов. В качестве примера сошлемся на наши расчеты (совместно с Г. М. Жидомировым, О. Т. Малючковым и И. С. Шпотиным) малых кластеров переходных металлов. Ис-

пользовался так называемый метод $ССП-X_a = РВ$ [75, 271], являющийся обобщением [272, 7] метода ККР для кластеров. Исходная суперпозиция плотностей строилась по обычной методике, т. е. без учета возбуждения атома.

Как и предсказывается моделью возбуждения атома в кристалле, заряды МТ-сфер после первой итерации становятся заметно больше или меньше (в зависимости от конкретного металла), чем те, что были после суперпозиции плотностей основного состояния. В процессе самосогласования величины зарядов медленно возвращаются к начальным (суперпозиционным) значениям, а энергетические уровни кластера по-прежнему удаляются от уровней несамосогласованного расчета. После самосогласования заряды МТ-сфер всегда больше, чем после суперпозиции плотностей. Подобное немонотонное изменение заряда внутри МТ-сферы надо иметь в виду, если пытаться конструировать модели экранирующего потенциала, а затем проводить сравнение с результатами несамосогласованных расчетов. По нашим оценкам заряды МТ-сферы, полученные после суперпозиции плотностей, ближе к самосогласованным значениям, чем заряды после первой итерации¹⁾. Подчеркнем, что мы имеем в виду только интегральную характеристику. Парциальный анализ (по орбитальным квантовым числам) показывает значительное отличие тонких деталей зарядового распределения (ср. рис. 1.10).

Возможен и несколько другой подход к учету того же эффекта: предварительная ортогонализация атомных волновых функций друг к другу, предложенная Левдином [240], и использованная [274, 275] для построения кристаллического потенциала. Фактически при этом строятся так называемые функции Ванье, т. е. приближенно решается задача о волновых функциях электрона в кристалле еще до расчета зонной структуры.

Резюмируя, можно сказать, что при образовании кристалла из атомов d -функции становятся диффузнее для атомов с незаполненной d -оболочкой и сжимаются для металлов с заполненной d -оболочкой; это является следствием возбуждения атома в кристалле.

Интересно, что с помощью модели возбуждения атома можно объяснить такие далекие от обычной зонной теории явления, как, например, поведение металлических катализаторов в гетерогенном катализе. В самом деле, известно [276], что иногда Cu действует как металл с незаполненной d -оболочкой; это не поддается объяснению с традиционных позиций. В рамках модели возбуждения это становится очевидным, так как возбуждение атома возможно только с частичным освобождением d -оболочки.

¹⁾ Аналогичный эффект найден в [273] для V , Cr , Nb , Mo .

8. Аддитивное экранирование в МТ-модели. Мы видели, что возбуждение атома связано с экранированием его в кристалле. Рассмотрим теперь сам механизм аддитивного экранирования в изложенной ячеечной модели.

Кристаллическое распределение электронной плотности $\rho(r)$ состоит из двух вкладов: атомного $\rho^{ат}(r)$ (распределение электронов в изолированном атоме) и экранирующего $\Delta\rho(r)$, собранного из «хвостов» плотностей соседних атомов. Обычно для построения кристаллической плотности используются самосогласованные атомные волновые функции. Это значит, что атомный вклад в плотность, $\rho^{ат}(r)$, рассчитан с использованием всех порядков теории возмущений (ср. §§ 6, 8), а не только первого, как в теории диэлектрического экранирования. Мы имеем в виду не остовные электроны, а ту часть плотности валентных электронов, которая находится внутри сферы Вигнера — Зейтца.

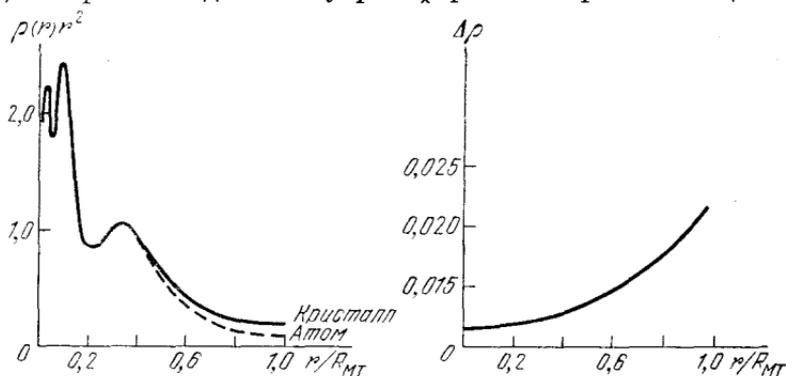


Рис. 1.16. Плотность электронов в изолированном атоме Сг (штриховая) и в атоме в кристалле, т. е. после суперпозиции вкладов в плотность от соседних атомов (сплошная кривая). Вклад от соседних атомов показан отдельно [269]. Несамосогласованный расчет, предположена конфигурация Сг d^4s^2 .

Экранирующая МТ-плотность $\Delta\rho$ тоже несет в себе информацию о строении валентных оболочек, т. е. является более хорошим приближением для экранирования, чем однородный фон электронов в теории диэлектрического экранирования. На рис. 1.16 приведены эти вклады в плотность [269]. Вклад от соседних атомов $\Delta\rho(r)$ возрастает с ростом r . Во внешней области, вблизи $r = R_{MT}$, он больше атомной плотности $\rho^{ат}(r)$, т. е. является действительно «экранирующим». Можно ли ожидать, что если заменить $\Delta\rho(r)$ на однородное распределение (как для (3.67)), то в этом пункте обе теории экранирования будут сходны?

Нет, поскольку в аддитивном МТ-экранировании однородный фон будет представлять только внешняя добавка плотности, а не вся плотность, как в диэлектрическом формализме. «Внут-

ренный» вклад в электронную плотность получен самосогласованно, для d -электронов плотность сохраняет атомоподобный характер, что не учитывается в диэлектрическом экранировании в теории псевдопотенциала. Плотность электронного «газа», создаваемого остальными атомами внутри данной сферы Вигнера — Зейтца, относительно мала. Чтобы ее вычислить, надо атомную плотность $\rho^{at}(r)$ проинтегрировать по радиусу от R_a до бесконечности; получится электронный заряд, находящийся вне пределов атомной сферы в свободном атоме:

$$Z_a = 4\pi \int_{R_a}^{\infty} \rho^{at}(r) r^2 dr.$$

Такой интеграл можно рассчитать как для полной плотности, так и для ее парциальных составляющих, т. е. получить число s -, p -, d -электронов вне сферы Вигнера — Зейтца (для свободного атома).

Подобный расчет не представляет сложности; по нашим данным, на него для каждого элемента требуется не более 5—10 минут на ЭВМ класса ЕС-1022 с использованием программы типа [89]. В литературе цифры такого рода (для хартри-фоковских плотностей) приведены на рисунке в [277] для переходных металлов $3d$ - и $4d$ -периодов. В обоих случаях процент d -заряда, находящегося вне атомной сферы, уменьшается вдоль периода, но поскольку число атомных электронов вдоль периода возрастает, полный d -заряд, находящийся вне атомной сферы, с ростом номера элемента сначала возрастает, а после середины периода убывает. Это число колеблется от 0,14 (Sc) до 0,60 (Mo). Подобная же величина для s -электронов колеблется меньше, она составляет 0,60—0,75. Полный заряд вне атомной сферы минимален у благородных металлов (0,85) и максимален в середине $4d$ -периода (1,35).

Из этих цифр следует, что d -электроны дают свой вклад в «свободный» электронный газ кристалла, но при этом их нельзя считать полностью свободными. Электронная d -плотность как бы частично заморожена внутри ячейки, где она испытывает влияние в основном собственного атома.

Таким образом, в аддитивном МТ-экранировании автоматически учитывается эта важная двойственность d -электронов: то, что они и не локализованы, и не свободны. Более того, поскольку атомный радиус зависит от кристаллической структуры и поскольку от этого же зависит суммирование в формуле (3.78), то оказывается, что одноузельный МТ-потенциал зависит от взаимного расположения атомов, тогда как в диэлектрическом экранировании такой зависимости нет. Это значит, что МТ-модель есть более точное отражение действительности. Интересно, что

в псевдопотенциале, оптимизированном нами в рамках диэлектрического формализма на электронейтральность ячейки Вигнера — Зейтца (см. §§ 7.5 и 8.4), тоже возникает некоторая зависимость от окружения — атомный радиус. В неоптимизированном псевдопотенциале такой зависимости нет.

Проведенное сравнение диэлектрического и аддитивного экранирования может оказаться полезным для совершенствования теории псевдопотенциалов. Во-первых, ясно, что оптимизация псевдопотенциалов с учетом кристаллических требований может их заметно улучшить. Во-вторых, ясно, что нельзя рассматривать d -электроны в переходных металлах как полностью свободные, а вместо этого надо вводить какую-то эффективную валентность, учитывающую частичную замороженность d -электронов. Возможно, наилучшей валентностью будет число s -электронов плюс число d -электронов, оказавшихся вне атомной сферы. Эту эффективную валентность можно использовать как при построении псевдопотенциалов ионов, так и при их последующем экранировании с помощью диэлектрической функции $\epsilon(q)$, в которую входит эта эффективная валентность.

9. Экранирование для сплавов. Сравним теперь диэлектрическое и аддитивное экранирование в теории сплавов.

Для простоты возьмем стехиометрический упорядоченный сплав компонентов A и B , обладающих различными электроотрицательностями \mathcal{E} . Пусть $\mathcal{E}_A > \mathcal{E}_B$. Это означает, что уровни в атоме A лежат ниже, чем в атоме B , а это в свою очередь значит, что волновые функции атома A более компактны, чем функции атома B ; тем самым радиус A меньше радиуса B . Таким образом, атом B имеет более «металлический» характер, чем атом A , и следует ожидать перетекания заряда от атома B к атому A .

В диэлектрическом формализме экранирование атомов происходит независимо друг от друга по формуле (3.32). При этом, как мы видели в § 8, может даже возникнуть парадоксальная картина перетекания заряда от неметаллического атома к металлическому.

В аддитивном МТ-экранировании этого не произойдет. Действительно, в чистом кристалле, состоящем, например, из атомов только сорта B , весь заряд, располагавшийся вне атомной сферы атома B , был ему «возвращен» соседями, такими же атомами B . Но в сплаве атом B окружен (полностью или частично) атомами A , чьи волновые функции более локализованы, чем у атомов B . Следовательно, заряд на атом B «вернется» не полностью. В результате ячейка Вигнера — Зейтца с атомом B будет обеднена электронным зарядом, т. е., как и следовало ожидать, возникнет B^{0+} . По этой же самой причине атомы A получают больше электронной плотности, чем они «отдали», т. е. появится A^{0-} .

Мы видим, что произошло «перетекание» заряда от металла к неметаллу.

Таким образом, МТ-потенциал по построению учитывает, что экранирование разных по химической природе атомов происходит по-разному. При этом МТ-модель автоматически учитывает перетекание заряда даже без самосогласования; оно является простым следствием суперпозиции плотностей. При самосогласовании возникнет дополнительное перераспределение заряда. Картина будет более сложной, чем для чистых компонентов. Наши расчеты показывают, что это перераспределение затрагивает не только МТ-сферы компонентов, но и область между МТ-сферами, т. е. модель перетекания заряда между «атомами» A и B является чрезмерно упрощенной: надо учитывать не две области (A и B), а три. Конечно, в первом приближении это тоже учитывается МТ-моделью суперпозиции плотностей.

К сожалению, МТ-модель для сплавов имеет ряд существенных недостатков. Из-за разной химической природы компонентов кристаллический потенциал сплава может быть существенно анизотропен, но в МТ-приближении эта анизотропия искусственно уничтожается. Кроме того, имеется значительный произвол в выборе МТ-радиусов компонентов.

Заметим, что в *диэлектрическом* формализме анизотропия потенциала до некоторой степени учтена: она содержится в структурном факторе $S(\mathbf{q})$. Следует совместить достоинства МТ-модели (прямое суммирование атомных плотностей) с анизотропией кристаллического потенциала. Подобная задача решалась в работе [278], но ее анализ выходит за рамки нашей задачи.

§ 10. Среднее значение экранированного потенциала

1. Длинноволновый предел формфактора. В зависимости от способа экранирования мы можем получать различные экранированные потенциалы. Возникает естественное желание научиться их сравнивать. Для сопоставления можно использовать среднее значение экранированного потенциала:

$$\bar{W} = \frac{1}{\Omega_0} \int W(\mathbf{r}) d^3r. \quad (3.88)$$

Интегрирование в (3.88) ведется по всему пространству, но в качестве нормирующего множителя используется Ω_0 — объем, приходящийся в кристалле на один атом (использование объема кристалла бессмысленно, поскольку это слишком большая величина).

Если потенциал экранирован с помощью диэлектрического формализма, то для расчета \bar{W} по (3.88) нет необходимости вычислять W в координатном пространстве. Для этого достаточно

заметить, что длинноволновый предел формфактора экранированного псевдопотенциала совпадает с \overline{W} :

$$W(q \rightarrow 0) \equiv \frac{1}{\Omega_0} \lim_{q \rightarrow 0} \int W(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d^3r = \overline{W}. \quad (3.89)$$

Поэтому в теории линейного диэлектрического экранирования из (3.42) и (3.89) для всех потенциалов получаем одинаковое среднее значение:

$$\overline{W}^{\text{кр}} = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{W^{\text{ион}}(\mathbf{q})}{\varepsilon(q)} = -\frac{2}{3} E_F^0. \quad (3.90)$$

Поскольку существуют и другие способы экранирования, то выражение (3.90) нуждается в обобщении. Для этого перепишем формфактор локального экранированного псевдопотенциала в виде

$$W^{\text{кр}}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega_0} \int e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbf{r}} W^{\text{кр}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3r.$$

Дальнейшие выкладки справедливы и для нелокального псевдопотенциала, но его среднее значение труднее соотносить с длинноволновым пределом формфактора. Применив (2.32), имеем

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^{\text{кр}} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\Omega_0} \sum_L \int_0^\infty h_L(\mathbf{k} + \mathbf{q}, r) h_L(\mathbf{k}, r) W^{\text{кр}}(r) r^2 dr.$$

В приближении сферы Ферми $|\mathbf{k} + \mathbf{q}| = |\mathbf{k}| = k_F$. Используя определение (2.153), имеем

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^{\text{кр}} | \mathbf{k} \rangle &= \\ &= -\frac{4\pi}{\Omega_0} \frac{1}{k_F} \sum_l (2l+1) \text{tg } \eta_l^B(k_F) P_l(\cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}}). \end{aligned} \quad (3.91)$$

В пределе $q \rightarrow 0$ получаем

$$\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle = -\frac{4\pi}{\Omega_0} \frac{1}{k_F} \sum_l (2l+1) \text{tg } \eta_l^B(k_F).$$

Легко доказать тождество

$$\frac{1}{\Omega_0} = \frac{(E_F^0)^{3/2}}{3\pi^2 Z}.$$

Используя малость фазы и определение фриделевской суммы (2.91), получаем обобщение (3.90):

$$\lim_{q \rightarrow 0} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^{\text{кр}} | \mathbf{k} \rangle = -\frac{2}{3} E_F^0 \frac{\mathcal{F}}{Z}. \quad (3.92)$$

2. Потенциал линейного экранирования. Для согласования (3.92) и (3.90) следует считать, что для потенциала, экраниро-

ванного с помощью линейной теории экранирования (ПЛЭ), должно выполняться равенство:

$$\mathcal{F}^{\text{ПЛЭ}} = Z. \quad (3.93)$$

Иными словами, для кристаллического потенциала линейного (диэлектрического) экранирования фриделевская сумма равна валентности иона. Это согласуется с моделью ПСЭ: с изолированного иона сняли Z валентных электронов и погрузили ион в электронный газ, откуда он «берет назад» свои электроны.

Вычислим в первом порядке теории возмущений энергию Ферми кристалла

$$E_F^{\text{КР}} = k_F^2 + \langle \mathbf{k} | W^{\text{КР}} | \mathbf{k} \rangle = E_F^0 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mathcal{F}}{Z} \right). \quad (3.94)$$

Из (3.93) и (3.94) получаем для ПЛЭ [279, 280]:

$$E_F^{\text{КР}} = \frac{1}{3} E_F^0. \quad (3.95)$$

Это — легко понятный результат: зона свободных электронов опустилась как целое на величину среднего значения кристаллического потенциала (рис. 1.17, а). Для нелокального псевдопотенциала опускание происходит на величину длинноволнового предела формфактора.

Итак, ПЛЭ описывается формулами (3.90), (3.93), (3.95); полное число электронов, рассеянных этим потенциалом, равно Z .

3. Потенциал минимального возмущения. Если мы погрузим в электронный газ ион с валентностью $Z^* < Z$, то интуитивно ясно, что возмущение, вносимое таким ионом, будет меньше, чем ионом с валентностью Z . Это иллюстрируется формулой (3.92): поскольку фриделевская сумма \mathcal{F} равняется Z^* , то $\mathcal{F}/Z < 1$, т. е. среднее значение экранированного псевдопотенциала по абсолютной величине уменьшилось.

Ясно, что предельно слабое возмущение будет вносить псевдопотенциал с нулевой фриделевской суммой

$$\mathcal{F}(E_F^{\text{КР}}) = 0, \quad (3.96)$$

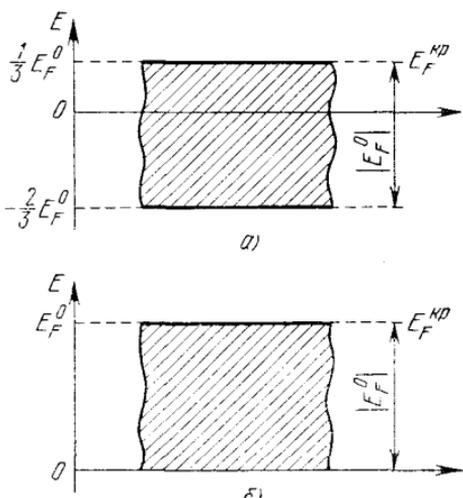


Рис. 1.17. Смещение зоны ПСЭ как целого на величину среднего значения кристаллического потенциала: а) потенциал линейного экранирования; б) потенциал минимального возмущения.

т. е. с нулевым средним значением кристаллического потенциала. Из (3.96) и (3.92) следует:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^{\text{кр}} | \mathbf{k} \rangle = 0. \quad (3.97)$$

Энергия Ферми кристалла в этом случае равна энергии Ферми газа свободных электронов (см. рис. 1.17, б):

$$E_F^{\text{кр}} = E_F^0. \quad (3.98)$$

Физический смысл такого псевдопотенциала прост: мы внесли в электронный газ не ион, а нейтральный атом, который уже содержит все необходимые для экранирования электроны; поэтому он не будет забирать электроны из окружающего его электронного газа.

Фазовые сдвиги рассеяния на таком потенциале будут как положительными, так и отрицательными, т. е. он будет как отталкивать электроны, так и притягивать их. Полное число электронов, перемещенных этим потенциалом, будет по (3.96) равно нулю, т. е. в среднем потенциал, описываемый соотношениями (3.96)–(3.98), не вносит никаких возмущений в электронный газ; он называется потенциалом минимального возмущения (ПМВ) [279–281].

Заметим, что в рамках теории диэлектрического экранирования принципиально нельзя получить ПМВ для псевдопотенциалов типа Хейне — Абаренкова (см. § 7). Действительно, при $q \rightarrow 0$ диэлектрическая функция ведет себя, как q^{-2} , т. е. чтобы удовлетворить (3.97), формфактор неэкранированного псевдопотенциала должен убывать, как $q^{2+\delta}$, где δ — положительная величина. Но легко видеть по (3.44), что для псевдопотенциала Хейне — Абаренкова $\delta = 0$, т. е. любой такой псевдопотенциал в рамках диэлектрического экранирования есть всегда ПЛЭ.

В рамках теории *аддитивного* экранирования возможно построить ПМВ даже для псевдопотенциала типа Хейне — Абаренкова. Например, экранируя его с помощью (3.67), из формулы (3.69) получаем, что глубина ямы псевдопотенциала, оптимизированного на «минимальность возмущения», равна

$$\tilde{A}_{\text{мв}} = \frac{6}{5} A_S. \quad (3.99)$$

Псевдоатом, соответствующий такому псевдопотенциалу, будет одновременно являться и МТ-потенциалом, и потенциалом минимального возмущения.

Мы уже отмечали, что МТ-потенциал не обязательно является потенциалом минимального возмущения. Действительно, ПМВ — это рассеиватель со всеми «необходимыми» ему электронами, т. е.

с нулевой фриделевской суммой. При этом не наложено условие, чтобы все эти электроны были сосредоточены в ячейке Вигнера — Зейтца. Электронная плотность ПМВ, в отличие от плотности для МТ-потенциала, может простираться до бесконечности, так как имеет фриделевские осцилляции, которых по определению нет ни у плотности заряда вокруг МТ-потенциала, ни у него самого.

Обратим внимание на сходимость ряда теории возмущений. В § 4 мы видели, что если в псевдопотенциале отсутствуют связанные состояния, то по (2.118) сходимость ряда зависит от среднего значения псевдопотенциала. Ясно, что ПМВ будет приводить к лучшей сходимости рядов теории возмущений, чем ПЛЭ. Возможно, оптимизация на минимальность возмущения является более сильной, чем оптимизация на электронейтральность. В этом случае теория аддитивного экранирования имеет определенные преимущества перед теорией диэлектрического экранирования. (Формула (3.99) есть частный случай для такого оптимизированного псевдопотенциала.)

Конечно, критерий минимальности возмущения не окончательен при анализе сходимости рядов теории возмущений. В § 7 мы уже видели, что при таком анализе надо учитывать, что суперпозиция одноузельных потенциалов может привести к кристаллическому потенциалу, более слабому, чем каждый из одноузельных потенциалов в отдельности. Следовательно, нельзя априори утверждать, что ПЛЭ всегда приводит к худшей сходимости рядов теории возмущений, чем ПМВ.

4. Фриделевские суммы. Обсудим теперь смысл фриделевских сумм.

Фриделевскую сумму, рассчитываемую для конкретного потенциала, можно рассматривать как условие для определения энергии Ферми такого кристалла, в котором этот потенциал будет вести себя как ион с заданной валентностью Z' . Действительно, потребуем, чтобы число электронов, необходимое для экранирования этого иона, т. е. фриделевская сумма \mathcal{F} , было равно Z' :

$$\mathcal{F}(E_F^{\text{kp}}) = Z'. \quad (3.100)$$

Следует рассчитывать фазовые сдвиги рассеяния на данном потенциале и строить по ним фриделевские суммы в зависимости от энергии, начиная от $E=0$ и двигаясь к высшим энергиям. Та энергия, при которой выполнится (3.100), и будет являться искомой энергией Ферми.

Рассмотрим обратную задачу. Пусть имеется конкретный ион валентности Z , помещенный в кристалл с некоторой энергией Ферми E_F^{kp} , характерной для другой валентности.

Чему равна фриделевская сумма в этом случае?

Преобразуем (3.94) к виду

$$\mathcal{F}(E_F^{\text{KP}}) = -\frac{Z}{2/3 E_F^0} (E_F^{\text{KP}} - E_F^0). \quad (3.101)$$

Из (3.101), (3.93) и (3.96) следует, что конкретное значение E_F^{KP} по сравнению с E_F^0 означает выбор той или иной модели экранирования для потенциала. Действительно, если $E_F^{\text{KP}} = E_F^0$, то по (3.101) $\mathcal{F}(E_F^{\text{KP}}) = 0$, т. е. потенциалы в кристалле выбраны так, что их средние значения равны нулю. Если же $E_F^{\text{KP}} = = \frac{1}{3} E_F^0$, то по (3.101) $\mathcal{F}(E_F^{\text{KP}}) = Z$, т. е. потенциалы выбраны так, что их средние значения удовлетворяют правилам линейной теории диэлектрического экранирования.

Следовательно, задавая конкретное значение энергии Ферми кристалла, мы тем самым определяем и положение дна зоны свободных электронов относительно вакуумного нуля: чем меньше E_F^{KP} , тем глубже опущено дно зоны (ср. рис. 1.17). Но положение дна зоны определяется средним значением кристаллического потенциала, своеобразной величиной фона, на котором разыгрываются процессы рассеяния. В зависимости от свойств этого фона меняются характеристики псевдопотенциала: «на одном фоне» этот псевдопотенциал выступает как ион валентности Z , а «на другом фоне» — как нейтральный атом. Бессмысленно спрашивать, чему равна Фриделевская сумма, не задав характеристик фона.

Таким образом, мы приходим к исключительно важному понятию эффективной среды, содержащей рассеиватель.

В теории диэлектрического линейного экранирования эффективная среда — просто зоммерфельдовский газ. При построении ПМВ (т. е. в аддитивном экранировании) характеристики эффективной среды уже некоторым образом оптимизованы. В §§ 14, 16 мы увидим, как можно ввести эффективную среду для расчетов зонной структуры. Понятие эффективной среды используется в теории сплавов в приближении когерентного потенциала. В зависимости от свойств эффективной среды рассеивающие свойства псевдопотенциала меняются. Подбор псевдопотенциала должен проводиться с учетом характеристик той эффективной среды, в которую он будет помещен.

Выражение (3.101) может быть получено и несколько иным путем. Фриделевская сумма представляет собой число электронов, как бы выведенных рассеивателем из потока свободных электронов. Пусть Z — число электронов в кристалле (на единицу объема) до появления рассеивателя и Z^{KP} — эффективное число свободных электронов в кристалле после введения рассеивателя.

Предполагая сферичность эквипотенциальных поверхностей в кристалле, можем записать

$$Z = \frac{\Omega_0}{3\pi^2} (E_F^0)^{3/2}, \quad Z^{\text{кр}} = \frac{\Omega_0}{3\pi^2} (E_F^{\text{кр}})^{3/2},$$

откуда получаем

$$\mathcal{F}(E_F^{\text{кр}}) = Z(1 - (E_F^{\text{кр}}/E_F^0)^{3/2}). \quad (3.102)$$

Это выражение впервые было получено Ли [282]. Оно показывает, что если $E_F^{\text{кр}} = E_F^0$, то $\mathcal{F} = 0$, как в линейной формуле (3.101), т. е. для ПМВ оба подхода согласуются. Однако для ПЛЭ возникает отличие: по формуле (3.102) $\mathcal{F} = Z$, только когда $E_F^{\text{кр}} = 0$, а не при $E_F^{\text{кр}} = 1/3 E_F^0$. Если же формально положить, что \mathcal{F}/Z мало, то

$$E_F^{\text{кр}} = E_F^0 \left(1 - \frac{\mathcal{F}}{Z}\right)^{2/3} \approx E_F^0 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\mathcal{F}}{Z}\right),$$

откуда получается (3.101) [282]. Вопрос о том, какая из этих двух формул, (3.101) или (3.102), более правильная, можно решить лишь каким-либо¹⁾ сравнением с экспериментом. Если рассматривать формулы (3.101) и (3.102) как оптимизационные критерии, то этот выбор имеет важное значение.

5. Перетекание заряда в сплавах. Применим теперь формулу (3.92) для исследования перетекания заряда в сплавах. Из (3.92) имеем

$$\overline{W^{\text{спл}}} = -\frac{2}{3} E_F^{0,\text{спл}} \frac{\mathcal{F}^{\text{спл}}}{\bar{Z}}, \quad (3.103)$$

где \bar{Z} и $E_F^{0,\text{спл}}$ вычисляются по (3.60) и (3.61) соответственно.

Для вычисления фриделевской суммы преобразуем ее, используя предположение о малости фаз рассеяния в борновском приближении:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{\text{спл}} &\approx \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \text{tg } \eta_l^B = \\ &= -k_F^{\text{спл}} \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \int W^{\text{спл}}(r) j_l^2(k_F^{\text{спл}} r) r^2 dr = \\ &= c_A \mathcal{F}_A^{\text{спл}} + c_B \mathcal{F}_B^{\text{спл}}. \end{aligned} \quad (3.104)$$

Здесь введены фриделевские суммы экранированных псевдопотенциалов в сплаве:

$$\mathcal{F}_{A(B)}^{\text{спл}} = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \eta_l^{A(B),\text{спл}}, \quad (3.105)$$

$$\text{tg } \eta_l^{A(B),\text{спл}} = -k_F^{\text{спл}} \int W_{A(B)}^{\text{спл}}(r) j_l^2(k_F^{\text{спл}} r) r^2 dr.$$

¹⁾ Заметьте, что прямое сравнение невозможно.

Эти фриделевские суммы отличаются от фриделевских сумм чистых компонентов, поскольку псевдопотенциал $W_{A(B)}^{\text{спл}}$, входящий в (3.105), экранирован с помощью диэлектрической функции сплава, а не чистого компонента. Можно сказать, что $\mathcal{F}_A^{\text{спл}}$ соответствует заряду, который псевдоатом A имеет в сплаве (и аналогично для псевдоатома B). Следовательно, величина перетекания заряда равна

$$\Delta Q = \mathcal{F}_A^{\text{спл}} - \mathcal{F}_B^{\text{спл}}. \quad (3.106)$$

Из тех же соображений мы должны написать:

$$\overline{W_{A(B)}^{\text{спл}}} = -\frac{2}{3} E_F^{0,\text{спл}} \frac{\mathcal{F}_{A(B)}^{\text{спл}}}{Z}. \quad (3.107)$$

Умножая (3.107) на $c_{A(B)}$ и складывая результаты, мы приходим к (3.103), т. е. формулы (3.103)—(3.107) согласованы друг с другом. Составим теперь разность средних значений кристаллических экранированных псевдопотенциалов, используя (3.106) и (3.107):

$$\overline{W_A^{\text{спл}}} - \overline{W_B^{\text{спл}}} = -\frac{2}{3} E_F^{0,\text{спл}} \frac{\Delta Q}{Z}. \quad (3.108)$$

Таким образом, мы доказали некоторую теорему о величине разности средних значений кристаллических псевдопотенциалов и их связи с величиной перетекания заряда.

Применяя результат (3.108) к экранированию потенциала примеси в модели атомной сферы, мы видим, что весь потенциал примеси должен смещаться как целое на величину

$$\Delta U_0 = \frac{2}{3} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3} \frac{\Delta Q}{R_a^2 Z^{1/3}}. \quad (3.109)$$

Эта формула отличается от той, которую мы получили бы, равномерно распределяя заряд ΔQ на поверхности сферы радиусом R_a и применяя затем теорему Гаусса для определения ΔU_0 .

Смещение потенциала примеси как учет экранирования применялось при расчетах физических свойств, обусловленных малой концентрацией примесей в Al и Cu [283—288]. А именно, МТ-потенциал примеси сдвигался вверх или вниз до тех пор, пока фриделевская сумма, рассчитываемая для МТ-сферы, не совпала с разностью валентностей примеси и матрицы. В таком подходе предполагается не только то, что примесь обязательно «получит обратно» свои валентные электроны, но и что все электроны будут сосредоточены внутри МТ-сферы, т. е. наличие электронов в области между МТ-сферой и поверхностью атомной сферы не принималось во внимание. Тем не менее, в расчетах получается не только качественное, но зачастую и коли-

чественное согласие с экспериментом, причем даже для примесей переходных металлов [283—288]. Видимо, это означает, что требование справедливости правила сумм Фриделя для потенциала является весьма сильным условием оптимальности, накладываемым на потенциал примеси. Формулы (3.108) и (3.109) в некотором смысле служат обоснованием процедуры сдвига потенциала примеси как целого.

Заметим, что в теории псевдопотенциала для сплавов рассматривавшаяся выше процедура оптимизации на «заряженность» ячейки Вигнера—Зейтца не применяется, хотя, как видно, она получена именно в рамках теории псевдопотенциалов.

Глава 4

ТЕОРИЯ ФОРМФАКТОРОВ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛОВ

§ 11. Нелокальность, энергетическая зависимость формфакторов и теория возмущений

В этом параграфе мы исследуем зависимость формфакторов от двух основных переменных — вектора передачи импульса \mathbf{q} и энергии E . Эти зависимости не вполне разделяются, поэтому мы будем рассматривать их совместно.

1. Зависимость формфактора от \mathbf{q} . Начнем с зависимости от \mathbf{q} . Обычно говорят, что псевдопотенциал $W(\mathbf{r})$ нелокален, если его формфактор $\langle \mathbf{k}' | W | \mathbf{k} \rangle$ зависит не только от разности векторов $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ (т. е. от вектора передачи импульса $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$), но и от самого вектора \mathbf{k} . Нелокальность возникает, если псевдопотенциал не является оператором умножения, как исходный кристаллический потенциал $V(\mathbf{r})$. Иными словами, псевдопотенциал нелокален, если он не коммутирует с $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$.

Действительно, для локального псевдопотенциала W :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}' | W | \mathbf{k} \rangle &\equiv \frac{1}{\Omega_0} \int e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} W(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3r \equiv \\ &\equiv \frac{1}{\Omega_0} \int W(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\mathbf{r}} d^3r \equiv W(\mathbf{k}' - \mathbf{k}). \end{aligned} \quad (4.1)$$

Если псевдопотенциал сферически-симметричен, то его формфактор зависит только от $|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|$, но не от углов, составляемых вектором $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ с осями координат.

Для нелокального псевдопотенциала, содержащего, например, проекционные операторы, имеем

$$\begin{aligned} \left\langle \mathbf{k}' \left| \sum_l W_l(\mathbf{r}) \hat{P}_l \right| \mathbf{k} \right\rangle &\equiv \frac{4\pi}{\Omega_0} \int e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} \sum_l W_l(\mathbf{r}) j_l(kr) Y_L(\mathbf{k}) Y_L(\mathbf{r}) d^3r = \\ &= \frac{4\pi}{\Omega_0} \sum_l (2l+1) \left[\int_0^\infty j_l(k'r) W_l(r) j_l(kr) r^2 dr \right] P_l(\cos \Theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}). \end{aligned} \quad (4.2)$$

Этот формфактор зависит от \mathbf{k} и от \mathbf{k}' . Можно воспользоваться формулой (2.34) и показать, что выражение (4.2) зависит от

векторов $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ и \mathbf{k} . Так или иначе, мы имеем дело с зависимостью формфактора от двух векторов.

Нелокальный формфактор весьма неудобен при проведении расчетов, поскольку для каждого конкретного взаимного положения векторов \mathbf{k} и \mathbf{q} требуется вычислять довольно сложные функции. Обычно прибегают к упрощениям его зависимости от \mathbf{k} и \mathbf{q} . Чтобы понять смысл этих приближений, проанализируем зависимость $W(\mathbf{q})$.

Рассмотрим формфактор теории рассеяния (2.172) для простых металлов. Первый член представляет собой локальное слагаемое, так как $V(\mathbf{r})$ есть оператор умножения. Рассмотрим второе слагаемое в (2.172); зависимость от \mathbf{q} определяется множителями $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \alpha \rangle$, для вычисления которых требуется знать явный вид основных орбиталей ϕ_α . Предположим, что эти орбитали имеют вид так называемых слэтеровских орбиталей [289]:

$$\phi_\alpha = N_\alpha \exp(-ar). \quad (4.3)$$

Прибегая к тому же приему, что и при вычислении (1.25), имеем

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \alpha \rangle &= \frac{N_\alpha}{\Omega_0} \int e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbf{r}} e^{-ar} d^3r = \\ &= \frac{2\pi N_\alpha}{\Omega_0} \int_0^\infty \int_{-1}^1 e^{-ar} e^{-i|\mathbf{k}+\mathbf{q}|r \cdot \cos \Theta} r^2 dr d(\cos \Theta) = \\ &= -8\pi a N_\alpha \Omega_0^{-1} [(\mathbf{k} + \mathbf{q})^2 + a^2]^{-2}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Таким образом, второй член в (2.172) спадает, как q^{-4} , тогда как формфактор исходного потенциала — не быстрее, чем q^{-2} . Следовательно, формфактор простого металла убывает, в целом, как q^{-2} .

Рассмотрим формфактор для переходных металлов (2.170). Его \mathbf{q} -зависимость определяется множителями $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V | \alpha \rangle$. Для их оценки предположим, что потенциал $V(\mathbf{r})$ является чисто кулоновским (1.26). Тогда получаем с учетом (1.25):

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V | \alpha \rangle &= -\frac{Ze^2 N_\alpha}{\Omega_0} \int e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbf{r}} \frac{1}{r} e^{-ar} d^3r = \\ &= -4\pi Ze^2 N_\alpha \Omega_0^{-1} [(\mathbf{k} + \mathbf{q})^2 + a^2]^{-1}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Таким образом, для переходных металлов «компенсирующая» добавка к потенциалу (второй член в (2.170)) спадает как q^{-2} , т. е. медленнее, чем для простых металлов. В целом же формфактор переходного металла спадает, как q^{-2} , т. е. так же, как формфактор простого металла.

Выражения (4.4) и (4.5) позволяют исследовать зависимость формфакторов от $\Theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ — угла между векторами \mathbf{k} и $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$ (рис. 1.18).

Рассмотрим два предельных случая: $\Theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = 0$ и $\Theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = \pi$, которые называются соответственно рассеянием вперед и рассеянием назад. Легко удостовериться, что при рассеянии вперед величина $[(\mathbf{k} + \mathbf{q})^2 + a^2]^{-1}$ спадает монотонно с ростом $|\mathbf{q}|$, а для рассеяния назад эта функция имеет максимум при $\mathbf{q} = -\mathbf{k}$, т. е. с ростом $|\mathbf{q}|$ она сначала растет. Это значит, что в случае рассеяния назад вторые члены в (2.170) и (2.172) растут с ростом $|\mathbf{q}|$, т. е. при малых $|\mathbf{q}|$ компенсация исходного потенциала происходит лучше, чем для рассеяния вперед. Точка \mathbf{q}_0 , в которой происходит сокращение членов в (2.170) и (2.172), определяется уравнением:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q}_0 | W | \mathbf{k} \rangle = 0. \quad (4.6)$$

Ясно, что q_0 лежит ближе к началу координат в случае рассеяния назад, чем в случае рассеяния вперед. Иными словами, формфактор рассеяния назад как бы втянут к началу координат по сравнению с формфактором рассеяния вперед (рис. 1.19).

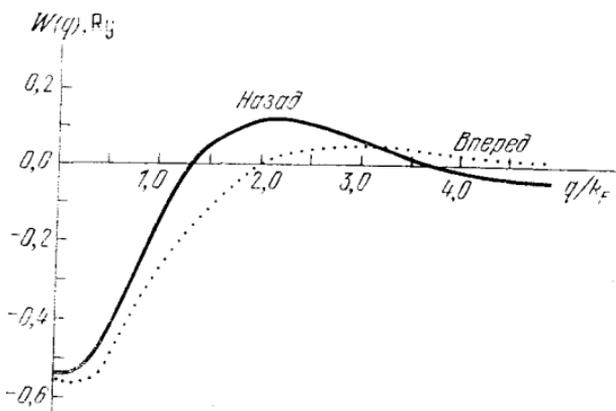


Рис. 1.19. Формфакторы рассеяния вперед и назад для Al [60].

Заметим, что формфактор рассеяния назад играет при вычислении энергии зонной структуры (1.36) более важную роль, чем формфактор рассеяния вперед. Это связано с тем, что для рассеяния назад соответствующие знаменатели в дробях второго

порядка теории возмущений (1.31) будут малы. В частности, условие брегговского отражения отвечает рассеянию назад, т. е. сингулярности в (1.31) возникают при импульсах $q = -2k_F$. Конкретная величина формфактора на границе зоны Бриллюэна (т. е. формфактор рассеяния назад) отвечает за применимость ряда Рэля — Шредингера (см. гл. 1), за величину энергии связи, за то — будет кристалл металлом или диэлектриком.

Формфактор рассеяния вперед тоже играет определенную роль: в частности, оптическая теорема теории рассеяния [21, 22] позволяет с его помощью рассчитывать полное сечение рассеяния данным атомом.

Поскольку не удастся построить локальный формфактор строго, то приходится прибегать к искусственным приемам устранения нелокальности. Например, использовать в качестве квазилокального нелокальный формфактор рассеяния назад или формфактор рассеяния с каким-то другим, эмпирически подобранным углом рассеяния. Такое приближение используется редко. Наиболее распространенным является следующий прием [54, 60, 68].

Считается, что основную роль в кристалле играют электроны, находящиеся на уровне Ферми. Поэтому полагают волновой вектор \mathbf{k} , входящий в формфактор, равным \mathbf{k}_F . Затем считают, что при малых $|q|$ рассеяние электрона происходит с сохранением величины волнового вектора: изменяется только направление вектора $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$, который как бы «отворачивается» от вектора \mathbf{k} (рис. 1.20, а). Когда вектор \mathbf{k}' примет направление, противоположное исходному вектору \mathbf{k} , то дальше «отворачиваться уже некуда» и вектору \mathbf{k}' приходится увеличиваться по модулю при фиксированном угле рассеяния. Ясно, что в этой ситуации мы имеем дело с рассеянием назад (рис. 1.20, б).

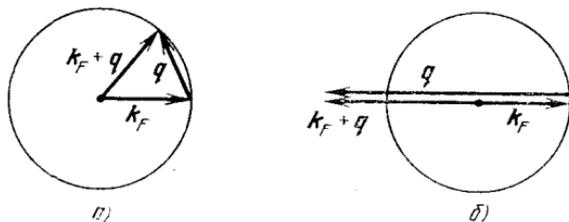


Рис. 1.20. Иллюстрация к приближению «сферы Ферми».

Это приближение можно записать в виде

$$\begin{aligned} q \leq 2k_F: |\mathbf{k}_F + \mathbf{q}| &= |\mathbf{k}_F|, \quad \cos \Theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}} = 1 - 0,5(q/k_F)^2, \\ q \geq 2k_F: |\mathbf{k}_F + \mathbf{q}| &= |q| - |\mathbf{k}_F|, \quad \cos \Theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}} = -1. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Обычно это приближение называют приближением «сферы Ферми», а также квазилокальным приближением. Приближение «сферы Ферми» можно применять к любым формфакторам.

2. Линейная зависимость формфактора от E . Перейдем к исследованию зависимости формфактора от энергии.

В гл. 2 мы столкнулись с тем, что псевдопотенциал, конструируемый взамен истинного потенциала, зависит от энергии. Это значит, что при расчете полной энергии по формуле (1.36) мы встречаемся с осложнениями. Действительно, для вычисления полной энергии следует суммировать энергии всех занятых состояний, а это удобно делать, если есть аналитическая связь между померами состояний и этими энергиями (т. е. явная формула для закона дисперсии $E(\mathbf{k})$). Если же формфактор псевдопотенциала зависит от энергии, то формула (1.31) представляет собой выражение, нелинейное по энергии; для получения значения энергетического уровня в кристалле надо решить это уравнение относительно E . Таким образом, явный вид закона дисперсии теряется, правую часть (1.31) нельзя интегрировать по \mathbf{k} .

С аналогичной трудностью мы уже сталкивались при анализе модели ПСЭ в гл. 1, когда обнаружили, что более правильным выражением для закона дисперсии является формула (1.30) с энергозависящими знаменателями. Теперь оказалось, что и числители в этой формуле тоже зависят от энергии!

Из выражений (2.170), (2.171) для формфактора теории рассеяния видно, что возможны линейная и полюсная зависимости формфактора от энергии. Учитывая, что нуль в знаменателе дроби в формуле (2.170) — тоже полюсная особенность, удобно исследование сингулярностей в формуле (1.30) объединить.

Начнем с простых металлов, т. е. с рассмотрения линейной зависимости формфактора от энергии. Для простых металлов поверхность Ферми не касается границ зоны Бриллюэна. Поэтому можно не опасаться сингулярностей при $k_F^2 = \epsilon_n$ и использовать теорию возмущений Рэлея — Шредингера.

Здесь нам потребуется некоторое отступление. Дело в том, что для простых металлов иногда рассуждают так [60]. В выражение для формфактора энергия E входит в комбинации с большими величинами E_α , которые достигают десятков ридбергов, тогда как E в зоне проводимости не превышает половины ридберга. Следовательно, достаточно хотя бы приближенно смоделировать зависимость E от \mathbf{k} , чтобы получить в итоге хорошую аппроксимацию: «на фоне» E_α относительная ошибка будет мала. Проанализируем справедливость этих рассуждений.

Рассмотрим второй член в (2.172). Совершим следующее тождественное преобразование (ср. с (2.162)):

$$\begin{aligned} E_\alpha \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle &= \langle \alpha | E_\alpha | \mathbf{k} \rangle = (\langle \mathbf{k} | - \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \alpha \rangle)^* = \\ &= \langle \alpha | - \nabla^2 + V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle = k^2 \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle + \langle \alpha | V | \mathbf{k} \rangle. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Подставляя (4.8) в (2.172), имеем

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V | \mathbf{k} \rangle - \\ - \sum_{\alpha} [(\mathbf{k}^2 - E) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle + \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \alpha \rangle \langle \alpha | V | \mathbf{k} \rangle]. \quad (4.9)$$

Волновые функции Φ_{α} внутри ионного остова (т. е. при $r < R_c$, где R_c — радиус ионного остова) представляют полный набор. В силу этого мы можем написать

$$\sum_{\alpha} \Phi_{\alpha}(\mathbf{r}) \Phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Theta(R_c - r) \Theta(R_c - r'),$$

где $\Theta(R_c - r)$ — функция Хевисайда, равная 1 при $r < R_c$ и 0 при $r > R_c$; она введена, чтобы учесть обращение остовных функций в нуль при $r > R_c$.

В результате получаем (учитывая, что $1 - \Theta(x) = \Theta(-x)$):

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V(r) \Theta(r - R_c) | \mathbf{k} \rangle - \\ - \frac{4\pi R_c^2}{\Omega_0} (\mathbf{k}^2 - E) \frac{j_1(qR_c)}{q}. \quad (4.10)$$

Мы видим, что формфактор состоит из двух вкладов — интеграла от потенциала по внешней области, где потенциал достаточно мал, и осциллирующей добавки, чья амплитуда определяется отклонением E не от E_{α} , а от \mathbf{k}^2 . Величины E и \mathbf{k}^2 — одного порядка, и малые ошибки в энергии отнюдь не так «безобидны», как казалось ранее.

Заметим, что первый член в (4.10) соответствует потенциалу с выброшенной остовой областью.

Асимптотика j_1 такова (2.29), что второй член в (4.10) спадает, как q^{-2} .

Обратим внимание также на то, что формфактор (4.10) почти локален, во всяком случае, он уже не зависит от углов вектора \mathbf{k} ; энергетическая зависимость еще сохранилась. Смоделируем закон дисперсии в первом порядке теории возмущений:

$$E^{(1)}(\mathbf{k}) = \mathbf{k}^2 + \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle, \quad (4.11)$$

где псевдопотенциал тот же, что и в (4.10). Подставим (4.11) в (4.10) и совершим несложные преобразования:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V(r) \Theta(r - R_c) | \mathbf{k} \rangle}{1 - \frac{4\pi R_c^2}{\Omega_0} \frac{j_1(qR_c)}{q}}. \quad (4.12)$$

Мы получили эрмитовский, локальный, *не зависящий от энергии* формфактор. Казалось бы, нам удалось строго решить все проблемы?

На самом деле мы использовали важное приближение: мы предположили, что волновые функции остовных электронов хорошо локализованы. Это верно для простых металлов и непригодно, например, для благородных (переходные металлы вообще не могут быть описаны формулой (2.172), которую мы сейчас исследуем): волновые функции d -электронов плохо локализованы даже в свободном атоме. Действительно, прямой расчет (см. § 9.8) показывает, что d -электроны не только не локализованы в остовой области, но вне даже столь большой сферы, как сфера Вигнера — Зейтца, описанной вокруг атома благородного металла, находится порядка $2 \div 2,5\%$ атомных d -электронов (т. е. $0,2 \div 0,25$ электрона). Таким образом, граница локализации d -электронов чрезвычайно размыта. Отсюда, в частности, следует, что для благородных металлов надо вводить два остовных радиуса: один, отвечающий обычному остову, а другой — остову d -электронов. В этом случае можно надеяться получить для благородных металлов локальный, не зависящий от энергии псевдопотенциал, как это предсказывается формулой (4.12). Для благородных металлов, действительно, построены локальные модельные псевдопотенциалы.

Заметим, что если бы мы, действуя в духе модели ПСЭ, выбрали в качестве исходного потенциала чисто кулоновский потенциал иона ($-Ze^2/r$, где Z — валентность), то формула (4.12) описывала бы однопараметрический модельный псевдопотенциал, который следовало бы назвать модифицированным псевдопотенциалом Ашкрофта¹⁾, так как его формфактор имеет вид

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = - \frac{4\pi Ze^2}{\Omega_0 q^2} \frac{\cos(qR_c)}{1 - \frac{4\pi R_c^2 j_1(qR_c)}{\Omega_0 q}}. \quad (4.13)$$

Если бы вместо первого порядка теории возмущений для моделирования энергетической зависимости формфактора мы ограничились бы нулевым, то второй член в (4.10) обратился бы в нуль, знаменатель в (4.13) равнялся бы 1, т. е. зависимость формфактора от q упростилась бы, и (4.13) описывало бы формфактор обычного псевдопотенциала Ашкрофта.

Таким образом, на простом примере мы продемонстрировали, что моделирование зависимости формфактора от E может изменить зависимость от \mathbf{q} ; модификация будет наиболее существенной в области малых \mathbf{q} , которая весьма важна при расчете свойств неупорядоченных систем.

Итак, мы рассмотрели моделирование зависимости формфактора от энергии. Заметим, что для простых металлов нет боль-

¹⁾ См. § 7.5 об обычном псевдопотенциале Ашкрофта. Его формфактор можно получить из (3.44), положив $A = 0$.

шой необходимости избавляться от этой энергетической зависимости, если она лишняя, а выражение для закона дисперсии записано во втором порядке теории возмущений. Действительно, формфактор (2.172) можно переписать в виде

$$W(\mathbf{q}) = a(\mathbf{q}) + Eb(\mathbf{q}), \quad (4.14)$$

где a и b — функции, не зависящие от E . Подставляя (4.14) в (1.31), получаем квадратное уравнение относительно E , решение которого имеет вид

$$E_{\pm} = \frac{-1 + b(0) - B}{2C} \pm \frac{1}{2C} \sqrt{(1 - b(0) + B)^2 + 4C(k^2 + a(0) - A)}, \quad (4.15)$$

где

$$A = \sum_n \frac{|a(g_n)|^2}{\varepsilon_n - k^2}, \quad B = \sum_n \frac{a(g_n)b^*(g_n) + \text{компл. сопр.}}{\varepsilon_n - k^2};$$

$$C = \sum_n \frac{|b(g_n)|^2}{\varepsilon_n - k^2}. \quad (4.16)$$

С точки зрения проведения вычислений на ЭВМ, интегрирование формулы (4.15) по \mathbf{k} лишь немногим сложнее, чем интегрирование исходного выражения (1.31), тогда как точность расчета может заметно повыситься.

Уравнение (4.15) имеет вид решения, существовавшего в двухзонной модели (гл. 1, (1.14)). Однако если в той модели «расщепление» законов дисперсии происходило относительно «среднего уровня» $(k^2 + (\mathbf{k} + \mathbf{g}_n)^2)/2$, то в данном случае член с k^2 находится под корнем, а «расщепление» осуществляется относительно «среднего уровня» $(-1 + b(0) - B)/(2C)$, в котором нельзя выделить параболу k^2 , характерную для модели свободных электронов.

Выражение (4.15) напоминает теперь «расщепление» законов дисперсии в модели ЛКАО, которая была предназначена для описания узких зон. Таким образом, учет энергетической зависимости формфактора вносит в модель ПСЭ черты модели ЛКАО, и чем сильнее эта энергетическая зависимость, тем отчетливее будут проявляться характеристики модели ЛКАО. В предельном случае, при резонансной зависимости от энергии, мы должны увидеть появление узких зон, типичных для модели ЛКАО.

Влияние энергетической зависимости формфактора на ширину зоны видно и из выражения (2.172). Действительно, из (4.4) (4.5) следует, что сумма коэффициентов ортогонализации должна быть больше нуля, т. е. по отношению к притягивающему потенциалу член $\sum_{\alpha} E_{\alpha} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle$ является компенсирующим:

его добавление к формфактору исходного потенциала уменьшает этот формфактор. Ясно, что если в качестве E мы будем брать максимально возможное значение, величину энергии Ферми кристалла E_F^{kp} , то компенсация будет завышена, а величина формфактора занижена. В модели ПСЭ уменьшение возмущения приводит к уширению разрешенных зон, а увеличение возмущения (т. е. использование энергий меньших, чем E_F^{kp}) вызывает их сужение, как мы и предполагали.

Можно сделать общий вывод, что использование формфактора, не зависящего от энергии (в приближении «сферы Ферми»), должно приводить к более широким зонам, чем применение зависящего от энергии формфактора, который учитывает изменение компенсирующего вклада для различных состояний в зоне проводимости.

3. Явление «оттеснения» решений. Приступим к рассмотрению сингулярной зависимости от энергии. Начнем с нулей знаменателя поправки второго порядка теории возмущений Бриллюэна — Вигнера. Перепишем (1.30) в виде

$$E = E^{(1)}(\mathbf{k}) - \sum_n \frac{B_n}{\varepsilon_n - E}, \quad (4.17)$$

где $E^{(1)}$ определено выражением (4.11) и

$$B_n = |\langle \mathbf{k} + \mathbf{g}_n | W | \mathbf{k} \rangle|^2.$$

Обозначим неизвестное пока решение уравнения (4.17) через E_x . Пусть E_x таково, что находится вблизи какого-то значения ε_m . Тогда в (4.17) важен только член с $n = m$, и мы получаем

$$E_{\pm} = \frac{E^{(1)} + \varepsilon_m \pm \sqrt{(\varepsilon_m - E^{(1)})^2 + 4B_m}}{2}. \quad (4.18)$$

Если псевдопотенциал таков, что $E^{(1)} = \varepsilon_m$, то $E_{\pm} = \varepsilon_m \pm |B_m|$, и мы встретились с явлением снятия вырождения, которое мы разбирали во Введении, п. 5 с помощью секулярного уравнения для двузонной модели. Формула (4.17) отвечает многозонной модели; каждый (n -й) член в (4.17) приводит к поправке к E_x , препятствующей совпадению E_x с ε_n .

Можно сказать, что наличие полюсной особенности в энергетической зависимости формул теории возмущений приводит к своеобразному эффекту «оттеснения» результирующего решения от энергии положения полюсов. Действительно, пусть $f_1(E) = \sum_n B_n (E - \varepsilon_n)^{-1}$ и $f_2(E) = E - E^{(1)}$. Тогда (4.17) имеет вид $f_1(E) = f_2(E)$. Это уравнение графически решается на

рис. 1.21. Зонные решения E определяются в результате пересечения кривых $f_1(E)$ и $f_2(E)$; они отмечены точками. Показаны три различных начальных приближения (это иллюстрация различных потенциалов и различных точек в k -пространстве, а не

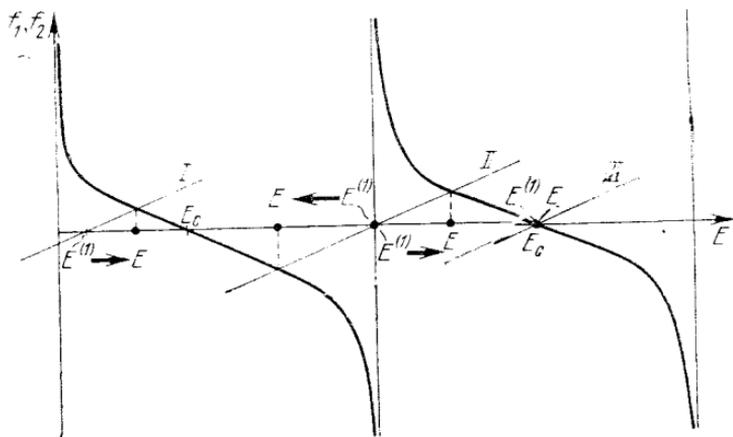


Рис. 1.21. Возникновение эффекта «оттеснения» по (4.17).

«произвола» исследователя). Стрелками показано оттеснение зонных решений от соответствующего первого приближения $E^{(1)}$.

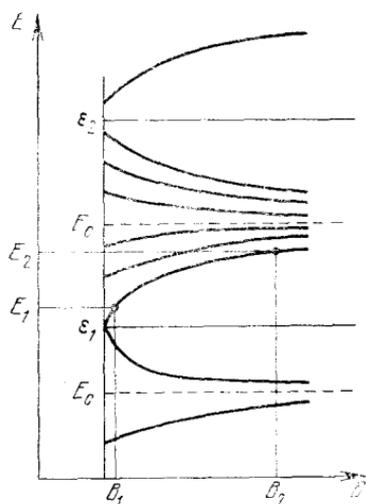
Оттеснение зонных решений тем больше, чем больше соответствующий матричный элемент. Эффект оттеснения приводит к тому, что E_x стремится расположиться посередине между двумя полюсами, отвечающими энергиям ϵ_m и ϵ_{m+1} . Чем ближе $E^{(1)}$ к одному из значений ϵ_m , тем больше оттеснение от этого значения; такая же ситуация возникает при приближении $E^{(1)}$ к соседнему значению ϵ_{m+1} . Только в том случае, если $E^{(1)}$ находится посередине между соседними значениями ϵ_n , ϵ_{n+1} , их влияние уравнивается (тогда $E^{(1)}$ является хорошим приближением для E_x). Если $E^{(1)}$ совпадает с E_c , удовлетворяющей условию $f_1(E_c) = 0$, то оттеснение отсутствует, и зонное решение совпадает с $E^{(1)}$.

Итак, мы нашли, что уровни энергии электрона в кристалле «оттесняются» от уровней пустой решетки.

Если мы рассмотрим последовательный ряд металлов с одинаковой кристаллической решеткой, но с разными валентностями Z (т. е. с разной величиной псевдопотенциала), то мы увидим, что зонные спектры этих металлов должны быть сходными: для металлов с малыми Z уровни оттесняются «вниз», к значениям, характерным для больших Z , а для больших Z — «вверх», к значениям, характерным для меньших Z , т. е. влияние Z как бы усредняется (это иллюстрируется на рис. 1.21).

Обратим внимание на то, что сходство законов дисперсии для металлов, имеющих одинаговую решетку, может быть получено и из теоретико-групповых соображений.

Эффект оттеснения объясняет различную чувствительность уровней в различных точках зоны Бриллюэна к малым изменениям потенциала.



Действительно, из рис. 1.21 следует (рис. 1.22), что если $E^{(1)}$ равноудалено от соседних уровней пустой решетки, то изменения недиагональных элементов псевдопотенциала затронут эти уровни слабо, тогда как для E_x , расположенных вблизи какого-либо ϵ_n , эти изменения сильно сместят уровень E_x . Можно сказать и так: решение «оттесняется» от уровней соседствующих с ϵ_n , к уровням E_c . Когда $E^{(1)}$ совпадает с E_c , то решение E_x слабо зависит от изменений потенциала. Положение точек E_c различно в разных точках \mathbf{k} -пространства. Поэтому при изменении потенциала энергетические уровни в некоторых точках будут смещаться по энергии вниз, в некоторых — вверх, а в некоторых точках практически останутся на месте. Эффект оттеснения объясняет, например, почему энергии в различных точках по-разному чувствительны к параметру α в обменном потенциале, к межатомному расстоянию, температуре, концентрации примесей.

Рис. 1.22. Чувствительность зонных решений E к изменениям потенциала, возникающая в зависимости от положения $E^{(1)}$ по отношению к законам дисперсии пустой решетки ϵ_n и энергиям E_c .

Итак, в зонной структуре существуют как «чувствительные» к потенциалу уровни, так и «нечувствительные» уровни, их положения определяются, в основном, только кристаллической решеткой. Для данного металла можно заранее предсказать, в каких точках зоны Бриллюэна чувствительность уровней к потенциалу будет выше. Эта информация очень важна для анализа возможных ошибок при эмпирической подгонке параметров псевдопотенциала под экспериментальные характеристики зонной структуры. Например, если при подгонке использовано значение энергии «нечувствительного» уровня, то ошибка в определении параметров может быть велика.

Конечно, описанный эффект оттеснения уровней является просто удобной наглядной моделью для понимания процессов формирования зонной структуры кристалла. К сожалению, такая

перестройка энергетического спектра игнорируется теорией возмущений Рэля — Шредингера.

Оттеснение уровней будет возникать и при наличии квазисвязанного состояния, приводящего к сингулярности формфактора (2.170), что имеет место для переходных металлов. Разница будет в том, что взаимодействие с квазисвязанным уровнем проявляется уже в первом порядке теории возмущений, тогда как взаимодействие с уровнями пустой решетки — эффект второго порядка.

Кроме того, поскольку квазисвязанное состояние приводит лишь к одному полюсу, то от этого полюса будут оттесняться все состояния в зоне; компенсация оттеснений возникать не будет (так как «некому компенсировать»).

Обратим внимание на одну важную особенность, с которой мы всегда будем сталкиваться при анализе зависящих от энергий псевдопотенциалов, — на знак производной формфактора по энергии:

$$\frac{d}{dE} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = - \sum_{\alpha} \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V | \alpha \rangle \langle \alpha | V | \mathbf{k} \rangle}{(E_{\alpha} - E)^2}. \quad (4.19)$$

При $q \rightarrow 0$ числитель дроби положителен, т. е. правая часть (4.19) отрицательна:

$$\frac{d}{dE} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle < 0. \quad (4.20)$$

Знак неравенства (4.20) с ростом q не меняется вплоть до больших значений q . Для кулоновского потенциала, например, этот знак не меняется никогда (см. (4.5)).

Казалось бы, вопрос о знаке производной имеет сугубо академический интерес. Но на самом деле он имеет принципиально важное значение в теории псевдопотенциала.

С точки зрения теории рассеяния положительность числителя в (4.17) отвечает положительной ширине резонанса Γ для квазисвязанного уровня, т. е. с точки зрения формулы (2.77) — так называемому распадному [290] состоянию, когда электрон покидает атом, «вступая в коллектив» свободных электронов.

С другой стороны, положительная ширина резонанса (отрицательная энергетическая производная) отвечает тому, что при внесении квазисвязанного уровня в континуум

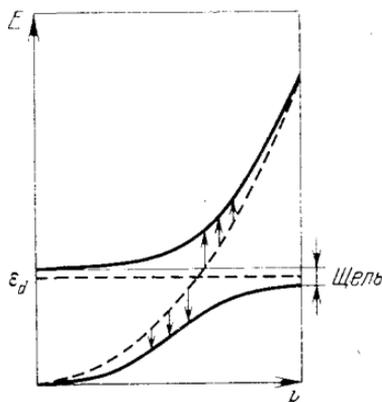


Рис. 1.23. Взаимодействие уровня ϵ_d и зоны свободных электронов, показанных пунктирными линиями. Результирующий закон дисперсии показан жирной линией.

этот уровень будет «расталкивать» уровни континуума, как это видно¹⁾ из рис. 1.23. При отрицательной ширине резонанса (положительной энергетической производной) уровни континуума будут стягиваться к энергии резонанса. Эту разницу легко увидеть из формулы (4.18), которая для данного случая имеет вид

$$E_{\pm} = \frac{k^2 + E_{\alpha} \pm \sqrt{(k^2 - E_{\alpha})^2 + 4B_{\alpha}}}{2},$$

где B_{α} — ширина резонанса.

Если $B_{\alpha} > 0$, то $|E_{+} - E_{-}| = \sqrt{(k^2 - E_{\alpha})^2 + 4B_{\alpha}} > |k^2 - E_{\alpha}|$ и уровни континуума расталкиваются. Если $B_{\alpha} < 0$, то $|E_{+} - E_{-}| < |k^2 - E_{\alpha}|$ и уровни стягиваются. В области значений $E_{\alpha} - 2\sqrt{|B_{\alpha}|} < k^2 < E_{\alpha} + 2\sqrt{|B_{\alpha}|}$ для отрицательной ширины резонанса в энергии E_x появляется комплексная добавка, т. е. соответствующие состояния описываются затухающими функциями и не являются стабильными. С точки зрения теории рассеяния *отрицательная* ширина резонанса отвечает захватному состоянию, когда электрон *локализуется* на атоме. В модели ПСЭ связывание атомов в кристалл возникало благодаря делокализации электронов; локализация же их на атомах эквивалентна распаду кристалла.

Таким образом, использование резонансного псевдопотенциала с положительным знаком энергетической производной (отрицательной шириной резонанса) может привести к принципиально неправильному описанию зонной структуры и тем самым — всех свойств кристалла. Поэтому при исследовании формфакторов в §§ 12, 13 мы будем уделять внимание анализу их зависимости от энергии.

Обратим внимание читателя на то, что параметры модельных псевдопотенциалов, используемых в литературе, тоже зависят от энергии. Эта зависимость описывается резонансной формулой с отрицательной шириной резонанса, но поскольку используется приближение «сферы Ферми», в котором $E = E_F$, то неприятных последствий не возникает. Можно сказать, что одна ошибка (фиксированность энергии) уберегает от другой, намного более серьезной.

¹⁾ На рис. 1.23 показана схема взаимодействия (гибридизации) квазисвязанного уровня ϵ_d и зоны свободных электронов k^2 . Это взаимодействие может быть описано двузонной моделью (Введение, п. 5). В результате взаимодействия возникает сложный закон дисперсии.

Эта же схема объясняет взаимодействие s - и d -зон в переходных металлах. В этом случае вместо уровня ϵ_d имеется закон дисперсии $\epsilon_d(k)$, и гибридационная щель в спектре, подобная той, что изображена на рис. 1.23, не возникает.

С другой стороны, ясно, что само по себе приближение $E = E_F$ пригодно лишь для простых металлов; в случае переходных металлов теория модельных псевдопотенциалов оказывается как бы меж двух огней: нельзя ни прибегать к приближению «сферы Ферми», ни тем более отказываться от него! В связи с этим обратим внимание читателя на процедуру перенормировки псевдопотенциала, предложенную в [291], которая изменяет положение сингулярности, уменьшая тем самым влияние «опасной» энергетической зависимости.

§ 12. Формфактор метода ортогонализированных плоских волн (ОПВ)

Приступим к построению формфактора, который часто называют ОПВ-формфактором, имея в виду, что он возникает в рамках метода ортогонализированных плоских волн (ОПВ). Сделаем краткий обзор истории вопроса. Метод ОПВ для расчета зонной структуры был предложен в 1940 г. [292]. Уже тогда можно было ввести понятие псевдопотенциала в том виде, как оно используется в современной зонной теории. Но это было сделано только в 1959 г. Филлипсом и Клейнманом [293]. Довольно быстро стало ясно, что метод ОПВ-псевдопотенциала плохо пригоден для переходных металлов. В 1965 г. Займан [56] модифицировал метод функции Грина для расчета зонных структур (метод Корринги — Копа — Ростокера, метод ККР), в 1967 г. Хейне [294] использовал эту модификацию (метод ККРЗ) для построения так называемого модельного гамильтониана (см. § 15), несколько позже Хаббард [69, 295, 296] обсудил в рамках теории рассеяния основные принципы, лежащие в основе метода модельного гамильтониана. В 1969 г. появилась работа Харрисона [297], в которой был построен псевдопотенциал для переходных металлов. Эта работа была идейно очень близка к работе Хаббарда, что естественно, поскольку в гл. 2 мы видели, что теория псевдопотенциала есть некоторый частный случай теории рассеяния.

1. ОПВ-псевдопотенциал. Рассмотрим теперь построение ОПВ-псевдопотенциала, следуя работе [297] для переходного металла; выражение для простого металла будет получаться как частный случай.

Как мы видели, переходные металлы характеризуются наличием квазидискретных состояний. На языке формфактора (2.170) это означает, что в сумме по α будут присутствовать как связанные, так и квазисвязанные состояния, которые приведут к различной энергезависимости формфактора. При построении ОПВ-псевдопотенциала в набор пробных функций необходимо включить и те, и другие. Следовательно, мы должны записать

$\Psi_{\mathbf{k}}$ в виде

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \sum_n B_n |\mathbf{k} + \mathbf{g}_n\rangle + \sum_{\alpha} A_{\alpha} |\alpha\rangle + \sum_d C_d |d\rangle, \quad (4.21)$$

где первый член отвечает обычному разложению по плоским волнам модели ПСЭ, второй предназначен для описания взаимодействия с остовыми состояниями $|\alpha\rangle$, а третий отвечает за взаимодействие с квазистационарными d -состояниями $|d\rangle$.

При разложении по пробным функциям требуется знать вид этих функций. В качестве остовых орбиталей $|\alpha\rangle$ следует взять те остовые функции, которые существуют в изолированном атоме: влияние кристаллического потенциала на эти состояния сводится к смещению их энергий (остовный сдвиг) при неизменной форме волновых функций. В принципе, для повышения точности расчета можно составить из этих функций блоховские комбинации метода ЛКАО. Так действительно делается при расчетах методом ОПВ энергетических зон кристаллов, когда используется секулярное уравнение (см. [298, 299]).

Всюду ниже мы будем считать, что функции $|\alpha\rangle$ являются собственными функциями кристаллического гамильтониана, поскольку остовная область в кристалле не меняется. Это предположение требует, чтобы остовные функции соседних атомов не перекрывались.

В качестве функций $|d\rangle$ можно взять атомные d -орбитали, но поскольку в переходном металле d -электроны делокализованы (существуют d -зоны), то эти функции уже нельзя считать собственными функциями кристаллического гамильтониана, так как потенциал, действующий на d -электроны, отличается от атомного. Чтобы учесть это изменение, предположим, что кристаллический потенциал $V^{\text{кр}}$ может быть получен из атомного с помощью дополнительного потенциала δV :

$$V^{\text{кр}}(r) = V^{\text{ат}}(r) - \delta V. \quad (4.22)$$

Результат действия кристаллического гамильтониана на d -состояния запишем в виде

$$(-\nabla^2 + V^{\text{кр}}(r))|d\rangle = (\epsilon_d - \Delta)|d\rangle, \quad (4.23)$$

где выделен не зависящий от r параметр ϵ_d и введен некоторый оператор Δ . Очевидно, так можно сделать всегда. Более того, разбиение на ϵ_d и Δ пока вполне произвольно.

Поддействуем на (4.23) слева функцией $\langle d|$ и используем (4.22):

$$\epsilon_d = E_d^{\text{ат}} - \langle d| \delta V |d\rangle + \langle d| \Delta |d\rangle, \quad (4.24)$$

где $E_d^{\text{ат}}$ — d -уровень в атоме. Для остовных состояний $|\alpha\rangle$ оператор Δ по определению равен нулю, и для них справедливо

выражение (4.24) с заменой d на α . Тогда, кстати, ясно видно, что хотя основные функции не меняются, основные уровни атома в кристалле сдвигаются, и этот сдвиг надо учитывать.

Будем считать, что в области локализации d -функций кристаллический потенциал сохраняет сферическую симметрию, т. е. d -функции с различными магнитными числами между собой не гибридизуются. Математически это задается условием (ср. § 2):

$$\langle d' | -\nabla^2 + V^{\text{кр}} | d \rangle = \varepsilon_d \delta_{dd'}. \quad (4.25)$$

Само собой разумеется, что $\langle d' | d \rangle = \delta_{d'd}$. Из (4.23) имеем

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

Приступим непосредственно к построению псевдопотенциала. Введем по аналогии с (4.18) новую функцию φ . Истинная волновая функция Ψ дана выражением (4.21), а «псевдо» волновая функция φ — первым слагаемым в (4.21). Эту функцию φ часто называют псевдоволновой. Имеем

$$\varphi = \sum_n B_n | \mathbf{k} + \mathbf{g}_n \rangle. \quad (4.26)$$

Подставляя (4.21) в уравнение Шредингера, получаем

$$\begin{aligned} (-\nabla^2 + V^{\text{кр}}) \varphi + \sum_{\alpha} A_{\alpha} (E_{\alpha} - E) | \alpha \rangle + \\ + \sum_d C_d (\varepsilon_d - E) | d \rangle - \sum_d C_d \Delta | d \rangle = E \varphi. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Вычислим коэффициенты A_{α} . Для этого домножим (4.27) на $\langle \alpha |$. В первом члене в (4.27) учтем эрмитовость гамильтониана и сильную локализацию $| \alpha \rangle$. Тогда получим

$$E_{\alpha} \langle \alpha | \varphi \rangle + A_{\alpha} (E_{\alpha} - E) - \sum_d C_d \langle \alpha | \Delta | d \rangle = E \langle \alpha | \varphi \rangle.$$

В работе [297] полагалось, что в области ионного остова оператор Δ является константой. Это, конечно, некоторое приближение, касающееся вида экранирующего потенциала, но, с одной стороны, оно сильно упрощает аппарат, а с другой — оно вполне в духе МТ-идеологии (§§ 9, 10). В результате получаем для A_{α} выражение типа (2.155):

$$A_{\alpha} = -\langle \alpha | \varphi \rangle. \quad (4.28)$$

Вычислим коэффициенты C_d . Для этого умножим (4.27) на $\langle d |$. Нам требуется предположение о сильной локализации d -орбиталей для вычисления первого члена, в противном случае появится граничная поправка, подобная той, что возникла при вычислении B_{α} в (2.171). Это предположение означает также, что d -функции соседних атомов не перекрываются, т. е. образование

d -зоны в кристалле обусловлено только возмущающим потенциалом δV , действие которого мы передаем с помощью оператора Δ . В результате получаем

$$C_d = -\langle d | \varphi \rangle + \frac{\langle d | \Delta | \varphi \rangle}{\varepsilon_d - E}. \quad (4.29)$$

Очевидно, (4.29) соответствует (2.166): тот же резонансный вид, такая же матричная обкладка возмущающего потенциала. Наличие в (4.29) первого члена не меняет этого сходства.

В результате уравнение (4.27) можно записать в виде

$$(-\nabla^2 + \widehat{W} + \widehat{\mathfrak{B}}_t - E)\varphi = 0, \quad (4.30)$$

где введен псевдопотенциал простого металла \widehat{W} и резонансная добавка $\widehat{\mathfrak{B}}_t$, возникающая в переходном металле. Они имеют вид

$$\begin{aligned} \widehat{W} = V^{\text{КР}} - \sum_{\alpha} (E_{\alpha} - E) |\alpha\rangle \langle \alpha| - \sum_d (\varepsilon_d - E) |d\rangle \langle d| + \\ + \sum_d (|d\rangle \langle d| \Delta) + \sum_d \Delta |d\rangle \langle d|, \end{aligned} \quad (4.31)$$

$$\widehat{\mathfrak{B}}_t = - \sum_d \frac{\Delta |d\rangle \langle d| \Delta}{\varepsilon_d - E}. \quad (4.32)$$

Обратим внимание на то, что (4.32) совпадает со вторым членом в (2.169).

Соответственно, мы получаем выражения для формфактора простого металла (где $\Delta = 0$) и резонансной части (ср. с (2.170), (2.172)):

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^{\text{ОПВ}} | \mathbf{k} \rangle = \\ = \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V^{\text{КР}} | \mathbf{k} \rangle - \sum_{\alpha} (E_{\alpha} - E) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle, \end{aligned} \quad (4.33)$$

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathfrak{B}_t | \mathbf{k} \rangle = - \sum_d \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | \mathbf{k} \rangle}{\varepsilon_d - E}. \quad (4.34)$$

Поскольку в (4.34) возникает матричный элемент на функциях $|\mathbf{k}\rangle$ и $|d\rangle$, член \mathfrak{B}_t часто называют потенциалом гибридизации [297, 77]. При построении формфактора надо учитывать, что этот потенциал, так же как и исходный потенциал иона, будет вызывать рассеяние электронов, т. е. надо учитывать экранирование потенциала гибридизации.

Псевдопотенциал (4.33), (4.34) может быть использован для расчета полной энергии непериодических металлов, у которых энергия резонанса (ε_d) лежит далеко от зоны проводимости (в противном случае ряд теории возмущений будет расходиться). Трактовка \mathfrak{B}_t как потенциала гибридизации позволяет говорить об энергии гибридизации. Из рассмотрения рассеяния в гл. 2

ясно, что под словом «гибридизация» надо понимать взаимодействие квазисвязанного d -уровня с континуумом уровней. Обычно в теории переходных металлов словом «гибридизация» обозначают именно такое взаимодействие: гибридизацию широкой свободноелектронной зоны с узкой атомоподобной зоной. На языке модели ЛКАО широкая зона, подобная тем, какие существуют в непериодических металлах, возникает в основном из s -уровней, а узкая зона — из d -уровней. Поэтому о взаимодействии таких двух зон можно приближенно говорить как о « sd -гибридизации». То же самое следует из подхода теории рассеяния: при малых энергиях рассеяние затрагивает (ср. с (2.89)) в основном s -компоненту потока электронов, налетающих на рассеиватель, т. е. квазисвязанный d -уровень гибридизуется, действительно, в основном с s -электронами.

Кроме работы Харрисона [297], имеется ряд других работ, в частности, работы Морпарти [300—306, 169] для тяжелых щелочных и благородных металлов. Однако и эти работы основаны на выделении d -орбиталей в отдельную группу, что автоматически приводит к резонансному виду \mathfrak{B} , т. е. принципиальных отличий от трактовки Харрисона нет. Обратим внимание на идею некоторого первоначального «фонового» экранирования псевдопотенциала иона, высказанную Боллом [165] и использованную в [169, 305, 306].

Характер энергетической зависимости ОПВ-формфактора совпадает с характером зависимости формфактора теории рассеяния и не вызывает опасений с точки зрения «стягивания» уровней (см. § 11.3). Резонансный вид формфактора, конечно, представляет препятствие для использования теории возмущений, но, по предположению, d -состояния лежат вне рассматриваемого диапазона энергий, а, значит, трудностей со сходимостью рядов не будет (величина \mathfrak{B} мала из-за того, что энергетический знаменатель велик).

Формально говоря, ОПВ-формфактор (4.33), (4.34) построен для благородных металлов, и нет оснований полагать, что для переходных металлов (если его удастся построить), он тоже будет иметь резонансный вид. Но в рассмотренном случае резонанс в формфакторе фактически обусловлен наличием квазисвязанных состояний, т. е. тем же, что резонанс в формфакторе теории рассеяния (2.170). Формфактор теории рассеяния пригоден и для переходных металлов, поэтому можно сделать вывод, что ОПВ-формфактор для переходных металлов тоже должен иметь резонанс.

Это можно показать удивительно простым образом, не прибегая к столь сложному анализу, как проведенный выше метод (4.34). Для этого надо обратиться к секулярному уравнению для расчета энергетических уровней в кристалле (см. гл. 1).

2. Секулярное уравнение и гибридизация. Построение ОПВ-псевдопотенциала было основано на разложении (4.24) волновой функции Ψ по базису плоских волн и атомных орбиталей, причем коэффициенты разложения по атомным орбиталям определялись до расчета с помощью некоторых дополнительных требований. Тем самым, атомные орбитали не являлись в полном смысле слова пробными функциями, так как входили в расчет на «неравноправных» основаниях с плоскими волнами.

Ясно, что для улучшения математического аппарата следует рассматривать атомные орбитали наравне с плоскими волнами, потребовав, чтобы коэффициенты разложения определялись в результате расчета. Расширение класса пробных функций всегда улучшает точность метода [19, 307].

Итак, представим волновую функцию в виде

$$\Psi = \sum_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle + \sum_{\alpha} A_{\alpha} |\alpha\rangle, \quad (4.35)$$

где нет смысла заранее выделять d -орбитали в отдельную группу: они включены в сумму по α . Для однообразия записи плоские волны нумеруются самими векторами \mathbf{k} , а не номерами векторов обратной решетки \mathbf{g}_n .

Далее мы следуем методу, изложенному в гл. 1, п. 5. Подставим (4.35) в уравнение Шредингера:

$$(H - E) \left[\sum_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle + \sum_{\alpha} A_{\alpha} |\alpha\rangle \right] = 0. \quad (4.36)$$

Умножим (4.36) на $\langle \mathbf{k}' |$ и проинтегрируем по всем \mathbf{r} . Вводя обозначения

$$H_{ab} = \langle a | H | b \rangle, \quad S_{ab} = \langle a | b \rangle,$$

где $a, b = \{\mathbf{k}\}, \{\alpha\}$, получаем

$$\sum_{\mathbf{k}} (H - ES)_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}} + \sum_{\alpha} (H - ES)_{\mathbf{k}'\alpha} A_{\alpha} = 0. \quad (4.37a)$$

Умножая (4.36) на $\langle \alpha' |$ и интегрируя по \mathbf{r} , получаем

$$\sum_{\mathbf{k}} (H - ES)_{\alpha'\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}} + \sum_{\alpha} (H - ES)_{\alpha'\alpha} A_{\alpha} = 0. \quad (4.37b)$$

Выражение (4.37a) может быть записано для $N_{\mathbf{k}}$ функций $|\mathbf{k}\rangle$, выражение (4.37b) — для N_{α} функций $|\alpha\rangle$; полное число уравнений равно числу неизвестных коэффициентов. Таким образом, (4.37a) и (4.37b) представляют собой однородную систему для определения коэффициентов $\{B_{\mathbf{k}}\}, \{A_{\alpha}\}$. В символическом виде эту систему можно записать так:

$$\begin{pmatrix} (H - ES)_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} & (H - ES)_{\mathbf{k}'\alpha} \\ (H - ES)_{\alpha'\mathbf{k}} & (H - ES)_{\alpha'\alpha} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_{\mathbf{k}} \\ A_{\alpha} \end{pmatrix} = 0. \quad (4.38)$$

Условием существования ненулевых решений является

$$\det \begin{pmatrix} (H - ES)_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} & (H - ES)_{\mathbf{k}'\alpha} \\ (H - ES)_{\alpha'\mathbf{k}} & (H - ES)_{\alpha'\alpha} \end{pmatrix} = 0. \quad (4.39)$$

Левый верхний блок (4.39) описывает некоторую зону, сформированную в терминах модели ПСЭ, тогда как правый нижний блок — другую зону в терминах модели ЛКАО. «Недиагональные» блоки описывают «гибридизацию» моделей (гибридизацию зон).

Таким образом, зонная структура, которая получается в результате решения уравнения (4.39), состоит из двух типов зон: широких зон модели ПСЭ и узких зон модели ЛКАО, гибридованных друг с другом. Такая модель, в частности, отвечает общепринятому представлению о зонной структуре переходных металлов: широкие s -зоны гибридованы с узкими d -зонами.

Рассмотрим теперь построение *формфакторов* псевдопотенциала с помощью секулярного уравнения (4.39).

В отсутствие гибридизации мы получили бы обыкновенное уравнение метода плоских волн:

$$\det |(H - ES)_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}| = \\ = \det |(\epsilon_n - E) \delta_{nn'} + \langle \mathbf{k} + \mathbf{g}_n' | W | \mathbf{k} + \mathbf{g}_n \rangle| = 0,$$

в котором роль формфактора играет $\langle \mathbf{k} + \mathbf{g}_n' | W | \mathbf{k} + \mathbf{g}_n \rangle$.

Оценим влияние гибридизации на широкую зону модели ПСЭ. Для этого произведем свертку детерминанта (4.39) по Левдину (см. гл. 1, п. 8). В результате получим

$$\det |(\epsilon_{\mathbf{k}} - E) S_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} + \langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle + F_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}(E)| = 0, \quad (4.40)$$

где

$$F_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}(E) = - \sum_{\alpha\alpha'} (H - ES)_{\mathbf{k}'\alpha} [(H - ES)^{-1}]_{\alpha\alpha'} (H - ES)_{\alpha\mathbf{k}}. \quad (4.41)$$

Пусть функции $|\mathbf{k}\rangle$ так же, как функции $|\alpha\rangle$, взаимно ортогональны:

$$S_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}, \quad S_{\alpha'\alpha} = \delta_{\alpha'\alpha}.$$

Предположим, что ЛКАО-зона находится глубоко под зоной проводимости. Тогда можно считать функции $|\alpha\rangle$ основными, т. е. собственными функциями кристаллического гамильтониана,

$$H_{\alpha'\alpha} = \langle \alpha' | H | \alpha \rangle = E_{\alpha} \delta_{\alpha'\alpha}, \quad (4.42)$$

$$H_{\mathbf{k}\alpha} = \langle \mathbf{k} | H | \alpha \rangle = \sum_{\beta} \langle \mathbf{k} | \beta \rangle \langle \beta | H | \alpha \rangle = E_{\alpha} S_{\mathbf{k}\alpha}, \quad (4.43)$$

и мы получаем

$$F_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}(E) = - \sum_{\alpha\alpha'} \frac{(E_{\alpha} - E) S_{\mathbf{k}'\alpha} \delta_{\alpha\alpha'} (E_{\alpha'} - E) S_{\alpha'\mathbf{k}}}{E_{\alpha} - E} = \\ = - \sum_{\alpha} (E_{\alpha} - E) \langle \mathbf{k}' | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle, \quad (4.44)$$

т. е. в результате свертки (вследствие учета взаимодействия с остовными орбиталями) возник компенсирующий член ОПВ-формфактора для простых металлов.

Если же ЛКАО-зона находится вблизи зоны проводимости, то функции $|\alpha\rangle$ не являются собственными функциями гамильтониана, т. е. (4.42) недиагонально и (4.43) должно быть заменено на следующее выражение:

$$H_{k\alpha} = \sum_{\beta} S_{k\beta} H_{\beta\alpha}.$$

В результате, сокращения множителей в числителе и знаменателе дроби в (4.41) не произойдет, и мы получим резонансную зависимость от энергии [308], как в (4.34):

$$F_{k'k}(E) = - \sum_{\alpha} \frac{(H - ES)_{k'\alpha} (H - ES)_{\alpha k}}{H_{\alpha\alpha} - E}. \quad (4.45)$$

Таким образом, энергетическая зависимость формфактора возникает как следствие взаимодействия с атомopodobными орбиталями (теми атомными орбиталями, которые не разрушаются в кристалле).

Проведенное построение допускает «обращение»: если задан некоторый формфактор с энергетической зависимостью, то можно записать с его помощью матричные элементы секулярного уравнения, которое затем можно «развернуть» в выражение типа (4.39), т. е. прийти к существованию широких и узких зон. Это объясняет, каким образом учет энергетической зависимости формфакторов, рассмотренный в § 11, приводит к появлению черт модели ЛКАО.

Анализ формул (4.44), (4.45) приводит к «побочному», но важному результату. Становится понятно, почему удается осуществить подгонку параметров псевдопотенциала, входящего в секулярное уравнение, даже при использовании матриц малой размерности: энергетическая зависимость формфакторов псевдопотенциала такова, что отбрасывание матричных элементов с большими номерами векторов обратной решетки эквивалентно их учету по формуле (4.44) в формфакторах матрицы меньшей размерности. Иными словами, «отброшенные» члены на самом деле будут включены в параметры псевдопотенциала. Это значит, что псевдопотенциалы, подогнанные для вычисления зонной структуры с использованием матриц малой размерности, почти наверняка будут непригодны для расчета других характеристик кристаллов, где «свертка» не производится.

С другой стороны, ясно, что если рассматривать параметры псевдопотенциала как подгоночные, то даже с помощью матрицы небольшой размерности можно получить зонную структуру в узком интервале энергий, например, построить поверхность Ферми.

Процедура разложения волновой функции одновременно по базису $|k\rangle$ и $|\alpha\rangle$ была впервые предложена в работах [309, 310] при использовании так называемых интерполяционных схем. Матричные элементы гамильтониана рассматривались как подгруппочные параметры. Если же эти величины *рассчитываются*, то соответствующий метод расчета зонной структуры называется методом смешанного базиса [311—315]. Выкладки (4.35)—(4.45) принадлежат работе [308].

Строго говоря, разложение волновой функции (4.21), (4.35) «противозаконно», поскольку базис, составленный из плоских волн и из атомных орбиталей, является «переполненным», так как базис плоских волн сам по себе является полным. Следствием переполненности будет линейная зависимость пробных функций друг от друга, т. е. в секулярном детерминанте (4.39) появятся строки, которые можно получить комбинацией других строк, что автоматически приведет к обращению детерминанта в нуль. Подчеркнем [54, 316]: детерминант будет равен нулю независимо от значений энергии E и волнового вектора k .

Поскольку мы показали, что метод ОПВ-псевдопотенциала возникает из секулярного уравнения (4.39), которое «неправильно», то закономерен вопрос — можно ли использовать сам метод псевдопотенциала, коль скоро он имеет такое «обоснование»?

Линейная зависимость пробных функций начинает сказываться только при больших размерностях матриц — порядка 1000. Но и до этого плохая сходимость метода ОПВ проявляется в следующем. При увеличении размерности матрицы найденное решение (значение энергии уровня) должно стремиться к какому-то пределу. В методе ОПВ матрица даже сравнительно малой размерности дает хорошее приближение к правильному ответу (известному, например, с помощью другого метода расчета зонной структуры); с ростом размерности матрицы решение начинает осциллировать вблизи этого ответа. Если требуется большая точность вычисления собственных значений, то с помощью метода ОПВ ее достигнуть, видимо, нельзя [316—320]¹⁾.

Детерминант метода ОПВ, хотя и приводит к недостаточно точным решениям, но не обращается тождественно в нуль, как мы могли опасаться. Положение спасено тем, что мы не можем достигнуть бесконечно большой размерности детерминанта, при которой скажется переполненность базиса. Иными словами, на практике мы всегда имеем дело с «усеченными» базисами (будь то базис метода плоских волн или базис метода ОПВ), в которых нет линейной зависимости базисных функций.

¹⁾ Кроме всего прочего, решение чувствительно к выбору энергий основанных уровней [62, 320—323], которые в кристалле отличаются от тех, что были в свободном атоме [60, 62, 321]; последнее может быть обнаружено экспериментально [63—65].

Практический вывод, который можно сделать из этих рассуждений, таков: метод ОПВ-псевдопотенциала вряд ли может иметь большую точность, если строить его из первых принципов. Точность расчетов зонной структуры методом ОПВ не превышает 0,01 Ry [317, 318]; маловероятно, чтобы в расчетах других характеристик кристалла ОПВ-псевдопотенциал давал бы большую точность. Но, конечно, точность может быть повышена, если использовать какую-либо экспериментальную информацию для улучшения параметров ОПВ-формфакторов.

В § 15 мы покажем, что не только метод ОПВ переполнен, но что даже такой метод, как метод функции Грина, использует выражение вида (4.35), т. е. тоже является переполненным.

В литературе имеются попытки избежать сверхполноты системы ОПВ. Это достигается с помощью «выбрасывания» из рассмотрения плоских волн с большими волновыми векторами (которые все равно нельзя на практике включить в разложение Ψ). В результате сверхполнота базиса ОПВ исчезает, и появляется возможность ортогонализировать ОПВ между собой [324—327] (ортогонализация каждой плоской волны к остовным состояниям нарушила ортогональность плоских волн между собой). На этом пути можно прийти к не зависящему от энергии ОПВ-псевдопотенциалу [328—330], причем даже для переходных металлов [331, 332].

3. Формфактор, не зависящий от энергии. В § 11.2 мы фактически рассматривали один способ построения не зависящего от энергии ОПВ-формфактора для простых металлов, используя вместо E модельный закон дисперсии электрона (см. (4.11)). С помощью секулярного уравнения метода ОПВ можно построить такой ОПВ-формфактор без этого приближения для энергии. Действительно: матричный элемент метода ОПВ можно преобразовать:

$$\begin{aligned} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - E) \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} + V_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} - \sum_{\alpha} (E_{\alpha} - E) \langle \mathbf{k}' | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle = \\ = (\varepsilon_{\mathbf{k}} - E) \left[\delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} - \sum_{\alpha} \langle \mathbf{k}' | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle \right] + V_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} - \\ - \sum_{\alpha} (E_{\alpha} - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \langle \mathbf{k}' | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle. \end{aligned}$$

Введем матрицу перекрывания отдельных ОПВ $Q_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$ и псевдопотенциал \tilde{W} :

$$\begin{aligned} Q_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = \left[\langle \mathbf{k}' | - \sum_{\alpha'} \langle \mathbf{k}' | \alpha' \rangle \langle \alpha' | \right] \left[| \mathbf{k} \rangle - \sum_{\alpha} | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle \right] = \\ = \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} - \sum_{\alpha} \langle \mathbf{k}' | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle, \end{aligned}$$

$$\langle \mathbf{k}' | \tilde{W} | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle - \sum_{\alpha} (E_{\alpha} - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \langle \mathbf{k}' | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle,$$

тогда получаем новое секулярное уравнение:

$$\det |(\epsilon_{\mathbf{k}} - E) Q_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} + \langle \mathbf{k}' | \tilde{W} | \mathbf{k} \rangle| = 0. \quad (4.46)$$

Поскольку мы имеем дело с матрицами конечной размерности, детерминант матрицы Q не равен нулю. Можно вынести матрицу Q , и поскольку Q не зависит от E , то нули детерминанта (4.46) будут определяться выражением

$$\det |(\epsilon_{\mathbf{k}} - E) \delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}''} (Q^{-1})_{\mathbf{k}'\mathbf{k}''} \langle \mathbf{k}'' | \tilde{W} | \mathbf{k} \rangle| = 0.$$

Это выражение означает, что мы можем в качестве формфактора рассматривать матричный элемент

$$\langle \mathbf{k}' | W | \mathbf{k} \rangle = \sum_{\mathbf{k}''} (Q^{-1})_{\mathbf{k}'\mathbf{k}''} \langle \mathbf{k}'' | \tilde{W} | \mathbf{k} \rangle. \quad (4.47)$$

Этот формфактор не зависит от энергии. В отличие от формулы (4.12), преобразование, приведшее к (4.47), является строгим.

Мы не будем обсуждать достоинства или недостатки выражения (4.47). Главное — это демонстрация того, что в принципе, видимо, можно построить ОПВ-формфактор, который не будет зависеть от энергии.

Подчеркнем, что принципиальное отличие ОПВ-формфакторов переходных металлов от формфакторов простых металлов возникает из-за того, что атомные d -орбитали не являются собственными функциями кристаллического гамильтониана. Поэтому d -электроны нельзя рассматривать ни как связанные электроны, ни как свободные. Выделение d -электронов в особую группу (на языке теории рассеяния — это квазисвязанные электроны) приводит к резонансной зависимости формфактора от энергии (см. (4.34), (4.45)).

4. Ортогонализационная дырка. Рассмотрим важное явление, сопровождающее построение любого псевдопотенциала. Речь идет о так называемой «ортогонализационной дырке» или «дырке обеднения».

Суть дела чрезвычайно проста. Любая замена правильной волновой функции на модельную приводит к изменению заряда там, где эти функции отличаются друг от друга. В результате может нарушиться электронейтральность задачи, чего допустить нельзя. Значит, построив некоторый псевдопотенциал, мы должны вычислить соответствующее изменение заряда (дырку обеднения) и найти способ учесть этот заряд¹⁾. Это делается так.

Пусть истинная волновая функция Ψ , а модельная функция ϕ . Пусть эти функции совпадают вне некоторой модельной области радиуса R_M (это не обязательно радиус остова R_c , а просто — некоторое определенное расстояние). Тогда полное изме-

¹⁾ В литературе для него используется обозначение $Z_{др}$, от английского depletion — обеднение.

нение заряда, возникшее в результате замены Ψ на φ , таково:

$$Z_{\text{dpl}} = \sum_{\mathbf{k} < \mathbf{k}_F} \int_{\Omega_M} (|\Psi|^2 - |\varphi|^2) d^3r. \quad (4.48)$$

Запишем уравнения Шредингера для Ψ и φ :

$$(-\nabla^2 + V(\mathbf{r}) - E)\Psi(\mathbf{r}, E) = 0, \quad (4.49)$$

$$(-\nabla^2 + W(\mathbf{r}, E) - E)\varphi(\mathbf{r}, E) = 0. \quad (4.50)$$

Повторим прием, использованный нами при выводе правила сумм Фриделя (см. § 2). А именно, запишем (4.49) для энергии E_1 и умножим на $\Psi^*(E_2)$. Затем запишем (4.49) для E_2 , произведем комплексное сопряжение и умножим на $\Psi(E_1)$. Вычтем одно выражение из другого и положим, что E_1 отличается от E_2 на малую величину. Это даст нам право разложить все функции, зависящие от E_2 , в ряд Тейлора. В результате получим для $|\Psi(E)|^2$ выражение, куда не входит потенциал. Повторим ту же процедуру для уравнения (4.50). Получим выражение для $|\varphi(E)|^2$, куда входит производная по энергии от псевдопотенциала, поскольку он тоже был разложен в ряд Тейлора.

Подставляя выражения для $|\Psi|^2$ и $|\varphi|^2$ в (4.48), используя теорему Грина и тот факт, что на поверхности сферы интегрирования по предположению функции Ψ и φ совпадают, получаем выражение для заряда дырки обеднения [333]:

$$Z_{\text{dpl}} = - \sum_{\mathbf{k} < \mathbf{k}_F} \int \Phi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial W}{\partial E} \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d^3r. \quad (4.51)$$

Прежде, чем двигаться дальше, обсудим смысл этой формулы. На первый взгляд здесь возникает противоречие с нашим предположением, что при замене истинной волновой функции на модельную обязательно возникает дырка обеднения: из формулы (4.51) следует, что это так только для тех псевдопотенциалов, которые зависят от энергии. Если построить псевдопотенциал, который от энергии не зависит, то по (4.51) дырка обеднения не возникает.

Как ни странно, но это действительно так. Рассмотрим исходную формулу (4.48). Фактически в ней записана разность двух нормированных интегралов, одного — для истинной функции, другого — для модельной. Дырка обеднения появляется тогда (как это следует из определения (4.48)), когда модельная функция не нормирована. Из формулы (4.51) следует, что если дырка обеднения отлична от нуля, то псевдопотенциал зависит от энергии. Таким образом, ненормированность модельных функций приводит к энергетической зависимости псевдопотенциала.

Действительно, построение не зависящего от энергии ОПВ-формфактора (4.47) основывалось на выделении матрицы Q нормировочных интегралов для ОПВ и дальнейшей «нормировке» формфактора. Поскольку между энергетической зависимостью псевдопотенциала и ненормированностью модельных функций существует связь, то ясно, что дополнительная ортогонализация ОПВ между собой и их нормировка могут привести к не зависящим от энергии псевдопотенциалам. Это указывает интересное направление для исследований.

Продолжим рассмотрение выражения (4.51). Оно напоминает формулу для фриделевской суммы. Последняя возникла как интеграл по всем состояниям (в теории рассеяния — по энергии, а не по волновым векторам, как в (4.51)) от суммы времен задержки, тоже определявшихся с помощью производных по энергии, $\tau_i = \partial \eta_i / \partial E$.

Энергетическая зависимость заряда обеднения — явление того же порядка, что энергетическая зависимость радиуса модельного потенциала в методе фазовых функций (см. § 4). Действительно, мы видели, что радиус области, которую можно «выкинуть» из рассеивающего потенциала, зависит от энергии. Следовательно, количество «выкидываемого» заряда тоже зависит от энергии.

Заметим, что в (4.48) входят не пробные функции, а волновые функции электрона в кристалле. Тем самым, и в (4.51) фигурирует «кристаллическая» модельная функция, а не пробная (т. е. не $|\mathbf{k}\rangle$). Однако анализ порядков малости, проведенный в [333], показывает, что (4.51) можно переписать в виде

$$Z_{\text{dpl}} = - \sum_{\mathbf{k} < \mathbf{k}_F} \langle \mathbf{k} | \left| \frac{\partial W}{\partial E} \right| | \mathbf{k} \rangle. \quad (4.52)$$

Вычислим Z_{dpl} для ОПВ-формфактора:

$$Z_{\text{dpl}} = - \sum_{\mathbf{k} < \mathbf{k}_F} \left(\sum_{\alpha} \langle \mathbf{k} | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle \right) + \sum_{\mathbf{k} < \mathbf{k}_F} \left(\sum_{\beta} \frac{\langle \mathbf{k} | V | \beta \rangle \langle \beta | V | \mathbf{k} \rangle}{(E_{\beta} - E)^2} \right). \quad (4.53)$$

Первый член представляет собой заряд обеднения для простых металлов, второй член — для переходных. Мы видим, что должен наблюдаться очередной «странный эффект»: для переходного металла дырка обеднения может быть меньше, чем для простого, хотя уже стало привычным, что все трудности, которые имеются в простых металлах, в переходных металлах значительно сильнее. В данном случае мы сталкиваемся с противоположной ситуацией.

Этот парадокс разрешается весьма просто: квазисвязанное состояние, обуславливающее резонанс, локализовано в окрестности остова (нельзя говорить «внутри остова», так как граница

остова для d -электронов сильно размыта, см. § 9.8). Следовательно, когда энергия электрона в зоне проводимости совпадает с энергией этого состояния, электрон получает возможность проникать глубже в область остова, чем электрон с энергией, далекой от резонанса. Таким образом, «резонансные» электроны уменьшают дефицит заряда в остоновой области, вызванной построением псевдопотенциала, в данном случае — ортогонализацией (заряд обеднения часто называют ортогонализационной дыркой). Для модельных псевдопотенциалов оказывается, что дырка обеднения действительно мала для переходных металлов (не превышает 10% от валентности), тогда как для благородных металлов она заметно больше: от 11% для Cd до 16% для Cu и 32% для Au [334].

В расчетах по методу псевдопотенциалов (как ОПВ, так и модельных) всегда учитывают заряд обеднения. Обычно это делают, вводя вместо валентности Z эффективную валентность Z^* [60, 68, 335]:

$$Z^* = Z + Z_{\text{дп1}} = Z(1 + \alpha), \quad (4.54)$$

которая входит во все формулы вместо Z . Но, конечно, энергия Ферми и фермиевский волновой вектор определяются по обычной валентности Z .

В заключение этого параграфа заметим, что способ построения ОПВ-формфакторов, использованный в формулах (4.40)–(4.45), может быть применен и к модели ЛКАО. Мы могли бы рассматривать влияние широкой s -зоны на узкую d -зону и получить секулярное уравнение

$$\det | H_{\alpha'\alpha} - ES_{\alpha'\alpha} + F_{\alpha'\alpha}(E) | = 0,$$

где

$$F_{\alpha'\alpha} = - \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} (H - ES)_{\alpha'\mathbf{k}} [(H - ES)^{-1}]_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} (H - ES)_{\mathbf{k}'\alpha}.$$

Тем самым мы рассматривали бы образование зон из «атомных» уровней $H_{\alpha\alpha}$, причем в роли дополнительного возмущения (псевдопотенциала) выступало бы взаимодействие данного «атомного» уровня с другими «атомными» — через континуум.

Следовательно, гибридизация узкой зоны с широкой зоной приводит к уширению этой узкой зоны, так как возмущение возрастает.

Таким образом, метод псевдопотенциала в широком смысле слова не ограничен рамками ОПВ-базиса, а может быть развит и на основе ЛКАО-формализма. Можно сказать, что обе «крайние» модели — модель почти свободных электронов (ПСЭ) и модель почти локализованных электронов (мы ее обозначали как ЛКАО) — могут быть формально объединены в одном секулярном уравнении (4.39). При этом нельзя утверждать, что мы до-

казали возможность перехода от одной модели к другой: эту возможность мы заложили сами при разложении волновой функции Ψ по смешанному базису (4.35).

В § 15 мы увидим, что строгий подход с помощью теории рассеяния позволяет обосновать разложение (4.35), но «предельными моделями», в которые переходит секулярное уравнение при снятии взаимодействия, окажутся не простые модели свободных электронов (как в модели ПСЭ) и атомных электронов (как в модели ЛКАО), а их модификации (модель пустой решетки и модель обособленной ячейки).

§ 13. Фазово-сдвиговые формфакторы

1. Терминология. В § 3.3 мы ввели псевдопотенциал теории рассеяния (2.105), используя формулу (2.56) для \mathcal{H}_i и фазового сдвига η_i . Ясно, что любой псевдопотенциал, в определение которого входят $\lambda_i(E)$, можно переписать через фазовые сдвиги с помощью формулы (2.67). Поэтому мы будем называть такой псевдопотенциал «фазово-сдвиговым» псевдопотенциалом (ФС-псевдопотенциалом). Его формфактор определен обычным образом: это — матричный элемент псевдопотенциала на плоских волнах $|\mathbf{k}\rangle$ и $|\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle$.

В § 15 мы увидим, что формфактор псевдопотенциала теории рассеяния (2.105) совпадает с матричными элементами секулярного детерминанта метода функции Грина в представлении векторов обратного пространства. Это секулярное уравнение обычно называют секулярным уравнением метода Корринги, Кона и Ростока в представлении Займана (ККРЗ). Будем в дальнейшем называть формфактор псевдопотенциала (2.105) «ККРЗ-формфактором»¹⁾.

Кроме секулярного уравнения метода ККРЗ, в литературе существует еще одно секулярное уравнение, записываемое в представлении векторов обратного пространства. Это — уравнение метода присоединенных плоских волн (ППВ) [209]. Метод ППВ мы не будем разбирать так подробно, как метод функции Грина, но иногда будем на него ссылаться. Метод ППВ идейно занимает промежуточное положение между методами ОПВ и ККРЗ. Присоединенные плоские волны (пробные функции метода ППВ) конструируются наподобие ортогонализированных плоских волн (пробных функций метода ОПВ); вдали от рассеивателя и те, и другие представляют собой плоские волны. Разница заключается в способе учета рассеивателя: в методе ОПВ плоская волна

¹⁾ В литературе существует традиция называть методы расчета так, чтобы в названии отражалась суть метода (например, метод ОПВ, метод ЛКАО, метод функции Грина и т. д.), но название «метод ККРЗ» является очень распространенным.

ортогонализирована к основным состояниям рассеивателя ($E < 0$), а в методе ППВ плоская волна спивается с функцией, описывающей рассеяние, т. е. с точным решением для $E > 0$. В методе ККРЗ ситуация с пробными функциями сложнее, она требует более детального анализа, который мы отложим до § 15.

Поскольку в методе ППВ используются результаты теории рассеяния, то матричные элементы секулярного детерминанта метода ППВ могут быть выражены через фазовые сдвиги. Поэтому, говоря о фазово-сдвиговых формфакторах, мы будем говорить и о формфакторах метода присоединенных плоских волн.

2. ККРЗ- и ППВ-формфакторы. Вычислим ККРЗ-формфактор. Для этого мы должны взять матричный элемент псевдопотенциала (2.105) на плоских волнах:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^{\text{ККРЗ}} | \mathbf{k} \rangle &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \sum_{lm} (\lambda_l - \mathcal{J}_l) \delta(r - R) \hat{P}_{lm} | \mathbf{k} \rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \sum_L (\lambda_l - \mathcal{J}_l) \int e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{q})\mathbf{r}} \delta(r - R) h_L(\mathbf{k}, |\mathbf{r}|) Y_L(\mathbf{r}) d^3r = \\ &= \sum_L T_l^{\text{ККРЗ}}(E) S_L(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}), \quad (4.55) \end{aligned}$$

где

$$T_l^{\text{ККРЗ}}(E) = \lambda_l(E) - \mathcal{J}_l(E), \quad (4.56)$$

$$S_L = R^2 h_L(\mathbf{k}, R) h_L^*(\mathbf{k} + \mathbf{q}, R). \quad (4.57)$$

Функция h_L определена формулой (2.33), а λ_l — логарифмическая производная радиальной волновой функции \mathcal{R}_l и определена (2.66).

Формула для ППВ-формфактора выводится более сложным образом, поэтому мы ограничимся тем, что приведем его явный вид (с теорией метода ППВ можно ознакомиться в [54, 212, 336, 337]):

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^{\text{ППВ}} | \mathbf{k} \rangle &= \\ &= \frac{4\pi R^2}{\Omega_0} (E - \mathbf{k}(\mathbf{k} + \mathbf{q})) \frac{j_1(qR)}{q} + \sum_L T_l^{\text{ППВ}} S_L(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}), \quad (4.58) \end{aligned}$$

где S_L определено соотношением (4.57), и

$$T_l^{\text{ППВ}}(E) = \lambda_l(E). \quad (4.59)$$

Обратим внимание на характерный вид формул (4.55) и (4.58): в них разделены и представлены в виде сомножителей зависящая и не зависящая от энергии части T_l и S_L . Функции, зависящие от нескольких переменных и могущие быть представлены в виде суммы произведений других функций, каждая из которых

зависит только от одной переменной, называются сепарабельными. Например, функция Грина (2.9), зависящая от \mathbf{r} и \mathbf{r}' , является сепарабельной функцией этих переменных. В случае сферически-симметричного рассеивателя зависимость волновой функции от модуля и углов вектора \mathbf{r} тоже является сепарабельной (см. (2.26)).

В ППВ-формфакторе имеется несепарабельное слагаемое, первый член в (4.58). Это слагаемое не зависит от потенциала, оно появляется из-за того, что плоская волна $\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})$ была проинтегрирована не по ячейке Вигнера — Зейтца (тогда интеграл равнялся бы $\delta_{\mathbf{q},0}$), а по сфере радиусом R , который является радиусом действия кристаллического потенциала. Подчеркнем, что в методах ККРЗ и ППВ используются потенциалы ограниченного радиуса действия (МТ-потенциалы), как это видно из определения (4.56) и (4.59), куда входит логарифмическая производная, взятая на этой сфере; введение псевдопотенциала (2.105) было возможно только из-за того, что мы предположили конечность радиуса действия потенциала. Если бы потенциал имел продолжение за эту сферу (МТ-сферу), то надо было бы разделить в потенциале внутрисферную и внесферную области; внутрисферный потенциал можно было бы заменить на псевдопотенциал типа (2.105), который привел бы к сепарабельному слагаемому типа (4.55), а внутрисферный потенциал (поправки к МТ-форме, ср. § 9) дал бы несепарабельные слагаемые (фурье-образы этого потенциала).

Сепарабельность ККРЗ-формфактора не только в том, что можно выделить функции, зависящие и не зависящие от энергии: разделены потенциальный и структурный вклады в формфактор (это не факторизация матричного элемента, с которой мы сталкивались в гл. 1). Действительно, функция S_L определяется только типом и параметром кристаллической решетки и радиусом действия потенциала, который связан с межатомным расстоянием в решетке (т. е. с параметром решетки). Эта функция однозначно определяется структурой кристалла. Функция T_l определяется фактически только характеристиками кристаллического потенциала.

Между двумя рассматриваемыми фазово-сдвиговыми формфакторами существует важное различие. Оно заключается в том, что в ККРЗ-формфактор входит разность логарифмических производных для движения с рассеянием и для свободного движения без рассеяния, тогда как в ППВ-формфактор — только производная для движения с рассеянием. Это значит, что ККРЗ-формфактор в случае модели пустой решетки автоматически обращается в нуль, поскольку

$$\lambda_l \Big|_{\substack{\text{рассеяние} \\ \text{отсутствует}}} = \mathcal{I}_l(E), \quad T_l^{\text{ККРЗ}}(E) \equiv 0.$$

ППВ-формфактор для пустой решетки отличен от нуля:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^{\text{ППВ}} | \mathbf{k} \rangle \begin{cases} \text{рассеяние} \\ \text{отсутствует} \end{cases} = \\ = \frac{4\pi R^2}{\Omega_0} (E - \mathbf{k}(\mathbf{k} + \mathbf{q})) \frac{j_1(qR)}{q} + \sum_L \mathcal{J}_l(E) S_L(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}).$$

Следовательно, ККРЗ-формфактор можно выразить через ППВ-формфактор:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^{\text{ККРЗ}} | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^{\text{ППВ}} | \mathbf{k} \rangle \begin{cases} \text{рассеяние} \\ \text{имеется} \end{cases} - \\ - \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^{\text{ППВ}} | \mathbf{k} \rangle \begin{cases} \text{рассеяние} \\ \text{отсутствует} \end{cases}. \quad (4.60)$$

Можно преобразовать ППВ-формфактор к виду, близко напоминающему ККРЗ-формфактор. Для этого используем формулу [212]:

$$\mathbf{k}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \frac{j_1(qR)}{q} = k^2 \frac{j_1(qR)}{q} - \frac{\Omega_0}{4\pi} \sum_L \left(\frac{d}{dR} h_L(\mathbf{k}, R) \right) h_L(\mathbf{k} + \mathbf{q}, R). \quad (4.61)$$

Тогда получим

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^{\text{ППВ}} | \mathbf{k} \rangle = \frac{4\pi R^2}{\Omega_0} (E - k^2) \frac{j_1(qR)}{q} + \\ + \sum_L \tilde{T}_l(E, k^2) S_l(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}), \quad (4.62)$$

где мы ввели обобщение (4.56):

$$\tilde{T}_l(E, E_1) = \lambda_l(E) - \mathcal{J}_l(E_1). \quad (4.63)$$

В приближении сферы Ферми $E = E_F^0$, $\mathbf{k} = \mathbf{k}_F^0$ и несепарабельное слагаемое (кстати, потерявшее зависимость от угла между \mathbf{k} и $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ в (4.62) по сравнению с (4.58)) исчезает, и ППВ-формфактор совпадает с ККРЗ-формфактором.

Забегая вперед, заметим, что ККРЗ-формфактор имеет сингулярность не только при $\mathcal{R}_l = 0$, но и при $j_l = 0$, а это хотя и позволяет получать почти не зависящий от энергии формфактор для простых металлов, но усложняет его энергетическую зависимость для переходных металлов.

ППВ-формфактор не страдает этим недостатком для переходных металлов, а для простых металлов, где отклонение $E(\mathbf{k})$ от k^2 незначительно, величина \tilde{T}_l слабо зависит от энергии в силу тех же причин, что и ККРЗ-формфактор. Кроме того, поскольку характер зависимости λ_l и \mathcal{J}_l от аргумента одинаков, то первый и второй члены в (4.63) до некоторой степени компенсируют энергетическую зависимость друг друга.

Таким образом, ППВ-формфактор отнюдь не уступает ККРЗ-формфактору, особенно для переходных металлов, где, как показывает опыт [337], сингулярности $\mathcal{I}_l(E)$ сильно влияют на сходимость секулярного уравнения метода ККРЗ (то же самое — для тяжелых щелочных металлов [338]).

Поэтому при расчетах зон металлов метод ККРЗ практически не используется; для этого применяются методы ППВ и ККР (и модификация ККР — метод модельного гамильтониана). В § 16 мы исследуем причину такой неудачи теории рассеяния при последовательном конструировании псевдопотенциала и найдем, что на самом деле теория рассеяния дает некоторый класс псевдопотенциалов, к которому принадлежит псевдопотенциал ККРЗ, иногда не вполне удачный. Можно найти псевдопотенциал, имеющий ту же функциональную форму, что и ККРЗ-псевдопотенциал, но с более «хорошей» энергетической зависимостью (см. также § 14).

К сожалению, кроме ККРЗ-формфактора другие представители этого класса формфакторов в литературе не рассматривались. Поэтому далее будем рассматривать именно ККРЗ-псевдопотенциал. Читатель легко сможет отличить, какие черты свойственны именно ККРЗ-формфактору, а какие — являются «видовыми» для этого класса псевдопотенциалов.

В ККРЗ-формфакторе (4.55) сумма по l в силу (4.56) и (2.89) должна насчитывать небольшое число членов ($l_{\max} \approx 3$), поскольку для больших l начинается выполняться приближенное равенство $\lambda_l(E) \approx \mathcal{I}_l(E)$, так как для них рассеяние мало. В методе ППВ члены в аналогичной сумме (4.58), (4.62) надо учитывать до сходимости суммы, что несколько увеличивает необходимое машинное время.

В целом метод ППВ хорошо зарекомендовал себя при расчетах зонной структуры металлов и сплавов [212, 336, 337, 339, 340], хотя с точки зрения теории рассеяния обоснован он хуже, чем метод ККРЗ.

3. Зависимость формфактора от q . Исследуем зависимость ФС-формфактора от q . В случае ППВ-формфактора несепарабельный член убывает (см. (4.58) и (2.29)) пропорционально $1/q$, т. е. весь ППВ-формфактор спадает не быстрее, чем $1/q$, тогда как формфактор метода ОПВ спадает, как $1/q^2$.

Для ККРЗ-формфактора несепарабельный член отсутствует, но легко видеть, что q -зависимость ККРЗ-формфактора определяется q -зависимостью сферических функций Бесселя, входящих в S_L , асимптотика которых такова (см. (2.29)), что весь формфактор спадает тоже, как $1/q$. Таким образом, спадание формфакторов фазовых сдвигов с q происходит медленнее, чем убывание ОПВ-формфактора и формфактора теории рассеяния (2.161), (4.5), основанного на использовании ортогонализированных плоских волн.

Выделим явно q -зависимость ФС-формфактора, чего нельзя было сделать для ОПВ-формфактора. Для этого воспользуемся соотношением (2.34), которое применим к $h_L(\mathbf{k} + \mathbf{q})$ в S_L . Тогда получим, используя для простоты действительные гармоники:

$$\sum_L T_L S_L(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}) = \frac{4\pi R^2}{\Omega_0} \sum_L F_L(E, \mathbf{k}) j_l(qR) \mathcal{Y}_L(\mathbf{q}), \quad (4.64)$$

где

$$F_L(E, \mathbf{k}) = 4\pi \sum_{L'L''} C_{L'L''}^L T_{L'} j_{l'}(kR) j_{l''}(kR) \mathcal{Y}_{L'}(\mathbf{k}) \mathcal{Y}_{L''}(\mathbf{k}). \quad (4.65)$$

Можно показать, что для коэффициентов Гаунта существует следующее правило сумм:

$$\sum_{mm'} C_{LL_1}^{L'} C_{LL_2}^{L'} = \frac{\delta_{L_1 L_2}}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{(2l+1)(2l'+1)}{2l_1+1}} C_{l_0, l'0}^{l_0}. \quad (4.66)$$

С помощью (4.66) можно факторизовать выражение (4.65):

$$F_L(E, \mathbf{k}) = f_l(E, |\mathbf{k}|) \mathcal{Y}_L(\mathbf{k}),$$

где

$$f_l(E, |\mathbf{k}|) = \sqrt{4\pi(2l+1)} \times \\ \times \sum_{l'l''} \sqrt{(2l'+1)(2l''+1)} C_{l'0, l''0}^{l_0} j_{l'}(kR) j_{l''}(kR) T_{l'}(E). \quad (4.67)$$

Таким образом, мы привели ФС-формфактор к виду

$$\sum_L T_L S_L(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}) = \frac{4\pi R^2}{\Omega_0} \sum_L f_l(E, k) j_l(qR) \mathcal{Y}_L(\mathbf{q}) \mathcal{Y}_L(\mathbf{k}), \quad (4.68)$$

который удобен тем, что углы векторов \mathbf{k} и \mathbf{q} входят в него на равных основаниях.

В § 11.2 мы ввели квазилокальное приближение сферы Ферми, чтобы иметь возможность оперировать с нелокальным формфактором, как с локальным. При этом мы аргументировали тем, что в случае $q > 2k_F$ более существен формфактор рассеяния назад. Но мы можем рассуждать и по-другому: при расчете энергии зонной структуры в (1.40) проводится суммирование по всем векторам \mathbf{q} , т. е. учитываются все направления вектора \mathbf{q} . Возникает естественная идея: не прибегать к приближению сферы Ферми, а усреднить формфактор по всем направлениям \mathbf{q} . Это приведет к новому квазилокальному выражению. Можно, казалось бы, рассуждать и наоборот: коль скоро нам в расчете «мешает» то, что формфактор зависит от углов вектора \mathbf{k} , то нельзя ли усреднять по углам вектора \mathbf{k} ? Вид ФС-формфактора (4.68) показывает, что эти два усреднения полностью эквивалентны, вид усредненного формфактора в обоих случаях будет одинаков.

Проведем усреднение (4.68) по углам (например, вектора \mathbf{q}):

$$\begin{aligned} \left\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} \left| \sum_L T_l S_L \right| \mathbf{k} \right\rangle &\equiv \frac{1}{4\pi} \int \left\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} \left| \sum_L T_l S_L \right| \mathbf{k} \right\rangle d\Omega_{\mathbf{q}} = \\ &= \frac{R^2}{\Omega_0} \sum_L f_l(E, k) j_l(qR) \mathcal{Y}_L(\mathbf{k}) \sqrt{4\pi} \int \mathcal{Y}_{00}(\mathbf{q}) \mathcal{Y}_L(\mathbf{q}) d\Omega_{\mathbf{q}} = \\ &= \frac{R^2}{\Omega_0} f_0(E, k) j_0(qR). \end{aligned} \quad (4.69)$$

Нулевой индекс у f_l вызывает заметные упрощения, поскольку

$$C_{l'0, l'0}^{l0} = \int \mathcal{Y}_{l'0} \mathcal{Y}_{l'0} \mathcal{Y}_{l'0} d\Omega \Big|_{l=0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{l'l'}.$$

Тогда

$$f_0 = \sum_l (2l + 1) T_l(E) j_l^2(kR). \quad (4.70)$$

Таким образом, мы пришли к исключительно простому виду для формфактора (4.69).

В литературе существует модельный формфактор Вельяковича — Славича [341], имеющий вид формулы (4.69). Этот формфактор был предложен как обладающий наипростейшей зависимостью от q . Не может не вызывать удивления тот факт, что нам удалось показать, что этот модельный формфактор может быть получен в рамках теории рассеяния.

Представляет интерес вид псевдопотенциала, соответствующего усредненному фазово-сдвиговому формфактору (4.69). Легко проверить, что

$$\frac{R^2}{\Omega_0} f_0 j_0(qR) = \frac{1}{\Omega_0} \int e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbf{r}} f_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3r.$$

Поэтому усредненному ФС-формфактору соответствует локальный псевдопотенциал:

$$W(\mathbf{r}) = f_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (4.71)$$

4. Зависимость формфактора от E . Рассмотрим теперь зависимость ФС-формфактора от энергии. В первую очередь нас интересует метод ККРЗ, поскольку его формфактор лучше обоснован с точки зрения теории рассеяния. Можно надеяться, что исследование его энергетической зависимости прольет свет и на энергетическую зависимость других формфакторов. В частности, мы будем знать, каких особенностей следует (или не следует) ожидать при применении не зависящих от энергии модельных псевдопотенциалов (которые удобнее для использования) к переходным металлам.

В § 4 мы видели, что теория рассеяния в борновском приближении эквивалентна теории возмущений, с которой мы имеем дело в теории псевдопотенциалов при расчете всех свойств кристалла. Поэтому естественно начать исследование энергетической зависимости формфакторов с рассмотрения рассеяния в борновском приближении.

Борновское приближение применимо тогда, когда фаза рассеяния мала. В нулевом приближении при определении фазового сдвига волновая функция заменяется на плоскую волну, а в первом приближении надо учитывать «подмешивание» нерегулярного решения с помощью фазового сдвига, рассчитанного в нулевом приближении:

$$\mathcal{R}_l^B = j_l(\kappa r) - \text{tg } \eta_l^B n_l(\kappa r). \quad (4.72)$$

Легко получить выражение для логарифмической производной λ_l^B , выразив λ_l через $\text{tg } \eta_l$ с помощью (2.67) и разделив числитель на знаменатель

$$\lambda_l^B(E) \approx \frac{j_l'}{j_l} - \frac{\text{tg } \eta_l}{\kappa R^2 j_l^2} \left[1 + \frac{n_l}{j_l} \text{tg } \eta_l + \left(\frac{n_l}{j_l} \text{tg } \eta_l \right)^2 + \dots \right]. \quad (4.73)$$

В (4.73) появилось отношение j_l/n_l , равное по (2.73) тангенсу фазы рассеяния на абсолютно твердой сфере, $\text{tg } \beta_l$. Видно, что ряд (4.73) сходится, если

$$|\text{tg } \eta_l| \ll |\text{tg } \beta_l|, \quad (4.74)$$

что в силу обсуждения, следовавшего после формулы (2.107), является условием слабого рассеяния (рассеяние на потенциале много слабее рассеяния на абсолютно твердой сфере).

Можно сказать, что выражение (4.74) является новым, по отношению к критерию Баргманна (§ 4), критерием сходимости ряда теории возмущений. При построении (2.153) из (2.56) мы фактически использовали именно (4.74).

Итак, в первом приближении глубина «псевдопотенциала» теории рассеяния (или, что в данном случае то же самое, — ККРЗ-псевдопотенциала) равна

$$\lambda_l^B - \mathcal{J}_l = - \frac{\text{tg } \eta_l}{\kappa R^2 j_l^2(\kappa R)}, \quad (4.75)$$

т. е. борновское приближение эквивалентно замене фазы η_l^z в (2.106) на фазу η_l .

Какова же энергетическая зависимость псевдопотенциала, построенного в борновском приближении? Из анализа энергетического поведения фазовых сдвигов в § 4 следует, что малость фа-

зы эквивалентна «малости» энергии, и можно записать (2.153) в виде

$$\operatorname{tg} \eta_l^B \approx a_l x^{2l+1}. \quad (4.76)$$

Эта формула может быть получена и непосредственно из определения фазы в борновском приближении (2.153) использованием асимптотик функций Бесселя (2.28), справедливых в довольно широком энергетическом диапазоне.

Подставляя (4.75), (4.76) в (4.73), получаем

$$T_l^B \equiv \lambda_l^B - \mathcal{J}_l = - [(2l+1)!!]^2 \frac{a_l}{R^{2l+2}} \left[1 - \frac{2l+1}{R^{2l+1}} a_l + \left(\frac{2l+1}{R^{2l+1}} a_l \right)^2 - \dots \right], \quad (4.77)$$

откуда видно, что в борновском приближении псевдопотенциал не зависит от энергии. Это — очень важный вывод, так как мы получаем обоснование теории модельных псевдопотенциалов, не зависящих от энергии (во всяком случае, для простых металлов, где рассеяние мало).

Отклонения от борновского приближения можно представить в виде ряда по степеням E :

$$\operatorname{tg} \eta_l(E) = a_l x^{2l+1} + b_l x^{2l+3} + \dots, \quad (4.78)$$

$$T_l^B(E) = A_l + B_l E + \dots \quad (4.79)$$

В § 2 мы видели, что переходные металлы характеризуются наличием квазисвязанных состояний, и это приводит к обращению $\operatorname{tg} \eta_l$ в ∞ . Сингулярность $\operatorname{tg} \eta_l(E)$ связана с сингулярностью $\lambda_l(E)$ (формулой (2.83)). Таким образом, для переходных металлов борновское приближение становится неприменимо, поскольку ККРЗ-псевдопотенциал резонансно зависит от энергии. Формально говоря, мы должны для переходных металлов записать вместо (4.79):

$$\lambda_l(E) = \alpha_l + \beta_l E + \frac{\gamma_l}{E - \varepsilon_l}, \quad (4.80)$$

$$T_l(E) = A_l + B_l E + \frac{D_l}{E - \varepsilon_l}.$$

На рис. 1.24 приведены зависимости $\lambda_l(E)$ и $\mathcal{J}_l(E)$ для Mg [342a] и Zr [342b], а на рис. 1.25 — разностные логарифмические производные $T_l(E) = \lambda_l - \mathcal{J}_l$ для ряда переходных металлов [337]. Видно, что для Mg борновское условие $T_l(E) \approx \text{const}$ выполняется хорошо, а в остальных случаях заметна зависимость псевдопотенциала от энергии. Действительно, Mg относится к числу так

называемых простых металлов, для которых¹⁾ применение не зависящих от энергии псевдопотенциалов не вызывает сомнения [46, 68, 147]. Расчеты логарифмических производных для рис. 1.24 и 1.25 были выполнены [337, 342] с использованием кристаллических потенциалов, построение которых описано в § 9.

5. ККРЗ- и ОПВ-формфакторы. Теперь мы в состоянии сравнить ККРЗ- и ОПВ-формфакторы.

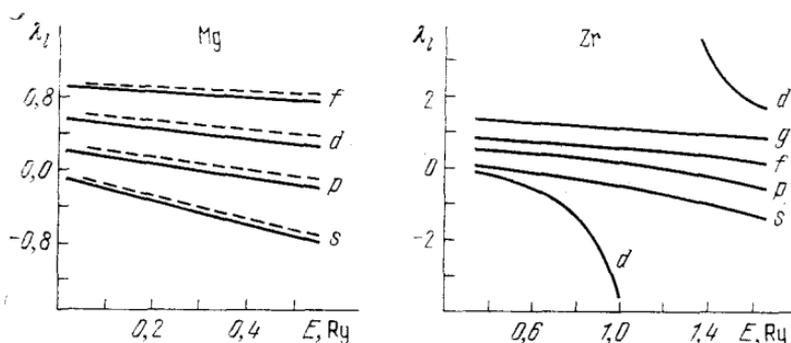


Рис. 1.24. Логарифмические производные типичных простого и переходного металлов Mg [342a] и Zr [342б] (сплошные линии). Штриховыми показаны те же производные для свободных электронов \mathcal{U}_l . Масштаб по оси ординат существенно различен.

Прежде всего отметим, что ОПВ-формфактор имеет такой же сепарабельный член с q -зависимостью, что и ККРЗ-формфактор. Но формфактор ОПВ спадает с ростом q быстрее, чем его ККРЗ-аналог. Причина этого в том, что ОПВ-формфактор основан на интегрировании сферических функций Бесселя (являющихся компонентами плоской волны) по r -пространству, что вводит дополнительный множитель $1/q$, как легко проверить на примере интегрирования $\exp(iqr)$; например, при вычислении фурье-образа прямоугольной ямы с радиусом действия R :

$$\int e^{iqr} d^3r = 4\pi \int \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr \xrightarrow{q \rightarrow \infty} 4\pi R \frac{\cos(qR)}{q^2}.$$

При построении ККРЗ-формфактора из-за наличия δ -функции это интегрирование фактически не производится, что и приводит к более медленному спадаанию ККРЗ-формфактора по сравнению с ОПВ-формфактором. Таким образом, видно, что слабое затухание ККРЗ-формфактора с ростом q не является случайным:

¹⁾ Аналогичные кривые получены в [342a] и для Be. Наши расчеты на ЭВМ для щелочных металлов приводят к таким же результатам. Для переходных металлов положение более сложное.

оно обусловлено фундаментальными свойствами псевдопотенциала теории рассеяния (2.105).

Прежде чем переходить к сравнению энергетических зависимостей, отметим, что в § 11 мы говорили о связи E -зависимости формфактора с q -зависимостью и о том, что правильный учет

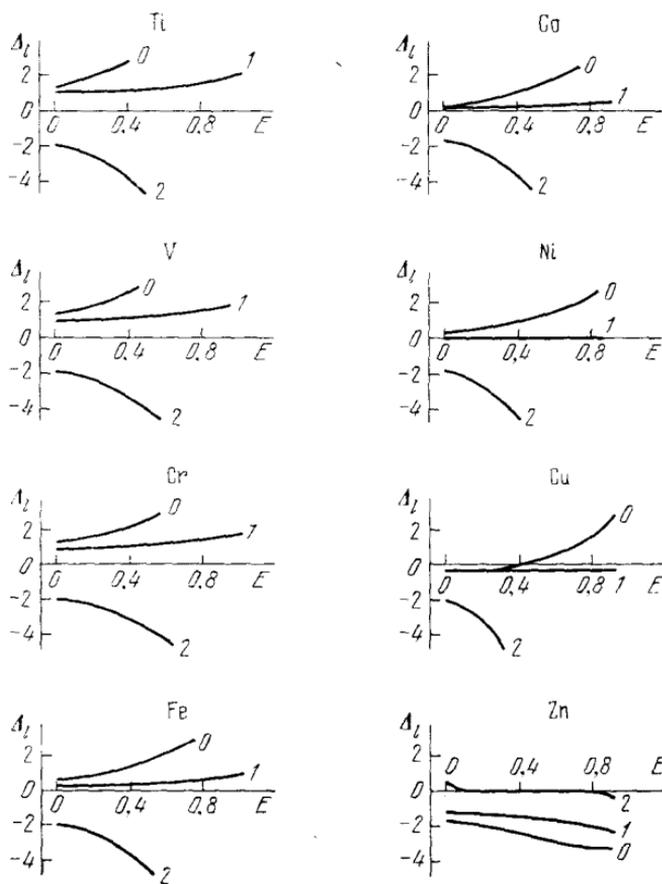


Рис. 1.25. Разностные логарифмические производные $\Delta_l = R^2(\lambda_l - U_l)$ для ряда переходных металлов (E — в Ру, Δ_l — в усл. ед.).

E -зависимости может влиять на q -зависимость. Поэтому надо иметь в виду, что в силу различной q -зависимости ФС-формфакторов и ОПВ-формфакторов, возможно, нельзя механически переносить результаты по E -зависимости, полученные для одного типа формфакторов, на другой тип. Тем интереснее факт, что основные черты энергетической зависимости, столь важные для правильного воспроизведения законов дисперсии (см. § 11), остаются одинаковыми для обоих типов формфакторов.

ОПВ-формфактор переходного металла имеет сильную энергетическую зависимость, так же как формфакторы теории рассеяния (2.170) и методов ККРЗ (4.55) и ППВ (4.58). Вблизи резонанса для ОПВ-формфактора (являющегося суммой (4.31) и (4.32)):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dE} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^{\text{ОПВ}} | \mathbf{k} \rangle &\approx \frac{d}{dE} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathcal{R}_i | \mathbf{k} \rangle = \\ &= - \sum_d \frac{\dots}{(\varepsilon_d - E)^2} < 0, \end{aligned} \quad (4.81)$$

и аналогично для (2.170).

В силу (4.80) для ККРЗ-формфактора:

$$\frac{d}{dE} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^{\text{ККРЗ}} | \mathbf{k} \rangle < 0. \quad (4.82)$$

Таким образом, энергетическое поведение формфактора вблизи резонанса одинаково во всех моделях. Это значит, что формфактор псевдопотенциала обладает чертами, не меняющимися в зависимости от способа его вычисления (ср. с § 5).

Интересно, что для простых (непереходных) металлов имеется некий нюанс в E -зависимости формфактора. Можно рассуждать так [60]: для простого металла все E_α лежат достаточно глубоко, и вариации E в правой части (2.172), (4.31) малы по сравнению с E_α . Это означает (2.60), что для простых металлов ОПВ-формфактор слабо зависит от энергии, что согласуется с борновским приближением (4.77) для ККРЗ-формфактора: когда рассеяние мало, последний практически не зависит от E . Если же энергетическая зависимость, хоть и мала, но является заметной, то из (2.172), (4.31) получаем:

$$\frac{d}{dE} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^{\text{ОПВ}} | \mathbf{k} \rangle > 0. \quad (4.83)$$

Из общей теории следует (это легко увидеть, беря следующие члены асимптотик функций Бесселя), что b_i в (4.78) отрицательно, т. е. из (4.75) и (4.78) для ККРЗ-формфактора получается, что V_i в (4.79) положительно:

$$\frac{d}{dE} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^{\text{ККРЗ}} | \mathbf{k} \rangle > 0. \quad (4.84)$$

Выражения (4.83), (4.84) согласуются друг с другом, но теперь необходимо понять физический (или скорее математический) смысл смены знака производной в (4.84) по сравнению с (4.82). ККРЗ-формфактор имеет два типа сингулярностей: сингулярности, связанные с нулями \mathcal{R}_i , при $E = \varepsilon_i$, и сингулярности при $E = E'_i$, связанные с нулями $j_i(R\sqrt{E})$. Положение E'_i зависит

от величины R , которая связана с параметром решетки. Когда параметр решетки велик, то и R велико, а так как $R\sqrt{E_l^f} = \text{const}$, то E_l^f смещено в сторону низших энергий. Поскольку в T_l в формуле (4.55) перед \mathcal{I}_l стоит минус, то энергетические зависимости λ_l и \mathcal{I}_l конкурируют, знак энергетической производной dT_l/dE зависит от того, «чья сингулярность ближе». Для кристаллов с очень большим параметром решетки определяющей является сингулярность в \mathcal{I}_l , что приводит к (4.84). С уменьшением параметра решетки сначала происходит компенсация энергетических зависимостей $\lambda_{l(l=0)}$ и $\mathcal{I}_{l(l=0)}$, а затем сингулярности \mathcal{I}_l отодвигаются в область больших энергий, и начинает доминировать резонанс в $\lambda_{l(l=2)}$. Постоянная решетки велика у щелочных и щелочно-земельных металлов, поэтому их формфакторы практически не зависят от E , и для них пригодна обычная теория псевдопотенциалов. Для переходных металлов постоянная решетки меньше, для них поэтому появляется необходимость в резонансном псевдопотенциале.

Из сказанного следует, что псевдопотенциал состоит как бы из двух слагаемых (в случае метода ККРЗ — это λ_l и \mathcal{I}_l), одно из которых определяется межатомным расстоянием, а другое — особенностями электронного строения исходного атома. Для простых металлов основную роль играет «решеточный» псевдопотенциал, а индивидуальность конкретного вещества определяется только малыми возмущениями. Это значит, что, видимо, можно построить новую теорию псевдопотенциалов — так, чтобы она явным образом использовала именно эти параметры, описывающие химическую связь в твердом теле. Оптимизация псевдопотенциала, проводимая с учетом кристаллического окружения, о которой шла речь в §§ 8, 9, представляет собой один из аспектов такого подхода.

6. Радиусы Андерсена. В связи с этими замечаниями следует остановиться на зависимости формфактора от величины R , радиуса действия кристаллического потенциала.

Из формулы (2.104) для псевдопотенциала теории рассеяния (2.105) следует, что можно для каждого l выбирать свое значение R . Каковы критерии наилучшего выбора таких R ?

Для анализа зависимости ФС-формфактора от R требуется знать зависимость T_l от R , для чего определим функцию $\lambda_l(E)$ при всех r , вводя $\lambda_l(E, r)$ как

$$\lambda_l(E, r) = \frac{1}{\mathcal{R}_l(E, r)} \frac{d}{dr} \mathcal{R}_l(E, r).$$

Тогда уравнение Шредингера (2.25) примет вид

$$\frac{d\lambda_l}{dr} = - \left(\lambda_l + \frac{1}{r} \right)^2 - E + V(r) + \frac{l(l+1)}{r^2}. \quad (4.85)$$

Функция λ_l зависит теперь от двух переменных: от E и r . Проследим влияние зависимости от E на зависимость от r .

В § 2 мы получили формулу (2.71), причем легко видеть, что ее вывод может быть проведен для сферы любого радиуса. Таким образом, из (2.71) следует, что для любого значения r

$$\frac{d}{dE} \lambda_l(E, r) < 0. \quad (4.86)$$

При достаточно больших значениях r в (4.85), при которых вклад центробежного потенциала меньше остальных слагаемых в правой части, получаем из (4.85):

$$\frac{d}{dr} \lambda_l(E, r) < 0. \quad (4.87)$$

Таким образом, зависимость λ_l от r подобна зависимости λ_l от E , и функция $\lambda_l(r)$ имеет сингулярности в некоторых точках, которые обозначим R_s^l . Легко видеть, что положение R_s^l зависит от энергии, т. е. радиальная и энергетическая зависимости функции $\lambda_l(E, r)$ (а тем самым и ФС-формфактора) связаны друг с другом.

В силу (4.86) при любом r малое приращение энергии приводит к малому понижению значения $\lambda_l(E)$. Если бы оказалось, что $R_s^l(E + \Delta E) > R_s^l(E)$, то неизбежно возникло бы нарушение условия (4.86), в чем легко удостовериться графически. Отсюда следует, что $R_s^l(E + \Delta E) < R_s^l(E)$. Поскольку вместо зависимости $R_s^l(E)$, можно рассматривать зависимость $\varepsilon_l(r)$, то для каждого значения r будет свое значение энергии сингулярности, ε_l . Возьмем некоторую точку r и две энергии, $E_<$ и $E_>$, такие, что

$$E_< < \varepsilon_l(r) < E_>.$$

Для $E_<$ функция λ_l отрицательна, а для $E_>$ — положительна (эти энергии близки к энергии сингулярности, но находятся по разные стороны от нее), значит, возникает формальное противоречие с (4.86):

$$\lambda_l(E_>) > \lambda_l(E_<). \quad (4.88)$$

Конечно, на самом деле никакого противоречия нет, так как нет предельного перехода: при $E_< \rightarrow E_>$ функция λ_l претерпевает разрыв.

В силу (4.85)

$$\left| \frac{d\lambda_l}{dr} \right|_{E=E_>} > \left| \frac{d\lambda_l}{dr} \right|_{E=E_<},$$

и можно ожидать пересечения двух функций, $\lambda_l(E_>)$ и $\lambda_l(E_<)$ в

некоторой точке R_A^l . Тем самым возникает важное равенство:

$$\lambda_l(E_>, R_A^l) = \lambda_l(E_<, R_A^l). \quad (4.89)$$

Выражение (4.89), как и (4.88), не противоречит (4.86), так как недифференцируемо по E .

Положение точек R_A^l связано с положением точек R_s^l .

Ясно, что значения R_A^l будут различны для каждого l . Таким образом, каждую компоненту псевдопотенциала можно «оптимизировать» на энергетическую независимость, но, конечно, в узком диапазоне энергий, и только приближенно. Действительно, функции $\lambda_l(r)$ пересекаются только для энергий, лежащих по разные стороны от сингулярности λ . Величина R_A^l будет зависеть от энергии, но эта зависимость будет более слабой, чем энергетическая зависимость функции $\lambda_l(E)$.

Факт существования МТ-радиусов R_A^l был впервые отмечен Андерсеном [343] при прямом пересчете эмпирически определенных $\lambda_l(E)$ на зависимость от величины МТ-радиуса. Наш анализ, приведший к (4.89), проливает некоторый свет на причину возникновения таких точек «энергетической независимости» и позволяет делать заключения о том, когда существуют эти точки.

Эти рассуждения фактически относятся к $T_l^{\text{ППВ}}$, но их легко перенести и на $T_l^{\text{ККРЗ}}$.

По своему смыслу радиусы Андерсена R_A^l связаны с размером области Ω_M , в которой равны нормировочные интегралы для модельной и истинной волновых функций в выражении (4.48) для заряда дырки обеднения. Действительно, если R_A^l — такой радиус, что l -я компонента фазово-сдвигового псевдопотенциала не зависит от энергии, то величина заряда обеднения, характерного для него по (4.52), должна быть близка к нулю, т. е. R_A^l — радиус области Ω_M .

Вот так, несколько неожиданно, мы вновь сталкиваемся с понятиями, которые отражают одну физическую сущность, но в разных модификациях теории носят различные названия.

Заканчивая обсуждение зависимости T_l от координаты, отметим, что на графике зависимости η_l от r координаты сингулярности $\lambda_l(r)$ будут проявляться как точки перегиба функции $\eta_l(r)$. Тем самым значения r , в которых $\text{tg } \eta_l(r) = \infty$, оказываются разделены между собой теми значениями r , в которых $\lambda_l(r) = 0$. Эти два семейства точек не могут совпадать друг с другом, это означает, что не могут совпадать энергии E_l и ε_l , что мы получили из других соображений в (2.83).

Оптимизация логарифмических производных на «энергетическую независимость» с помощью (4.89) подбором R_A^l будет затрагивать, прежде всего, соотношение между различными S_L ,

так как они умножаются на T_l . Поэтому будет изменяться q -зависимость ФС-формфактора. Кроме того, будет меняться q -зависимость каждой из функций S_L , так как изменение R будет сказываться на аргументе $(|\mathbf{k} + \mathbf{q}|R)$ сферических функций Бесселя. Мы опять убеждаемся, что энергетическая зависимость формфактора связана с его q -зависимостью.

7. Длинноволновый предел формфактора. Прямое отношение к оптимизации ФС-псевдопотенциала, которой мы сейчас занимаемся, имеет вопрос о длинноволновом пределе его формфактора.

Рассмотрим ККРЗ-формфактор (4.55). Устремим $q \rightarrow 0$, тогда получим, что его длинноволновый предел равен f_0 (4.70). Используем выражения (4.55), (2.106) и предположим, что фазовые сдвиги достаточно малы. Тогда

$$T_l^{\text{ККРЗ}} = -\frac{\text{tg } \eta_l^{\tilde{}}(E)}{\kappa R^2 j_l^2(\kappa R)} \approx -\frac{\eta_l(E)}{\kappa R^2 j_l^2(\kappa R)}. \quad (4.90)$$

В приближении сферы Ферми мы должны положить $k = k_F$ и заменить энергию, входящую в знаменатель формулы (4.90), на энергию Ферми газа свободных электронов. После всех этих приближений [344] получаем

$$\langle \mathbf{k} | W^{\text{ККРЗ}} | \mathbf{k} \rangle \approx -\sum_L \frac{R^2 h_L^2(k_F) \eta_l(E_F^{\text{КР}})}{\sqrt{E_F^0} R^2 j_l^2(k_F R)}.$$

Используя формулы (2.33) и (3.91), приходим к выражению [344]:

$$\begin{aligned} \langle k | W^{\text{ККРЗ}} | k \rangle &\approx -\frac{4\pi}{\Omega_0} \frac{1}{\sqrt{E_F^0}} \sum_l (2l+1) \eta_l(E_F^{\text{КР}}) = \\ &= -\frac{2}{3} E_F^0 \frac{\mathcal{F}(E_F^{\text{КР}})}{Z}. \end{aligned} \quad (4.91)$$

Таким образом, хотя и с определенными «натяжками», но ФС-формфактор может быть записан в общем виде теории псевдопотенциала (3.92)! Следовательно, ФС-формфактор можно оптимизировать как на «линейное экранирование» (требуя, чтобы длинноволновый предел был равен $-2/3 E_F^0$), так и на «минимальное возмущение» (требуя, чтобы предел равнялся нулю). Вместе с тем ясно, что появление фриделевской суммы в (4.91) — итог определенных приближений, и для ФС-псевдопотенциала нет строгой связи между длинноволновым пределом его формфактора и фриделевской суммой.

Как же численно проводить оптимизацию для ФС-псевдопотенциала и что понимать под критерием оптимальности?

Самым простым способом изменения величины потенциала является его однородный сдвиг по оси энергий (практически — изменение МТ-скачка или МТ-сдвига, см. § 9). Контроль можно вести как с помощью прямого расчета фриделевской суммы по фазовым сдвигам, используя для определения энергии Ферми кристалла первый порядок теории возмущений (3.102), так и по величине длинноволнового предела формфактора.

В литературе нет расчетов из первых принципов формфакторов фазовых сдвигов, и тем более — их оптимизации. Матричные элементы $\langle \mathbf{k} + \mathbf{g}_n' | W^{\text{ККРЗ}} | \mathbf{k} + \mathbf{g}_n \rangle$ и $\langle \mathbf{k} + \mathbf{g}_n' | W^{\text{ППБ}} | \mathbf{k} + \mathbf{g}_n \rangle$, конечно, вычисляются при каждом расчете зонной структуры, но в таких расчетах эти величины никогда не представляют в виде формфакторов. Поэтому мы не будем сейчас обсуждать этот вопрос.

Если рассматривать локальный ФС-формфактор (4.69) как модельный, с параметрами R и $A = R^2 f_0 / \Omega$, то выражение (4.95) является определением параметра A :

$$A = -\frac{2}{3} E_F^0 \frac{\mathcal{F}(E_F^{\text{КРЗ}})}{Z}. \quad (4.92)$$

Теперь проверим — является ли теория длинноволнового предела внутренне согласованной: вычислим неизвестную пока фриделевскую сумму $\mathcal{F}_?$ для локального ФС-псевдопотенциала (4.71) и сравним, совпадает ли она с той, что входит в (4.92). Обозначим последнюю $\mathcal{F}_1(E_F^{\text{КРЗ}})$. Конечно, нам придется ограничиться борновским приближением и предположением, что фазу можно заменить на ее тангенс. Итак, используя (2.38), имеем

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_?(E_F^{\text{КРЗ}}) &= \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \eta_l^B \approx \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \text{tg } \eta_l^B = \\ &= -\frac{2k_F}{\pi} \sum_l (2l+1) \int_0^\infty j_l^2(r \sqrt{E_F^{\text{КРЗ}}}) f_0 \delta(r-R) r^2 dr = \\ &= -\frac{2k_F}{\pi} f_0 R^2 \sum_l (2l+1) j_l^2(r \sqrt{E_F^{\text{КРЗ}}}) = -\frac{2k_F}{\pi} \Omega A. \end{aligned} \quad (4.93)$$

С учетом (4.92) получаем из (4.93) искомое:

$$\mathcal{F}_?(E_F^{\text{КРЗ}}) = -\frac{2k_F}{\pi} \Omega A = \mathcal{F}_1(E_F^{\text{КРЗ}}).$$

Таким образом, вне зависимости от модельного радиуса и от конкретной оптимизации, локальный ФС-псевдопотенциал (4.71) имеет правильную фриделевскую сумму. Единственным отличием от более строгих нелокальных псевдопотенциалов является то,

что его нельзя оптимизировать на минимальность возмущения, поскольку тогда формфактор будет тождественно равняться нулю для всех q .

Рассмотрим длинноволновый предел ППВ-формфактора. Используя те же приближения, что и при построении формулы (4.90), можем записать

$$\lambda_l = \mathcal{J}_l - \frac{\text{tg } \eta_l^z}{\kappa R^2 j_l^2} \approx \mathcal{J}_l(E_F^0) - \frac{\eta_l(E_F^{\text{КРЗ}})}{\sqrt{E_F^0 R^2 j_l^2(k_F R)}}. \quad (4.94)$$

Подставляя (4.94) в (4.58), полагая $k = k_F$ и учитывая (4.61) в виде

$$\sum_l (2l+1) \left(\frac{d}{dR} j_l(k_l R) \right) j_l(k_j R) P_l(\cos \Theta_{\mathbf{k}_i \mathbf{k}_j}) = (\mathbf{k}_i^2 - \mathbf{k}_j^2), \quad (4.95)$$

получаем

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} | W^{\text{ППВ}} | \mathbf{k} \rangle &= -\frac{4\pi R^3}{3\Omega_0} (E_F^0 - E_F) + \\ &+ \frac{4\pi R^2}{\Omega_0} \sum_l (2l+1) \frac{dj_l(k_F R)}{dR} j_l(k_F R) + \langle \mathbf{k} | W^{\text{КРЗ}} | \mathbf{k} \rangle = \\ &= -\frac{\Omega_{\text{МТ}}}{\Omega_0} (E_F^0 - E_F) + \langle \mathbf{k} | W^{\text{КРЗ}} | \mathbf{k} \rangle = \\ &= -\frac{\Omega_{\text{МТ}}}{\Omega_0} (E_F^0 - E_F) - \frac{2}{3} E_F^0 \frac{\mathcal{F}(E_F^{\text{КРЗ}})}{Z}. \quad (4.96) \end{aligned}$$

Таким образом, поскольку по (3.109) $\mathcal{F}(E_F) \sim (E_F^0 - E_F)$, то из (4.91) и (4.96) мы видим, что оба ФС-формфактора линейно зависят от энергии Ферми кристалла E_F .

Эта зависимость экспериментально проверена. Для этого с помощью секулярных уравнений методом ППВ и КРЗ восстанавливались экспериментально наблюдавшиеся сечения поверхности Ферми. Фазовые сдвиги и величина энергии Ферми ($E_F^{\text{КРЗ}}$) рассматривались как подгоночные параметры. Оказалось [282, 345—352, 279, 280], что для каждого значения $E_F^{\text{КРЗ}}$ (предположенного) можно подобрать свой набор фазовых сдвигов, воспроизводящих форму поверхности Ферми. Таким образом, в литературе имеются экспериментально определенные зависимости $\eta_l(E_F)$ (не надо их путать с зависимостями $\eta_l(E)$, так как при любом фиксированном значении E форма изоэнергетических поверхностей с $E \neq E_F$ отличается от формы поверхности Ферми). Расчеты с помощью этих функций длинноволновых пределов формфакторов действительно показали их квазилинейное изменение с E_F [280]. Подробнее об этом — в конце следующего параграфа.

§ 14. Эффективная среда и формфакторы псевдопотенциала

1. Эффективная среда как нуль отсчета энергии. В § 10 мы видели, что возмущение, вносимое потенциалом в кристалл, зависит от свойств эффективной среды, моделирующей кристаллическое окружение этого потенциала. В зависимости от свойств эффективной среды такой потенциал может сильно или слабо возмущать электронный газ. Следовательно, ответ на вопрос, «имеем мы дело с сильным или слабым псевдопотенциалом», зависит от свойств среды, в которую он погружен.

Иными словами, оптимизация псевдопотенциала связана с оптимизацией эффективной среды. Например, «поднятие» МТ-потенциала внутри МТ-сферы на величину V_0 эквивалентно «опусканию» эффективной среды вокруг потенциала (вне МТ-сферы) на V_0 . В литературе проблема взаимосвязи между оптимизацией псевдопотенциала и эффективной средой практически не исследована, хотя само понятие эффективной среды широко используется в теории сплавов. В этом случае эффективная среда имитирует металл — растворитель [353—358]. Фактически даже в теории чистых металлов (моноатомных) мы имеем дело со своеобразным сплавом: совокупность возмущающих потенциалов (как бы примесные атомы) помещена в однородный электронный газ (как бы металл — растворитель).

Итак, вводя ту или иную эффективную среду, мы можем «сдвигать» средний потенциал вокруг МТ-сфер на ту или иную величину. Это значит, что можно сдвигать нуль отсчета энергии *вне* МТ-сферы, оставляя нуль отсчета *внутри* МТ-сферы неизменным. Конечно, в этом случае надо принять специальные меры предосторожности, чтобы не нарушить описания процессов рассеяния.

Как же это сделать? Пусть волновая функция вне МТ-потенциала (так сказать, свободные электроны) характеризуется энергией F , а волновая функция внутри МТ-потенциала (состояние рассеяния) характеризуется энергией E . Отличие F от E определяет свойства эффективной среды.

Для описания процесса рассеяния надо потребовать, чтобы «внешняя» функция плавно переходила во внутреннюю на границе действия потенциала. Ясно, что такая составная функция будет зависеть от двух энергий. Фазовый сдвиг рассеяния тоже будет зависеть от двух энергий, F и E . Таким образом, мы приходим к необходимости построения теории рассеяния «вне изоэнергетической поверхности», когда начальное и конечное состояния имеют разные энергии.

Заметим, что процедура сшивки волновых функций с разными энергиями не нова. В методе присоединенных плоских волн (ППВ) пробная функция «внутри» потенциала есть суперпози-

ция решений радиального уравнения с энергией E , а «вне» потенциала она является плоской волной с волновым вектором \mathbf{k} , причем не накладывается условий на взаимосвязь E и \mathbf{k} . (Правда, спивка функций в этом случае производится только по амплитуде.) Как известно, такая процедура не мешает методу ППВ быть одним из наиболее удачных методов расчета зонной структуры [54, 336, 212]. Успех метода ППВ в определенном смысле обусловлен тем, что он оперирует с очень гибкой пробной функцией, так как энергия E и волновой вектор \mathbf{k} могут варьироваться независимо.

Следует ожидать, что использование теории рассеяния «вне изоэнергетической поверхности» приведет к построению более гибких псевдопотенциалов, чем существующие.

2. Фазовые сдвиги «вне изоэнергетической поверхности». Введем волновую функцию $\Phi_l(F, E)$ такую, чтобы обычное решение радиального уравнения «на изоэнергетической поверхности» $\mathcal{R}_l(E)$ давалось соотношением

$$\mathcal{R}_l(E) = \int \Phi_l(F, E) \delta(F - E) dE \equiv \Phi_l(E, E). \quad (4.97)$$

Потребуем, чтобы Φ_l удовлетворяла интегральному уравнению типа (2.4):

$$\Phi_l(F, E) = j_l(fr) + \int G_l(F, r, r_1) V(r_1) \Phi_l(F, E, r_1) r_1^2 dr_1, \quad (4.98)$$

где $f = \sqrt{F}$, а функция Грина определена для «свободных» электронов, т. е. движущихся в области МТ-плата (эффективной среды):

$$G_l(F, r, r_1) = f j_l(fr_<) n_l(fr_>).$$

С таким выбором функции Грина выражение (4.98) удовлетворяет радиальному уравнению Шредингера для свободного движения с энергией F (для всех r). Выражение (4.98) определяет зависимость Φ_l от энергии F , а зависимость от энергии E остается пока что произвольной.

Потребуем, чтобы внутри МТ-сферы функция Φ_l удовлетворяла уравнению Шредингера с энергией E :

$$\left(-\nabla_r^2 + V(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} - E \right) \Phi_l(F, E) = 0. \quad (4.99)$$

Таким образом, для $r < R$

$$\Phi_l(F, E) = \mathcal{R}_l(E). \quad (4.100)$$

При $r > R$ функция Φ_l определена выражением (4.93).

Из (4.98) и (4.100) можно определить фазу рассеяния вне изоэнергетической поверхности (ср. с (2.56)):

$$\operatorname{tg} \eta_l(F, E) = -f \int_0^R j_l(fr) V(r) \mathcal{R}_l^*(E, r) r^2 dr. \quad (4.101)$$

Тогда при $r > R$ функция Φ_l имеет вид, аналогичный (2.57):

$$\Phi_l(F, E) = j_l(fr) - n_l(fr) \operatorname{tg} \eta_l(F, E). \quad (4.102)$$

Выражение (4.101) соответствует матричному элементу взаимодействия, обусловленного потенциалом V , взятому на двух функциях: на «собственном» для потенциала V решении $\mathcal{R}_l(E)$ и «свободноэлектронном» решении $j_l(r\sqrt{F})$. Поскольку $\eta_l(F, E) \neq \eta_l(E, F)$, то порядок аргументов существен. Ниже мы всегда будем указывать на первом месте энергию «налетающей» волны, т. е. входящую в аргумент $j_l(r\sqrt{F})$, а на втором — энергию рассеянной волны, входящую в аргумент $\mathcal{R}_l(E)$.

Поскольку при $r < R$ функция \mathcal{R}_l совпадает с Φ_l , гладко определенной при всех r , то потребуем, чтобы Φ_l , определенная вне МТ-сферы, гладко переходила в решение, определенное внутри МТ-сферы, т. е. чтобы Φ_l была непрерывна при $r = R$ по амплитуде и производной. Вводя логарифмическую производную $\lambda_l(E)$, определенную (2.66), получаем

$$\operatorname{tg} \eta_l(F, E) = \frac{j_l'(fr) - j_l(fr) \lambda_l(E)}{n_l'(fr) - n_l(fr) \lambda_l(E)} \Big|_{r=R}. \quad (4.103)$$

Это выражение является обобщением обычного выражения (2.67), для рассеяния «на изоэнергетической поверхности», в которое оно переходит при $F = E$.

3. ККРЗ-формфактор и эффективная среда. Для анализа влияния выбора эффективной среды на вид ККРЗ-формфактора рассмотрим рассеяние на потенциале ячейки Вигнера — Зейтца (3.73) (см. рис. 1.14). Для такого потенциала существует два естественных начала отсчета энергии: от МТ-плато (энергия E_{MT}) и от вакуумного нуля (энергия E_v). Имеются три характерные области: $0 < r < R_{\text{MT}}$ (область I), $R_{\text{MT}} < r < R_\alpha$ (область II), $R_\alpha < r < \infty$ (область III).

Мы можем сказать, что электрон, имеющий в области III энергию E_v , в области II имеет энергию E_{MT} :

$$E_{\text{MT}} = E_v + V_0. \quad (4.104)$$

В области I нет плато потенциала, поэтому в ней можно характеризовать электрон как энергией E_v , так и энергией E_{MT} .

Рассмотрим, как меняются формулы теории рассеяния при замене энергии E_{MT} на E_v . Для этого в области I введем

МТ-потенциал V_{MT} :

$$V_{\text{MT}}(r) = V^{\text{B3}}(r) - V_0. \quad (4.105)$$

Уравнение Шредингера в области I имеет вид

$$\left(-\nabla_r^2 + V_{\text{MT}}(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} - E_{\text{MT}} \right) \mathcal{R}_l^{\text{MT}}(E_{\text{MT}}) = 0. \quad (4.106)$$

Сместим начало отсчета энергии, подставив (4.104) в (4.106) и используя (4.105):

$$\left(-\nabla_r^2 + V^{\text{B3}}(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} - E_v \right) \mathcal{R}_l^{\text{MT}}(E_{\text{MT}}) = 0. \quad (4.107)$$

Уравнение (4.107) есть одновременно и уравнение для $\mathcal{R}_l^{\text{B3}}$, откуда следует, что

$$\mathcal{R}_l^{\text{B3}}(E_v) = \mathcal{R}_l^{\text{MT}}(E_{\text{MT}}). \quad (4.108)$$

Рассмотрим область III . Вид решения очевиден:

$$\mathcal{R}_l^{\text{B3}}(E_v) = A_l [j_l(r\sqrt{E_v}) - n_l(r\sqrt{E_v}) \text{tg } \eta_l^{\text{B3}}(E_v)]. \quad (4.109)$$

Сложность возникает при определении решения в области II , где оно должно гладко сшиваться как с решением в области I , так и с решением в области III . Упростить задачу можно с помощью приближения атомной сферы (АС), введенного в § 9.4. Оно заключается в замене многогранной ячейки Вигнера — Зейтца равновеликой сферой Вигнера — Зейтца и распространении МТ-сферы до границ сферы Вигнера — Зейтца (3.86).

В приближении АС область II исчезает, и решения из областей I и III могут быть гладко сшиты при R_a . Для тангенса фазы рассеяния на сфере Вигнера — Зейтца получаем (опуская индекс у R_a):

$$\text{tg } \eta_l^{\text{B3}}(E_v) = \frac{j'_l(R\sqrt{E_v}) - j_l(R\sqrt{E_v}) \lambda_l^{\text{B3}}(E_v)}{n'_l(R\sqrt{E_v}) - n_l(R\sqrt{E_v}) \lambda_l^{\text{B3}}(E_v)}. \quad (4.110)$$

Но в силу (4.108) можно переписать (4.110):

$$\text{tg } \eta_l^{\text{B3}}(E_v) = \frac{j'_l(R\sqrt{E_v}) - j_l(R\sqrt{E_v}) \lambda_l^{\text{MT}}(E_{\text{MT}})}{n'_l(R\sqrt{E_v}) - n_l(R\sqrt{E_v}) \lambda_l^{\text{MT}}(E_{\text{MT}})}. \quad (4.111)$$

Выражение (4.111) может быть истолковано как фаза рассеяния на МТ-потенциале, определенная вне изоэнергетической поверхности:

$$\text{tg } \eta_l^{\text{B3}}(E_v) \equiv \text{tg } \eta_l^{\text{MT}}(E_v, E_{\text{MT}}). \quad (4.112)$$

Таким образом, приближение АС автоматически приводит к теории рассеяния «вне изоэнергетической поверхности» для МТ-потенциалов.

Теперь мы уже можем, построив математический аппарат, исследовать его физический смысл.

В определение МТ-потенциала величина V_0 явно не входит. Из § 9 следует, что она имеет смысл средней кинетической энергии электронов внутри ячейки Вигнера — Зейтца, так как предназначена для «удержания» электронов в ней. Это значит, что V_0 есть тот самый средний потенциал эффективной среды, который появлялся при оптимизации псевдопотенциалов (§ 10).

Легко получить обобщение псевдопотенциала Ллойда на случай рассеяния «вне изоэнергетической поверхности», или, что то же самое, — с учетом влияния эффективной среды на свойства рассеивателя. Из формулы (4.101), аналогично (2.103) — (2.105), получаем (4.63):

$$T_l^{\text{ККРЗ}}(E_{\text{МТ}}, E_{\text{v}}) = (\lambda_l^{\text{МТ}}(E_{\text{МТ}}) - \mathcal{J}_l(E_{\text{v}}))_{R_a} = \tilde{T}_l(E_{\text{МТ}}, E_{\text{v}}). \quad (4.113)$$

Формфактор этого псевдопотенциала вычисляется так же, как и раньше:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^{\text{ККРЗ}}(E_{\text{МТ}}, E_{\text{v}}) | \mathbf{k} \rangle = \sum_L \tilde{T}_l(E_{\text{МТ}}, E_{\text{v}}) S_L(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}, R_a). \quad (4.114)$$

Это и есть обобщение ККРЗ-формфактора, о котором мы говорили в § 13.

Рассмотрим влияние выбора свойств эффективной среды на этот обобщенный ККРЗ псевдопотенциал.

Простейшим приближением является отказ от оптимизации и пренебрежение эффективной средой вообще; при построении данного МТ-потенциала мы пренебрегаем влиянием на него всех остальных МТ-потенциалов в кристаллической решетке. Можно сказать, что в этом случае мы не заботимся о сохранении электронейтральности ячейки Вигнера — Зейтца.

Итак, предположим, что потенциал погружен в свободный электронный газ. В результате мы должны получить $\mathcal{F} = Z$, т. е. такое пренебрежение эффективной средой на самом деле в терминологии § 10 эквивалентно оптимизации потенциала — мы получаем потенциал линейного экранирования (ПЛЭ). Поскольку по предположению $V_0 = 0$, то из (4.104) следует $E_{\text{v}} = E_{\text{МТ}}$, и мы приходим к обычному ККРЗ-формфактору.

Более изящным приближением является выбор V_0 как среднего значения кинетической энергии электронов. Тогда зависимость \mathcal{J}_l от энергии в ККРЗ-формфакторе становится заметно слабее.

Конечно, самым «экстравагантным» (но строго доказываемым в § 16) приближением является конструирование эффективной

среды, зависящей от энергии:

$$V_0 = E_{MT}. \quad (4.115)$$

Тогда из (4.104) и (4.115) мы получаем, что энергия «падающих» электронов равна нулю: $E_v = 0$. В этом случае энергетическая зависимость ККРЗ-формфактора определяется только функцией λ_i :

$$T_i^{KKP3}(E, 0) = \left(\lambda_i^{MT}(E) - \frac{l}{R} \right)_{R_a}. \quad (4.116)$$

Важно отметить, что псевдопотенциал (4.113), как и всякий псевдопотенциал, действует на газ свободных электронов, рассеивающихся на нем. Энергия рассеивающегося электрона в модели АС равна энергии в области III (см. рис. 1.14), т. е. E_v . Следовательно, уравнение Шредингера с псевдопотенциалом (4.113) имеет вид

$$(-\nabla^2 + W^{KKP3}(E_{MT}, E_v) - E_v) \Psi(E_{MT}) = 0,$$

а разложение (1.30) теории возмущений переписется в виде

$$E_v = k^2 + \langle \mathbf{k} | W^{KKP3}(E_{MT}, E_v) | \mathbf{k} \rangle - \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{|\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^{KKP3}(E_{MT}, E_v) | \mathbf{k} \rangle|^2}{(\mathbf{k} + \mathbf{q})^2 - E_v}. \quad (4.117)$$

Законы дисперсии определяются, тем не менее, зависимостью $E_{MT}(\mathbf{k})$, т. е. надо решать (4.117) относительно E_{MT} , а не E_v . Это мы докажем строго в § 16.

Заметим, что в приближении АС несепарабельный член в ППВ-формфакторе (4.58), (4.62) должен исчезнуть. Действительно,

$$\begin{aligned} \frac{4\pi}{\Omega_0} R_a^2 \frac{j_1(qR_a)}{q} &= \\ &= \frac{1}{\Omega_0} \int_{\text{По сфере Вигнера-Зейтца}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d^3r = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\text{По ячейке Вигнера-Зейтца}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d^3r = \delta_{\mathbf{q},0}. \end{aligned}$$

(Во втором равенстве мы использовали то, что в модели АС сфера Вигнера — Зейтца совпадает с ячейкой Вигнера — Зейтца, а в третьем равенстве — то, что в бесконечном кристалле плоские волны нормированы на ячейку Вигнера — Зейтца). Следовательно, в ППВ-формфакторе остается только сепарабельное слагаемое, соответствующее рассеянию «вне изоэнергетической поверхности».

Вернемся к ККРЗ-формфактору (4.114). Выбирая параметр V_0 в виде

$$V_0 = E_{MT} - k^2, \quad (4.118)$$

мы получаем из (4.104)

$$E_{\nu} = k^2, \quad (4.119)$$

и с таким выбором эффективной среды ККРЗ-формфактор переходит в ППВ-формфактор, что видно из (4.113), (4.114), (4.62).

Различный выбор V_0 приводит к различным значениям фриделевских сумм, т. е. к разным оптимизациям ККРЗ-формфактора.

4. Экспериментальные данные. Предположим, что требуется решить обратную задачу: определять параметры псевдопотенциала, подгоняя их под какой-либо эксперимент. В этом случае, задавая не V_0 , а конкретное значение $E_F^{\text{кр}}$ (при восстановлении формы поверхности Ферми), мы тем самым задаем и характеристики эффективной среды, т. е. автоматически, хоть и не отдавая себе в этом отчета, накладываем определенные требования на псевдопотенциал. В результате (как мы уже говорили в § 13.7) для ФС-формфакторов для каждого заданного значения $E_F^{\text{кр}}$ существует свой набор параметров [279—282, 345—352]. Этими параметрами могут быть фазовые сдвиги η_l или логарифмические производные λ_l . Зависимость параметров $\eta_l(E_F^{\text{кр}})$ иллюстрируется на рис. 1.26, где представлена зависимость фриделевской суммы от $E_F^{\text{кр}}$. Видно, что имеется неплохое согласие между теорией и экспериментом.

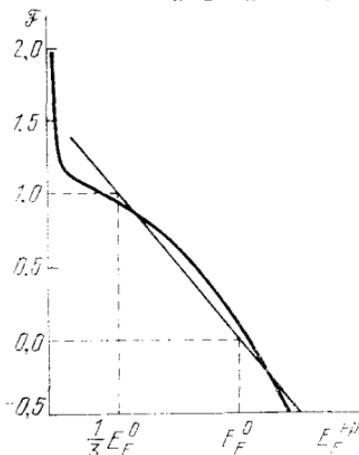


Рис. 1.26. Фриделевская сумма в зависимости от предположенного значения энергии Ферми кристалла. Жирная кривая — эксперимент по восстановлению поверхности Ферми для Cu методом ППВ [349], тонкая — теоретическая зависимость, полученная в первом порядке теории возмущений (3.101).

Фриделевская сумма \mathcal{F} связана с длинноволновым пределом формфактора приближенным выражением (4.91). Сравнивая (3.101) и (4.91), получаем, что с увеличением $E_F^{\text{кр}}$ должно возрастет числовое значение длинноволнового предела формфактора. Таким образом, мы получаем возможность оценить надежность сделанных приближений, рассчитывая зависимость $\langle \mathbf{k} | W^{\text{ККРЗ}} | \mathbf{k} \rangle$ от $E_F^{\text{кр}}$ и сравнивая результат с нашим предсказанием. На рис. 1.27 приведены ППВ-формфакторы Li и Cu, полученные [282, 345, 346] при подгонке под эксперимент. Кривые проведены для различных наборов параметров, соответствующих различным предположенным энергиям Ферми кристалла $E_F^{\text{кр}}$. Большие значения $E_F^{\text{кр}}$ соответствуют малым значениям фриделевской суммы, т. е. малому числу экранирующих электронов по

сравнению с «заданной» глубиной псевдопотенциала. Видно, что с ростом $E_F^{\text{КРП}}$ ФС-формфактор в конце концов приобретает изгиб вниз: иначе кривая «просто не сможет» пройти через

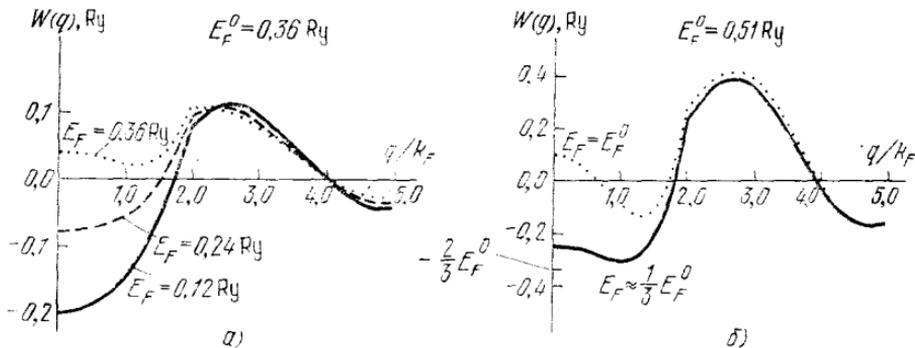


Рис. 1.27. ППВ-формфакторы для Li (а) и Cu (б), полученные при восстановлении формы поверхности Ферми [282, 345, 346].

экспериментально определенные точки. Зависимость ФС-формфактора от $E_F^{\text{КРП}}$ в точке $q = 0$ намного сильнее, чем в других точках. В случае ФС-формфакторов увеличение $E_F^{\text{КРП}}$ означает по (3.101) уменьшение \mathcal{F} , т. е. уменьшение числа экранирующих электронов при фиксированных (экспериментальных) значениях $W(g_n)$. Иными словами, если экранирование становится как бы недостаточным, то ФС-формфактор приобретает изгиб вниз. Можно ожидать, что если плотность экранирующих электронов недостаточна, чтобы обеспечить электронейтральность ячейки Вигнера — Зейтца, то формфактор и модельного псевдопотенциала приобретет характерный изгиб вниз.

Заметим, что если бы мы исследовали зависимость ППВ- или ККРЗ-формфакторов от свойств эффективной среды при расчете из первых принципов, то следовало бы смещать не $E^{\text{КРП}}$, а сам МТ-потенциал, как целое. Действительно, увеличение $E_F^{\text{КРП}}$ от $1/3 E_F^0$ до E_F^0 означает уменьшение среднего значения потенциала, т. е. поднятие вверх по отношению к МТ-плато. Обращаясь к формулам (3.94), (3.101), мы видим, что такое поднятие эквивалентно изменению МТ-сдвига. В первом приближении поднять МТ-потенциал на величину ΔV означает взять $\lambda_i(E)$ не при энергии E , а при $E - \Delta V$. Поскольку $d\lambda_i/dE < 0$, то это приведет к увеличению значения λ_i . Следовательно, в эксперименте зависимость $\lambda_i(E_F^{\text{КРП}})$ — возрастающая потому, что в расчете зависимость $\lambda_i(E)$ является убывающей.

Наши расчеты на ЭВМ подтверждают эту зависимость ФС-формфактора от величины МТ-сдвига.

Глава 5

СЕКУЛЯРНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ И ПСЕВДИЗМ

§ 15. Метод функции Грина (метод ККРЗ)

1. Секулярное уравнение метода ККРЗ. В § 3 мы ввели псевдопотенциал теории рассеяния, который имитирует настоящий потенциал при построении формфакторов. Этот псевдопотенциал пригоден и для расчета зонной структуры.

Действительно, волновая функция электрона в кристалле, подчиняющаяся блоховскому граничному условию (1.2), может быть представлена в виде разложения по плоским волнам (1.18):

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \sum_n B_n e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{g}_n)\mathbf{r}}. \quad (5.1)$$

Используя общий метод построения секулярных уравнений (см. Введение, п. 5) и псевдопотенциал Ллойда (2.105) в качестве возмущающего потенциала, мы приходим к системе однородных уравнений для определения коэффициентов B_n в (5.1), используя (4.55) — (4.57):

$$\sum_{n'} \left[(\varepsilon_n - E) \delta_{nn'} + \sum_L T_L^{\text{ККРЗ}} S_L(\mathbf{k} + \mathbf{g}_n, \mathbf{k} + \mathbf{g}_{n'}) \right] B_{n'} = 0. \quad (5.2)$$

Условием существования нетривиальных решений (5.2) служит обращение детерминанта этой системы в нуль:

$$f(E, \mathbf{k}) \equiv \det \left| (\varepsilon_n - E) \delta_{nn'} + \sum_L T_L(E) S_L(\mathbf{k} + \mathbf{g}_n, \mathbf{k} + \mathbf{g}_{n'}) \right| = 0. \quad (5.3)$$

Выражение (5.3) справедливо для любого волнового вектора \mathbf{k} ; обычно для каждого \mathbf{k} при низких энергиях ($\sim 1\text{Ry}$) существует несколько значений E_i , удовлетворяющих (5.3) (ненулевые B_n существуют только для этих E_i). Совокупность E_i для данного \mathbf{k} называется энергетической структурой в данной точке \mathbf{k} -пространства, а зависимость $E_i(\mathbf{k})$ называется i -м законом дисперсии

(i -й зоной). Совокупность законов дисперсии представляет собой зонную структуру кристалла. Уравнения типа (5.3), появляющиеся как условие разрешимости однородной системы, называются секулярными уравнениями (СУ).

Уравнение (5.2) впервые получено Займаном [56] на основе теории многократного рассеяния электрона на МТ-потенциалах, формирующих кристаллическую решетку. Оно может быть получено [56] преобразованием секулярного уравнения метода расчета зонной структуры, предложенного Коррингой [359] и Коном и Ростокером [360] на основе метода функции Грина (см. ниже). Поэтому секулярное уравнение (5.3) часто называют СУ Корринги — Кона — Ростокера — Займана (ККРЗ).

Подчеркнем простоту нашего построения СУ ККРЗ: мы рассмотрели рассеяние на изолированном МТ-потенциале, выбрали соответствующий псевдопотенциал, а затем разложили искомую волновую функцию по базису, учитывающему периодичность кристалла, и пришли к системе уравнений (5.2) для определения коэффициентов разложения.

Рассмотрим свойства СУ ККРЗ. Прежде всего заметим, что оно удовлетворяет критерию пустой решетки: при исчезающе мелких потенциалах $\lambda_i(E) = \mathcal{J}_i(E)$, т. е. $T_i^{\text{ККРЗ}} \equiv 0$, и (5.6) сводится к СУ (1.27):

$$\det |(e_n - E) \delta_{nn'}| = 0. \quad (5.4)$$

Очевидно, решения (5.4) есть законы дисперсии пустой решетки.

Матричные элементы СУ ККРЗ зависят от энергии. Поэтому для определения E_i мы не можем использовать аппарат решения задач на собственные значения матриц (матрица в данном случае зависит от искоемых собственных значений). Уравнение (5.3) решается следующим образом.

Для последовательных значений энергии в некотором интервале энергий вычисляется детерминант в (5.3), строится зависимость значений детерминанта от энергии, по которой отыскиваются точки пересечения этой функции с осью энергий. Значения корней E_i детерминанта в (5.3), рассматриваемого как функция энергии, являются искомыми энергетическими уровнями.

Для переходных металлов расчет должен проводиться до энергий, заведомо превышающих уровень Ферми, поскольку величина энергии Ферми определяется только по полученной в результате расчета зонной структуры плотности состояний. Однако при таких энергиях метод ККРЗ оказывается плохо пригодным. Дело в том, что в матричные элементы ККРЗ входит $\mathcal{J}_i(E) \sim j_i^{-1}(\kappa R)$, т. е. псевдопотенциал ККРЗ сингулярен при энергиях, удовлетворяющих условию

$$j_l(R \sqrt{E_l^f}) = 0. \quad (5.5)$$

Эти резонансы называются «ложными полюсами», так как не имеют физического смысла, хотя и существуют вполне реально в энергетической зависимости псевдопотенциала. Ближайшим к энергии Ферми ложным полюсом будет полюс для $l=0$ (самый низкий из всех полюсов), т. е. $E_0^f = (\pi/R)^2$, где R — МТ-радиус. Для ГЦК решетки отношение $E_0^f/E_F^0 = 8\pi^2(12\pi^2Z)^{-2/3}$ означает, что ложный полюс действительно заметен вблизи от энергии Ферми, особенно для металлов с большой валентностью Z . Сингулярность в матричных элементах ККРЗ означает, что они не малы даже при больших векторах обратной решетки, т. е. в «секулярном» детерминанте в (5.3) нельзя пренебрегать большими векторами \mathbf{g}_n ; размерность СУ становится слишком велика для конкретных вычислений.

В этом случае говорят, что сингулярность матричных элементов СУ нарушает сходимость по векторам обратной решетки. Более того, сингулярность, обусловленная (5.5), приводит к резонансу с отрицательной шириной резонанса, что означает (см. § 11.3) нефизичное (или не понимаемое пока теоретиками) стягивание зонных решений к энергии этого резонанса с возможным появлением комплексных значений $E_i(\mathbf{k})$, означающих конечное время жизни электрона в данном состоянии. Такие состояния означают, что электрон покидает кристалл подобно тому, как для квазисвязанного состояния одиночного МТ-рассеивателя он покидал этот рассеиватель (§§ 2, 3). Но поскольку мы предположили, что кристалл бесконечен, то это невозможно: электрону просто «некуда деваться». Поэтому мы и считаем, что эти полюсы — ложные.

Ложные полюсы возникают только в методе ККРЗ, но не в методах ОИВ или ППВ. Более того, они (при достаточно больших размерностях секулярных матриц) не проявляются в зонных решениях, и зонные структуры, рассчитанные методами ППВ и ККРЗ, практически не отличаются друг от друга [337, 338]. То же самое относится и к методу ККР (см. ниже) — эти методы расчета зонной структуры дают количественно близкие результаты¹⁾. Таким образом, ложные полюсы влияют на процедуру, но не на результат расчета.

2. Секулярное уравнение метода ККР. Трудности метода ККРЗ могут быть обойдены переходом к СУ метода ККР. Такой переход впервые осуществлен Займаном [56], выполнившим унитарное преобразование. Мы прибегнем к похожему, но более простому неунитарному преобразованию.

Подставим явное выражение для S_L (4.57) в (5.2) и проведем суммирование по n' . Для краткости зависимость функций h_L от

¹⁾ Для одинаковых потенциалов; см., например, [361].

$\mathbf{k} + \mathbf{g}_n$ будем обозначать одной буквой n :

$$(\varepsilon_n - E) B_n + \sum_L R^2 T_l h_L(n) \sum_{n'} h_L(n') B_{n'} = 0. \quad (5.6)$$

Введем новые коэффициенты C_L , записывая выражение для них в следующем виде:

$$-\frac{1}{R^2 T_l} C_L + \sum_n h_L(n) B_n = 0. \quad (5.7)$$

Тогда из (5.6) и (5.7):

$$(\varepsilon_n - E) B_n + \sum_L h_L(n) C_L = 0. \quad (5.8)$$

Выразим B_n через C_L с помощью (5.8) и подставим в (5.7):

$$\sum_{L'} \left[-\frac{\delta_{LL'}}{R^2 T_l(E)} - \sum_n \frac{h_L(n) h_{L'}(n)}{\varepsilon_n - E} \right] C_{L'} = 0.$$

Мы пришли к системе линейных однородных уравнений относительно коэффициентов C_L . Чтобы эта система имела ненулевое решение, ее определитель должен равняться нулю. Вводя

$$G_{LL'}(\mathbf{k}, E) = \sum_n \frac{h_L(n) h_{L'}(n)}{\varepsilon_n - E}, \quad (5.9)$$

получаем секулярное уравнение:

$$\det \left| G_{LL'}(\mathbf{k}, E) - \frac{\delta_{LL'}}{R^2 (\lambda_l(E) - \mathcal{J}_l(E))} \right| = 0. \quad (5.10)$$

Это и есть секулярное уравнение метода ККР (вернее, перейдет в него после несложных алгебраических преобразований).

Предварительно рассмотрим матрицу $G_{LL'}$. Очевидно, $G_{LL'}(\mathbf{k}, E)$ получена из некоторой функции $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{LL'} G_{LL'}(\mathbf{k}, E) Y_L(\mathbf{r}) Y_{L'}(\mathbf{r}'). \quad (5.11)$$

Подставляя (5.9) в (5.11), получаем

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{\Omega_0} \sum_n \frac{e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{g}_n)\mathbf{r}} e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{g}_n)\mathbf{r}'}}{\varepsilon_n - E}. \quad (5.12)$$

Поскольку ε_n — «собственные числа» в модели пустой решетки, а $\Omega_0^{-1/2} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{g}_n)\mathbf{r}]$ — собственные волновые функции этой модели, то в силу определения (2.9) функция $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ (5.12) есть функция Грина пустой решетки. Из-за того, что в СУ метода ККР входит функция Грина, метод ККР часто называют методом функции Грина.

3. Структурные константы. Функция Грина (5.12) может быть записана в несколько иной форме. Для перехода к новому представлению проведем следующие преобразования. Запишем выражение (5.12) в виде

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv -\frac{1}{\Omega_0} \sum_n \int \delta(\mathbf{k} + \mathbf{g}_n - \mathbf{q}) \frac{e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}{q^2 - E} d^3q,$$

где интегрирование ведется по всему обратному пространству. Можно переписать δ -функцию в виде интеграла:

$$\delta(\mathbf{k} + \mathbf{g}_n - \mathbf{q}) \equiv \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{g}_n - \mathbf{q})\mathbf{r}_1} d^3r_1,$$

где интегрирование ведется по всему пространству кристалла. Тогда

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{(2\pi)^3 \Omega_0} \int \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\mathbf{r}_1} \left[\sum_n e^{i\mathbf{g}_n \mathbf{r}_1} \right] \frac{e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}{q^2 - E} d^3q d^3r_1.$$

Сумма по n равна нулю, когда \mathbf{r}_1 — произвольный вектор, и равна ∞ каждый раз, когда $\mathbf{r}_1 = \mathbf{t}_v$ (ср. со структурным фактором (1.22)). Учитывая нормировку плоских волн, имеем

$$\frac{1}{\Omega_0} \sum_n e^{i\mathbf{g}_n \mathbf{r}_1} = \sum_v \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{t}_v).$$

В результате получаем

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{(2\pi)^3} \sum_v e^{i\mathbf{k}\mathbf{t}_v} \int \frac{e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}'-\mathbf{t}_v)}}{q^2 - E} d^3q. \quad (5.13)$$

С подобным интегралом мы уже сталкивались при построении функции Грина свободных электронов в (2.11):

$$-\frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}}}{q^2 - E} d^3q = G_0(|\mathbf{x}|) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{i\sqrt{E}\mathbf{x}}}{|\mathbf{x}|}, \quad (5.14)$$

где G_0 — функция Грина свободного электрона. Подставляя (5.14) в (5.13), получаем

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_v G_0(|\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{t}_v|) e^{i\mathbf{k}\mathbf{t}_v}. \quad (5.15)$$

Таким образом, функция Грина электрона в пустой решетке $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ есть блоховская комбинация функций Грина свободного электрона, центрированных на различных узлах кристаллической решетки, аналогичная той комбинации атомных орбиталей, что возникала в методе ЛКАО (1.15). Функция Грина пустой решетки периодична по кристаллу точно так же, как любая функция, удовлетворяющая блоховскому граничному условию (1.2).

Используя разложение (2.36), можно представить матричные элементы $G_{LL'}$ в виде

$$G_{LL'}(|\mathbf{r}|, |\mathbf{r}'|, E, \mathbf{k}) = A_{LL'}(E, \mathbf{k}) j_l(r_{<}) j_{l'}(r_{>}) + \chi \delta_{LL'} j_l(r_{<}) n_l(r_{>}), \quad (5.16)$$

где $A_{LL'}$ определяется с помощью именно этого тождества:

$$A_{LL'} = \frac{1}{j_l(\chi r_{<})} G_{LL'} \frac{1}{j_{l'}(\chi r_{>})} - \chi \delta_{LL'} \frac{n_l(\chi r_{>})}{j_l(\chi r_{>})}. \quad (5.17)$$

Таким образом, для $A_{LL'}$ существуют две формы записи. Из (5.9) и (5.17) следует первый вариант:

$$A_{LL'} = - \frac{1}{j_l' l'} \sum_n \frac{h_L(n) h_{L'}(n)}{\varepsilon_n - E} - \chi \delta_{LL'} \frac{n_l}{j_l}. \quad (5.18)$$

Из (5.15), (5.14) и (2.34) — (2.36) получаем второй вариант:

$$A_{LL'} = 4\pi \sum_{L''} C_{LL'}^{L''} D_{L''}(E, \mathbf{k}), \quad (5.19)$$

где $C_{LL'}^{L''}$ — коэффициенты Гаунта (2.21), и

$$D_L(E, \mathbf{k}) = \chi \sum_{\nu \neq 0} e^{i\mathbf{k}t_\nu} [n_l(\chi t_\nu) - i j_l(\chi t_\nu)] Y_L(t_\nu) - \frac{i\chi \delta_{L,0}}{\sqrt{4\pi}}. \quad (5.20)$$

Для D_L можно получить более сложные, но более быстро сходящиеся разложения, чем (5.20). Это сделано в работах [360, 362—364]; изложение [360, 362] на русском языке см. в [336].

4. Исследование секулярного уравнения ККР. Подставляя выражение (5.16) в (5.10) и проведя очевидные преобразования (используя тождество (2.106)), получаем именно тот вид СУ ККР, который принят в литературе:

$$\det |A_{LL'}(E, \mathbf{k}) + \sqrt{E} \delta_{LL'} \operatorname{ctg} \eta_l(E)| = 0. \quad (5.21)$$

Мы видим, что в СУ ККР появился фазовый сдвиг рассеяния η_l на МТ-потенциале. (Разбиение (5.16) функции Грина, в результате которого возникли $A_{LL'}$, связано с некоторыми тонкостями аппарата гриновских функций, касающимися возможных сингулярностей функции Грина при $r=r'$.) Можно показать, что коэффициенты $A_{LL'}$ не зависят от конкретного выбора r и r' . Это легко увидеть из выражения (5.20) для D_L , куда не входят явно значения r и r' . Итак, функция Грина (5.9) была разбита на регулярную и нерегулярную при $r=r'$ части, одна из которых есть $A_{LL'} j_l j_{l'}$ (причем вся зависимость от координаты сосредоточена в произведении $j_l j_{l'}$), а другая — $\chi j_l n_l$. Легко видеть, что регулярная часть имеет непрерывную при $r=r'$ производ-

ную, а нерегулярная (в силу линейной независимости $j_n(x)$ и $n_i(x)$) — разрывную. Нерегулярная часть функции Грина была объединена со вторым членом в матричном элементе СУ (5.10), и поскольку этот член не имеет особенностей при $r=r'$, то мы смогли перейти к пределу $r=r'=R$ как в первом, так и во втором членах матричных элементов секулярного уравнения. Поэтому в СУ (5.21) вместо r и r' появляется радиус действия потенциала R , и $\text{ctg } \eta_i$ вычисляется именно при $r=R$.

Чем же замечательно секулярное уравнение метода ККР?

Прежде всего, в СУ (5.21) разделены структурная и потенциальная части, наподобие того, как в методе псевдопотенциала матричные элементы факторизованы. Матричные элементы $A_{LL'}$ зависят от волнового вектора \mathbf{k} и от энергии E , а также от типа и параметра решетки a , но не от кристаллического потенциала; поэтому они называются структурными константами.

Рассмотрим зависимость структурных констант от параметра решетки. Для этого введем новые переменные и функции, не зависящие от конкретного параметра решетки a (будем помечать их значком тильда):

$$\tilde{\mathbf{k}} = \frac{a}{a_0} \mathbf{k}; \quad \tilde{\mathbf{g}}_n = \frac{a}{a_0} \mathbf{g}_n; \quad \tilde{\varepsilon}_n = \left(\frac{a}{a_0}\right)^2 \varepsilon_n; \quad \tilde{E} = \left(\frac{a}{a_0}\right)^2 E, \quad (5.22)$$

где a_0 — боровский радиус (или любой фиксированный радиус).

Подставим (5.22) в (2.33). Поскольку R — это МТ-радиус (или атомный радиус), то $R \sim a$. Следовательно, $|\mathbf{k} + \mathbf{g}_n|R$ не зависит от a . Учитывая, что в $h_L(n)$ входит Ω_0 , получаем

$$\tilde{h}_n(n) = (a/a_0)^{3/2} h_L(n). \quad (5.23)$$

Подставляя (5.22), (5.23) в (5.21), получаем

$$A_{LL'} = (a_0/a) \tilde{A}_{LL'}, \quad (5.24)$$

$$\det \left| \tilde{A}_{LL'}(\tilde{E}, \tilde{\mathbf{k}}) + \sqrt{\tilde{E}} \delta_{LL'} \text{ctg } \eta_i(E) \right| = 0, \quad (5.25)$$

где $\tilde{A}_{LL'}$ не зависит от конкретного параметра кристаллической решетки. Если известно значение структурных констант для какого-то данного вещества, то для другого вещества с той же симметрией решетки, но с другим параметром решетки, пересчет структурных констант производится элементарно.

На практике рассчитывают не структурные константы $\tilde{A}_{LL'}$, а коэффициенты \tilde{D}_L в (5.19), так как их число меньше, чем число $\tilde{A}_{LL'}$. Значительные неудобства вызывают зависимость структурных констант от энергии: их приходится табулировать с довольно мелким шагом по энергии. Таким образом, хотя и существуют таблицы структурных констант метода ККР [365, 366], но они приведены только для ограниченного числа волновых векторов

в зоне Бриллюэна: для точек на направлениях высокой симметрии.

Сходимость СУ ККР (5.21) по l исключительно быстрая. Достаточно учесть первые несколько орбитальных чисел, чтобы добиться стабилизации решений. На практике ограничиваются $l_{\max} = 2$, т. е. учитывают только s -, p - и d -компоненты в псевдопотенциале Ллойда. Это связано с выполнением неравенства (2.89). Благодаря такой быстрой сходимости максимальное число коэффициентов D_L не превышает 25-ти для каждой энергии в каждой точке \mathbf{k} -пространства. Такое число возникает из-за того, что коэффициенты Гаунта $C_{LL''}^{L''}$ обращаются в нуль при $l'' > l + l'$, т. е. максимальное орбитальное число l''_{\max} в (5.19) равно 4 (если $l_{\max} = l'_{\max} = 2$), а полное число членов в (5.19) составляет $(l''_{\max} + 1)^2$. Коэффициенты Гаунта имеют и другие свойства, еще более уменьшающие необходимое число коэффициентов D_L .

Определение законов дисперсии в методе ККР проводится аналогично тому, как это делается в методе ККРЗ: требуется вычислять значения детерминанта в некотором диапазоне энергий и проводить поиск нулей этой функции. Энергетическая зависимость структурных констант затрудняет этот процесс, так как мы сталкиваемся с функцией, высоко нелинейной по энергии; она имеет сингулярности, когда $E = \epsilon_n$. Однако мы видели в § 11.3, что зонные решения «оттесняются» от законов дисперсии пустой решетки. Поэтому при поиске решений на ЭВМ можно предусмотреть обход таких сингулярностей.

5. Особенности энергетической зонной структуры. Вид СУ ККР (5.21) позволяет сделать некоторые заключения о характере строения энергетических зон. Для этого вспомним, что для переходных металлов тангенс фазового сдвига имеет резонанс по энергии (см. (2.80)). Запишем это в простейшей форме, пренебрегая нерезонансным рассеянием с фазой η_l^0 :

$$\operatorname{tg} \eta_{l=2} = \frac{\Gamma(E_d)}{E_d - E} \equiv \frac{\tilde{\Gamma}}{\tilde{E}_d - \tilde{E}},$$

где E_d и Γ — энергия и ширина квазисвязанного состояния. Для d -зоны мы имеем секулярное уравнение размерности 5×5 (мы пренебрегаем на некоторое время гибридизацией d -зоны с s - и p -зоной):

$$\det \left| (E_d - E) \delta_{mm'} + \sum_{\nu \neq 0} I_{m\nu} (t_\nu) e^{i\mathbf{k}t_\nu} \right| = 0, \quad (5.26)$$

где использовано (5.19) и введено обозначение

$$I_{m\nu} (t_\nu) = \Gamma \sum_{L''} C_{2m, 2m'}^{L''} (n_{l''}(\mathbf{k}t_\nu) - ij_{l''}(\mathbf{k}t_\nu)) Y_{L''} (t_\nu). \quad (5.27)$$

Видно, что СУ ККР (5.26) имеет типичный вид СУ в модели ЛКАО; E_d играет роль исходного атомного уровня, расщепляющегося в узкую зону, а $I_{mm'}$ отвечает двухцентровому интегралу перекрывания, ответственному за ширину этой зоны. Интересно, что анализ орбитальной симметрии $I_{mm'}$ показывает [367, 370], что $I_{mm'}$ есть сумма типичных для метода ЛКАО вкладов, так называемых интегралов типа $dd\sigma$, $dd\pi$, ddd [371, 19].

Ширина резонансного уровня Γ определяет величину «интеграла перекрывания» $I_{mm'}$, и тем самым — ширину d -зоны. Чем Γ больше, тем d -зона шире. Так как $\Gamma(E) \sim E^{1+1/2}$, то с учетом (5.22)

$$\Gamma(E_d) \sim E_d^{5/2} \sim a^{-5}. \quad (5.28)$$

Поскольку энергетическое положение квазисвязанного состояния обусловлено положением аналогичного связанного уровня в атоме, Γ изменяется при переходе от одного металла к другому вдоль периода таблицы Менделеева подобно тому, как меняется атомный уровень. Изменение последнего было проиллюстрировано на рис. 1.11. Таким образом, мы можем сделать вывод, что d -зоны вдоль периода понижаются и сужаются. Исключения представляют металлы середины периода, имеющие атомную конфигурацию d^5s^1 , приводящую к подъему уровня вверх и, соответственно, к расширению d -зоны. Это проиллюстрировано на рис. 1.28.

Вид СУ ККР (5.25) означает, что в первом приближении зонные структуры металлов с одинаковой кристаллической решеткой подобны, а отличия в них могут быть отнесены за счет различных межатомных расстояний. В следующем приближении уже надо учитывать разницу в кристаллическом потенциале. Рис. 1.28 иллюстрирует и этот вывод.

Вид СУ (5.25) позволяет сделать заключения о зависимости зонной структуры от давления при однородном сжатии кристалла. Действительно, по (5.22) положения всех энергетических уровней ($E \sim Ea^{-2}$) изменяются пропорционально a^{-2} . В первом приближении ширина d -зоны при всестороннем сжатии растет обратно пропорционально квадрату параметра решетки, а в следующем приближении, по (5.28), — обратно пропорционально пятой степени. Численный эксперимент [372] подтверждает зависимость a^{-5} , впервые отмеченную из других соображений в [294]. Ясно также, что все уровни кристалла будут при сжатии повышаться, что приведет к повышению полной энергии, а это «невыгодно». Следовательно, с ростом давления будет возрастать вероятность фазового перехода в другую кристаллическую модификацию, в которой энергетические уровни будут расположены так, чтобы полная энергия была меньше.

Таким образом, мы видим, что исследование одного только математического аппарата зонной теории позволяет сделать вы-

воды о физических аспектах теории кристаллов. С подобным фактом мы уже сталкивались в § 3 при обсуждении псевдизма в таблице Менделеева. Метод ККР является естественным обобщением метода псевдопотенциалов теории рассеяния на случай бесконечного числа таких рассеивателей.

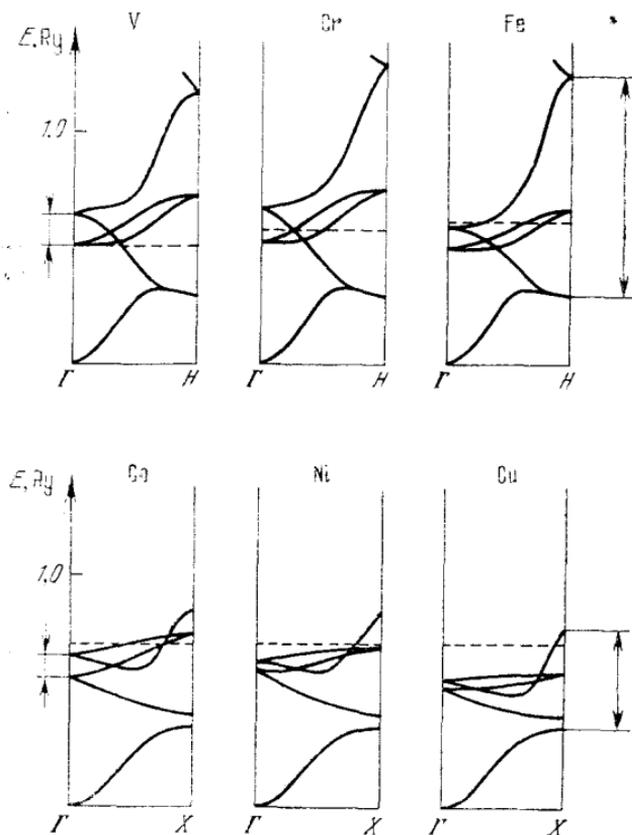


Рис. 1.28. Зонная структура ОЦК (верхняя серия) и ГЦК переходных металлов.

Поэтому представляет интерес построить СУ ККР точно тем же способом, каким в случае изолированного рассеивателя мы получали выражение для сдвигов фаз: с помощью интегрального уравнения (2.4).

6. Формализм функции Грина. Волновая функция электрона в кристалле может быть, как и в случае изолированного потенциала, представлена в виде суперпозиции решений радиального уравнения Шредингера \mathcal{R} . Существование других, тождественных данному, рассеивателей должно быть учтено наложением на

волновую функцию соответствующих граничных условий. Интегральное представление уравнения Шредингера (2.4) с помощью функции Грина тем и удобно, что позволяет вводить граничные условия непосредственно в уравнение, если функция Грина вычислена с учетом соответствующих граничных условий.

Излагаемый ниже простой аппарат метода функции Грина может быть применен к любой бесконечной системе рассеивателей; мы будем использовать выражение (5.16), которое справедливо как в случае упорядоченного, так и в случае неупорядоченного кристалла, но нигде не будем использовать требование периодичности решетки. Подчеркнем еще раз, что единственное модельное представление этого параграфа — ограниченность радиуса действия потенциала. Весь формализм ККР — просто развитие аппарата теории рассеяния, изложенного нами в § 1.

В бесконечном кристалле нет падающей волны. Действительно, кристалл заполняет все пространство; свободному ранее электрону, влетающему откуда-то в кристалл, просто «неоткуда взяться». Это — очень важное замечание; оно означает, что в уравнении (2.4) не должно быть решения однородного уравнения ϕ , поскольку его отсутствия требуют граничные условия.

Итак, имеем для Ψ интегральное уравнение:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) V(\mathbf{r}_1) \Psi(\mathbf{r}_1) d^3r_1, \quad (5.29)$$

где V — одноузельный потенциал, а G — функция Грина «пустого кристалла»: $G = \sum_{\mathbf{v}} G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1 - \mathbf{t}_{\mathbf{v}})$.

С другой стороны, как мы говорили, Ψ равна суперпозиции решений радиального уравнения Шредингера (веса этой суперпозиции должны быть определены с помощью уравнения (5.29)):

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_L C_L \mathcal{R}_L(r) Y_L(\mathbf{r}). \quad (5.30)$$

Подставим (5.11), (5.30) в (5.29) и проведем интегрирование по углам:

$$C_L \mathcal{R}_L(r) = \sum_{L'} C_{L'} \int_0^R G_{LL'}(r, r_1) V(r_1) \mathcal{R}_{L'}(r_1) r_1^2 dr_1. \quad (5.31)$$

Будем считать, что r несколько больше R — радиуса действия потенциала. Тогда функциональный вид $G_{LL'}$, зависящий от $r_<$ и $r_>$, не меняется при интегрировании в (5.31) по r_1 (поскольку $r_1 \leq R \leq r$).

Рассмотрим интеграл в (5.31). С помощью радиального уравнения выразим $V \mathcal{R}_L$ через дифференциальный оператор, а затем

возьмем интеграл по частям:

$$C_L \mathcal{R}_l = \sum_{L'} \left\{ r_1^2 \left[G_{LL'} \frac{\partial}{\partial r_1} \mathcal{R}_{L'}(r_1) - \mathcal{R}_{L'}(r_1) \frac{\partial}{\partial r_1} G_{LL'} \right]_0^R + \int_0^R \mathcal{R}_{L'}(r_1) \left[\frac{1}{r_1^2} \frac{\partial}{\partial r_1} r_1^2 \frac{\partial}{\partial r_1} - \frac{l(l+1)}{r_1^2} + E \right] G_{LL'} r_1^2 dr_1 \right\} C_{L'}. \quad (5.32)$$

Подставляя определение (5.16) в (5.32), получаем, что интеграл равен $\delta_{LL'} \mathcal{R}_l(r=R)$, т. е. поскольку в пределе $r \rightarrow r_1 \rightarrow R$ $\mathcal{R}_l(r)$ гладко переходит в $\mathcal{R}_l(R)$, мы получаем систему линейных однородных уравнений относительно неизвестных C_L (при $r_1=0$ вронскиан в (5.32) равен нулю):

$$\sum_{L'} \left[G_{LL'}(r, r_1) \frac{\partial}{\partial r_1} \mathcal{R}_{L'}(r_1) - \mathcal{R}_{L'}(r_1) \frac{\partial}{\partial r_1} G_{LL'}(r, r_1) \right] C_{L'} = 0. \quad (5.33)$$

Подставим (5.16) в (5.33) и приведем подобные члены:

$$\sum_{L'} \{ A_{LL'} j_l(j_{L'} \mathcal{R}_{L'} - j_{L'}' \mathcal{R}_{L'}) + \sqrt{E} \delta_{LL'} j_l(n_{L'} \mathcal{R}_{L'} - n_{L'}' \mathcal{R}_{L'}) \} C_{L'} = 0.$$

Вводя новые коэффициенты a_L :

$$a_L = \left(j_l(\kappa R) \frac{\partial}{\partial r} \mathcal{R}_l(E, r) - \mathcal{R}_l(E, R) \frac{\partial}{\partial r} j_l(\kappa R) \right)_{r=R} C_L. \quad (5.34)$$

и вынося за знак суммы j_l , мы приходим к уже построенному ранее виду:

$$\sum_{L'} (A_{LL'}(E, \mathbf{k}) + \sqrt{E} \delta_{LL'} \text{ctg } \eta_l(E)) a_{L'} = 0. \quad (5.35)$$

Условием существования ненулевых коэффициентов a_L служит СУ ККР (5.21). Коэффициенты C_L , определенные по (5.34), (5.35), должны совпадать с коэффициентами C_L , определенными по (5.7), так как являются решениями одной и той же системы линейных однородных уравнений.

Таким образом, мы видим, что теория рассеяния позволяет переходить от представления «волновых векторов» (типа модели ПСЭ) к представлению «орбитальных чисел», характеризующих одноузельный потенциал (типа модели ЛКАО). Но если это так, то должна ли существовать модель, *противоположная* модели пустой решетки, модели ПСЭ?

7. Модель обособленной ячейки. В модели ЛКАО при бесконечном увеличении параметра кристаллической решетки возникал предельный случай — изолированные атомы. В методе ККР (функции Грина) мы наложили специфическое граничное условие — отсутствие приходящей волны, т. е. предельным случаем

в методе ККР не может являться изолированный рассеиватель, так же как в модели ПСЭ предельным случаем является не просто $|\mathbf{k}\rangle$, плоская волна с законом дисперсии \mathbf{k}^2 , а совокупность плоских волн $|\mathbf{k} + \mathbf{g}_n\rangle$ и законы дисперсии $(\mathbf{k} + \mathbf{g}_n)^2$.

Итак, рассмотрим СУ ККР и устремим параметр решетки a к бесконечности, не меняя радиуса действия потенциала R . Очевидно, что после перехода к пределу $a \rightarrow \infty$ мы придем к модели: бесконечное число бесконечно удаленных друг от друга ячеек Вигнера — Зейтца. Будем называть такую модель моделью обособленной ячейки. (Это — не модель изолированной ячейки, введенная в § 9, в которой граничные условия были условиями свободных электронов. Здесь сохранены блоховские граничные условия, т. е. условия Борна — Кармана.)

Каковы же законы дисперсии в модели обособленной ячейки?

Для ответа на этот вопрос рассмотрим СУ ККР (5.10). При неизменном R увеличение a означает, что $|\mathbf{k} + \mathbf{g}_n|R \sim a^{-1}$ и стремится к нулю, т. е. $j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{g}_n|R) \rightarrow \delta_{L,0}$ и по (2.33), (5.9):

$$G_{LL'} \xrightarrow{a \rightarrow \infty} \frac{(4\pi)^2}{\Omega_0} \sum_n \frac{\delta_{L,0} \delta_{L',0}}{E} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right)^2 \sim a^{-3} \xrightarrow{a \rightarrow \infty} 0. \quad (5.36)$$

Из (5.10) и (5.36) получаем СУ модели обособленной ячейки:

$$\det \left| \frac{\delta_{LL'}}{\lambda_l(E) - \mathcal{I}_l(E)} \right| = 0. \quad (5.37)$$

В модели обособленной ячейки, как и следовало ожидать, орбитальный момент является интегралом движения, в (5.37) входит $\delta_{LL'}$, т. е. так же, как и в изолированном атоме, не происходит гибридизации различных орбитальных чисел. Для каждого данного l существует бесконечное число решений, возникающих при выполнении условия

$$(\lambda_l(E) - \mathcal{I}_l(E))^{-1} = 0. \quad (5.38)$$

Уравнение (5.38) выполняется, когда энергия E равна энергии сингулярности λ_l или \mathcal{I}_l , т. е. решениями в модели обособленной ячейки служат два типа уровней:

$$E = \varepsilon_l, \quad E = E_l^f, \quad (5.39)$$

где E_l^f определяется условием (5.5), а ε_l — энергия сингулярности логарифмической производной λ_l , связанная по (2.83) с энергией уровня квазисвязанного состояния, E_l .

Можно сказать, что при растягивании кристалла энергетические зоны сужаются, и при $a \rightarrow \infty$ — «слипаются» в уровни ε_l , которые, как и решения $E(k)$, являются стационарными, т. е. характеризуются бесконечным временем жизни. При этом уровни ε_l являются решениями задачи о собственных уровнях обособлен-

ной ячейки, но с граничными условиями кристалла, а не атома, что позволяет им находиться как при $E_{\text{MT}} < 0$, так и при $E_{\text{MT}} > 0$. Подобно атомным уровням, эти состояния разделены запрещенными промежутками; их нельзя рассматривать как уровни, находящиеся в континууме «свободноэлектронных» уровней: все уровни континуума «слиплись» в уровни обособленной ячейки.

Подставляя в (5.37) параметризацию (4.80), получаем¹⁾ типичную задачу на собственные значения, подобную секулярному уравнению (5.4) модели пустой решетки:

$$\det |(\epsilon_l - E) \delta_{LL'}| = 0. \quad (5.40)$$

Мы приходим к выводу, что теория рассеяния описывает кристалл как модель, «промежуточную» между моделями пустой решетки и обособленной ячейки. В зависимости от того, какие «черты» более явственно проступают в зонной структуре кристалла, следует использовать для ее описания либо модель ПСЭ, либо модель ЛКАО.

8. Модельный гамильтониан для СУ ККР. Возникает закономерный вопрос — можно ли непосредственно убедиться во взаимном переходе этих моделей друг в друга? Оказывается, что это очень просто. Действительно, рассмотрим уравнения (5.8) и (5.7) как систему уравнений относительно неизвестных B_n и C_L . В матричном виде запишем:

$$\begin{pmatrix} (\epsilon_n - E) \delta_{nn'} & h_{L'n} \\ h_{Ln'} & -\frac{\delta_{LL'}}{R^2 T_l} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_n \\ \vdots \\ C_L \end{pmatrix} = 0. \quad (5.41)$$

С помощью (4.80) получаем СУ (справедливое при E вблизи ϵ_l):

$$\det \begin{pmatrix} (\epsilon_n - E) \delta_{nn'} & \sqrt{\gamma_l} h_{L'n} \\ \sqrt{\gamma_l} h_{Ln'} & (\epsilon_l - E) \delta_{LL'} \end{pmatrix} = 0. \quad (5.42)$$

Таким образом, имеются два диагональных блока. Один (левый верхний) отвечает модели пустой решетки, другой (правый нижний) — модели обособленной ячейки; остальные два блока описывают гибридизацию между ними.

При бесконечно узком резонансе в λ_l ширина резонанса γ_l равна нулю, гибридизационные элементы в (5.42) равны нулю, и тогда зонная структура кристалла представляет собой совокупность законов дисперсии пустой решетки и уровней обособленной ячейки (и уровней E_l^j). Конечная ширина резонанса означает,

¹⁾ Вблизи $E \approx \epsilon_l$ величиной \mathcal{I}_l по сравнению с λ_l можно пренебречь, и остается только сингулярный член: $\lambda_l - \mathcal{I}_l \sim (E - \epsilon_l)^{-1}$.

что эти две противоположные модели «взаимодействуют» между собой.

Из (5.42) получается популярная модель [56, 60, 10] зонной структуры переходного металла: широкая зона ($E = k^2$), характерная для модели ПСЭ, и узкий d -уровень ($E = \epsilon_{l=2}$), характерный для модели ЛКАО. Возникает детерминант размерности 2, получается уравнение, решение которого схематически показано на рис. 1.23.

Конечно, на самом деле даже в такой простой модели надо учитывать, что d -уровень пятикратно вырожден. Тогда размерность детерминанта равна шести. Легко видеть, что в этом случае вид СУ будет отвечать следующей модели. Под влиянием возмущения, вносимого зоной свободных электронов (паличием континуума уровней), пятикратно вырожденный уровень ϵ_d расщепляется, а получающиеся уровни начинают взаимодействовать друг с другом через континуум, что приводит к появлению ЛКАО-зоны. Именно такой эффект мы видели в модели ЛКАО, где изменение граничных условий по сравнению с условиями в атоме (появление континуума) было эквивалентно возмущению, «размывавшему» уровень в зону.

Если резонанс в λ_l важен только для $l = 2$, а для других орбитальных чисел несуществен, то такие члены разумно не включать в блок ЛКАО-типа, а сохранить в блоке модели ПСЭ. Это приведет к появлению типичного псевдопотенциала модели ПСЭ, потеря диагональности в этом блоке, т. е. к гибридизации законов дисперсии пустой решетки, характерной для металлов с s - и p -зонами. Использование процедуры свертки по Левдину (см. Введение), уменьшающей бесконечную размерность детерминанта, вызванную разложением по плоским волнам, приведет к появлению поправок типа структурных констант метода ККР $A_{LL'}$ (ср. выражение для $G_{LL'}$ (5.9) с членом второго порядка в (1.31)). Представляя эти поправки в виде сумм по решетке, как в формуле (5.26), мы увидим, что в этом случае метод ККР описывает взаимодействие типичной узкой зоны модели ЛКАО с типичной широкой зоной модели ПСЭ, описываемой методом псевдопотенциала.

Подобная процедура впервые была предложена Хейне [294] и развита Хаббардом [69, 295, 296], Джекобсом [367, 373, 374] и Петтифором [368, 375—377]. Она позволяет заметно упростить СУ ККР, сводя нелинейное уравнение ККР к задаче на собственные значения. Подобную процедуру предлагал позднее Келлинг [378] для метода ППВ, сводя его к обобщенной задаче на собственные значения.

Использование параметризации (4.80), конечно, огрубляет получаемые решения, но описываемый метод вполне надежен [379—383] для качественных и полуколичественных исследова-

ний зонной структуры. В литературе подобную схему часто называют модельным гамильтонианом Хейне — Хаббарда. Существует много разновидностей этого метода. Можно сказать, что в методе модельного гамильтониана сингулярность фактора псевдопотенциала преобразована так, чтобы в явном виде возник резонансный уровень. Это процедура, обратная той, что в (4.35) — (4.45) привела к псевдопотенциалу Харрисона (4.32).

9. Переполненность базиса. Отметим, что имеется большое сходство между (5.41) и (4.38). Поскольку (5.41) полностью эквивалентно исходной задаче как в методе ККРЗ, так и в методе ККР, то мы видим, что в методе функции Грина волновая функция в точке $\mathbf{r} = \mathbf{R}$ оказывается одновременно разложенной как по плоским волнам, так и по решениям $\mathcal{R}_i Y_i$, поскольку имеет в (5.41) представление в виде вектор-столбца:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_n B_n |\mathbf{k} + \mathbf{g}_n\rangle + \sum_L C_L \mathcal{R}_L(r) Y_L(\mathbf{r}). \quad (5.43)$$

Вспомним теперь, что если мы проводим фурье-преобразование в некотором подпространстве, используя базис, полный для *всего пространства*, то он в этом подпространстве является сверхполным. Введение псевдопотенциала как раз и означало, что какая-то часть пространства заменена «черным ящиком», действительные свойства которого совершенно не важны; он должен имитировать реальный рассеиватель. Это означает, что внутри данного «черного ящика» разложение волновой функции проводится не по плоским волнам, а по каким-либо другим функциям, т. е. при проведении фурье-преобразований эта область пространства не включается в рассмотрение. Разложение по плоским волнам в теории псевдопотенциала тем самым проводилось всегда в некотором *подпространстве* координатного пространства, что и означает, что все методы, связанные с псевдопотенциалом, должны быть сверхполны.

Долгое время считалось, что в методе ККР нет сверхполноты [54]. Наше рассмотрение, приводящее на основе теории модельных гамильтонианов [56, 294, 69, 296] к обобщенному секулярному уравнению (5.41), показывает, что метод ККР, будучи основан на теории рассеяния, должен включать и разложение по сверхполному базису. Это иллюстрируется формулой (5.43), в которой исходный базис плоских волн дополнен суперпозицией решений $\mathcal{R}_i Y_L$. Таким образом, в зонной теории все методы, основанные на введении псевдопотенциала, являются сверхполными. Это — важный вывод, так как метод ККР оказывается родственными остальным псевдопотенциальным методам описания зонной структуры.

В следующем параграфе мы исследуем псевдизм в секулярных уравнениях более подробно и увидим, что если бы мы не

вводили фазовые сдвиги рассеяния (эквивалентные использованию псевдопотенциала в силу неоднозначности их по модулю π), то переполненность метода ККР не возникала бы.

10. Решетка из абсолютно твердых сфер. В заключение заметим, что когда энергия E совпадает с ϵ_l , то рассеяние на обособленной ячейке происходит, как на абсолютно твердой сфере (ср. (2.73), (2.74)). Мы видели (§ 4), что для теории псевдопотенциалов абсолютно твердая сфера представляет собой модель предельно сильного возмущения. Предположим, что можно считать зонную структуру кристалла, где в качестве МТ-потенциалов в узлах решетки находятся абсолютно твердые сферы. Тогда для сильных рассеивателей можно строить выражения, характерные для теории псевдопотенциалов, используя в качестве малого параметра теории возмущений отклонение действительного потенциала от потенциала абсолютно твердой сферы (в смысле рассеяния, конечно, а не в смысле разности этих потенциалов в координатном пространстве).

Метод ККР позволяет легко найти зонную структуру такого «кристалла». Действительно, при любой энергии логарифмическая производная λ_l для абсолютно твердой сферы равна ∞ , т. е.

$$T_l(E) \Big|_{\substack{\text{абс. твердая} \\ \text{сфера}}} = \infty. \quad (5.44)$$

Подставляя (5.44) в (5.10), мы приходим к СУ кристалла с потенциалами в виде абсолютно твердых сфер:

$$\det |G_{LL}(E, \mathbf{k})| = 0. \quad (5.45)$$

Эта модель противоположна модели пустой решетки в ином смысле, чем модель обособленной ячейки: межатомные расстояния взяты такими же, как в реальном кристалле, но одноузельные потенциалы не бесконечно мелкие, а бесконечно глубокие (бесконечно высокие). Законы дисперсии определяются в этом случае не полюсами функции Грина (расположенными при $E = \epsilon_n$), как для модели пустой решетки, а энергиями, удовлетворяющими уравнению (5.45), так сказать, нулями функции Грина. Эти уровни — некоторые характерные энергии данной кристаллической структуры, связанные с энергиями сингулярности λ_l , т. е. с энергиями квазисвязанных состояний в данном потенциале. Можно высказать предположение, что должна быть прямая корреляция между этими энергиями и структурой решетки кристалла, так как только она определяет функцию Грина, входящую в (5.45). Такой расчет пока что никем не проведен.

Заметим также, что в первом (диагональном) приближении решения (5.45) совпадают с энергиями «нечувствительных» к потенциалу точек в зоне Бриллюэна (см. § 11). Это подкрепляет нашу мысль о существовании «структурно-чувствительных» энергий, играющих роль в формировании зонного спектра.

§ 16. Псевдопотенциальные секулярные уравнения ¹⁾

1. Наложение граничных условий на волновую функцию. Рассмотрим снова уравнение Шредингера для изолированного рассеивателя с потенциалом $V(r)$. Пока на волновую функцию не наложены никакие граничные условия, для любого значения энергии можно найти решение уравнения. Ситуация обычно меняется, когда такие условия наложены: решение существует только для некоторых значений энергии. Эти значения определяют спектр задачи.

В предыдущем параграфе мы видели, что граничные условия можно задать, записав уравнение Шредингера в интегральном виде и используя соответствующую функцию Грина. Можно предложить иной способ, который оказывается более гибким, чем применение функции Грина, и который включает аппарат метода функций Грина как частный случай. В результате использования такого подхода смысл псевдопотенциалов, используемых в теории зонной структуры, станет несколько более отчетливым.

Вместо наложения граничных условий, характерных для кристалла (или для молекулы), непосредственно на волновую функцию Ψ подберем некоторые (пробные) функции φ_n , удовлетворяющие необходимым граничным условиям. Ясно, что линейная комбинация таких функций будет удовлетворять тем же граничным условиям. Следовательно, если мы потребуем, чтобы волновую функцию Ψ можно было разложить в ряд по «пробным» функциям φ_n , то тем самым мы наложим на Ψ граничные условия, характеризующие задачу.

Собственно говоря, мы именно так и поступали в моделях ПСЭ и ЛКАО: разлагали искомую волновую функцию по подходящим пробным функциям, подставляли в дифференциальное уравнение Шредингера, получали секулярное уравнение, требуя, чтобы такое представление волновой функции было решением уравнения Шредингера.

Но мы можем поступить и иначе: написать общее выражение для Ψ через решения уравнения Шредингера для произвольной энергии, а затем потребовать гладкой сшивки этого выражения с разложением по пробным функциям, удовлетворяющим граничным условиям. Ясно, что это тоже будет эквивалентно наложению граничных условий на волновую функцию.

2. Построение секулярного уравнения. Применим предлагаемый нами метод к задаче о зонной структуре бесконечного монокристалла, состоящего из одинаковых МТ-потенциалов.

¹⁾ Автор пользуется случаем выразить благодарность проф. А. А. Кацнельсону и проф. В. Л. Бонч-Бруевичу за полезные обсуждения материала этого параграфа.

Внутри каждой МТ-сферы волновая функция Ψ является суперпозицией решений радиального уравнения Шредингера \mathcal{R} :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_L C_L \mathcal{R}_l(r) Y_l(\mathbf{r}). \quad (5.46)$$

Это выражение полностью аналогично (5.30).

Для кристалла граничным условием для Ψ является теорема Блоха (1.2). Следовательно, разложение Ψ по плоским волнам $|\mathbf{k} + \mathbf{g}_n\rangle$ есть условие подчинения Ψ периодическим граничным условиям:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \sum_n B_n e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{g}_n)\mathbf{r}}. \quad (5.47)$$

Это выражение совпадает с (5.1), (1.18).

Мы имеем два выражения для Ψ . Следует потребовать, чтобы они гладко переходили одно в другое (гладко сшивались) в некоторой точке координатного пространства. Конкретное значение этой точки, вообще говоря, произвольно и должно подбираться так, чтобы условия сшивания выполнялись оптимальным образом.

Используя разложение (2.32), представим (5.47) в виде

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_L [\sum_n B_n h_L(n, r)] Y_L(\mathbf{r}). \quad (5.48)$$

Из (5.46) и (5.48) имеем

$$C_L \mathcal{R}_l(r) = \sum_n B_n h_L(n, r), \quad (5.49)$$

$$C_L \mathcal{R}'_l(r) = \sum_n B_n h'_L(n, r), \quad (5.50)$$

где штрих означает дифференцирование по координате. Поделим (5.50) на (5.49). После приведения подобных членов получим

$$\sum_n (h'_L(n, r) - \lambda_l(E) h_L(n, r)) B_n = 0, \quad (5.51)$$

здесь введена логарифмическая производная λ_l , обычная в теории рассеяния, и все функции для простоты взяты на границе действия МТ-потенциала, т. е. при $r = R$. На самом деле, в силу независимости пары уравнений (5.49), (5.50) для каждого l от подобных пар для остальных l , ясно, что для каждого l можно проводить сшивку l -х компонент при «своем» значении радиуса сшивания R . Эти радиусы являются вариационными параметрами метода, как, например, точки Андерсена (см. § 13.6).

Введем матрицы H , \dot{H} , λ и вектор-столбец B :

$$H_{Ln} = h_L(n), \quad \dot{H}_{Ln} = h'_L(n), \quad \lambda_{LL'} = \lambda_l \delta_{LL'}.$$

Тогда система уравнений (5.51) примет вид

$$(\dot{H} - \lambda H)B = 0. \quad (5.52)$$

Условие существования ненулевых B_n приводит к СУ

$$\det |\dot{H} - \lambda H| = 0. \quad (5.53)$$

Это СУ удовлетворяет критерию пустой решетки: при бесконечно мелком МТ-потенциале $\mathcal{R}_l = j_l(r\sqrt{E})$ и при выполнении равенства $E = \varepsilon_n$ для какого-либо n детерминант в (5.53) автоматически обращается в нуль.

Система уравнений (5.52) может быть преобразована к виду

$$(S - \lambda)C_L = 0, \quad (5.54)$$

где введены новые коэффициенты, $C_L = C_L \mathcal{R}_l$, и использовано (5.49). Здесь введены структурные константы

$$S = \dot{H} H^{-1}, \quad (5.55)$$

которые имеют явное выражение:

$$S_{LL'} = \frac{1}{\det H} \sum_n h'_L(n) \mathcal{H}_{L'}(n). \quad (5.56)$$

Здесь $\mathcal{H}_{L'}(n)$ — алгебраическое дополнение матричного элемента $h_{L'}(n)$ в матрице H . Можно сказать, что величина $S_{LL'} \det H$ есть такой детерминант матрицы H , в котором строка с элементами $h_{L'}(n)$ заменена на строку с элементами $h'_L(n)$, т. е. как бы «изменилось местоположение штриха в $h_{L'}$ ».

Условием существования ненулевых C_L служит СУ

$$\det |S_{LL'}(\mathbf{k}) - \lambda_l(E) \delta_{LL'}| = 0. \quad (5.57)$$

Это СУ имеет вид, отчасти напоминающий СУ ККР. Действительно, в этом СУ существуют отдельно «потенциальная» и «структурная» части, λ_l и $S_{LL'}$ соответственно. Структурные константы $S_{LL'}$ зависят только от волнового вектора \mathbf{k} , но не от энергии E , чем выгодно отличаются от структурных констант метода ККР. Эти структурные константы могут быть табулированы для данного типа кристалла так же, как и структурные константы метода ККР. Энергия E входит только в диагональные матричные элементы, что облегчает решение СУ.

Однако матрица S неэрмитова: $S^+ \neq S^*$; это можно доказать строго. Следовательно, наряду с достоинствами данное СУ имеет и недостатки: при расчетах на ЭВМ матрицу S приходится хранить в памяти ЭВМ целиком, что неудобно. Кроме того, само вычисление матрицы S требует оперирования с большими неэрмитовскими матрицами H , заведомо большого порядка, поскольку размерность этих матриц обусловлена числом членов в разложении (5.47), по определению большим. Наконец, не вполне понятно, почему СУ (5.57) неэрмитово, и не может ли это привести к комплексным значениям для законов дисперсии $E(\mathbf{k})$?

Уравнение (5.57) является точным. Попытаемся преобразовать его так, чтобы устранить указанные недостатки.

При наложении граничных условий методом шивания волновой функции мы имеем два типа разложений, так сказать — по двум «базисам» (подчеркнем, что (5.46) не есть разложение по трехмерному базису, в отличие от (5.47)). Оптимальным для расчета вариантом является выбор такого набора пробных функций Φ_n , по которому сходимость была бы не хуже, чем в (5.6). Однако реально этого добиться сложно.

Так, в § 15 мы видели, что в методе ККР, чтобы добиться хорошей сходимости в (5.46) достаточно взять $l_{\max} = 2 \div 3$ (т. е. $9 \div 16$ членов в разложении (5.46)), тогда как в разложении (5.47) приходится брать десятки, если не сотни членов.

Тот факт, что матрица H занумерована как квантовыми числами L , так и числами n , порождает трудности при работе с нею. Для вычисления $S_{LL'}$ следует использовать квадратную матрицу H , т. е. брать в H избыточное по L число членов, чтобы добиться равенства

$$(l_{\max} + 1)^2 = n_{\max}.$$

Поскольку от построенной матрицы $S_{LL'}$ нам, видимо, понадобится только относительно небольшой левый верхний блок, отвечающий первым нескольким квантовым числам l , то значит, при построении всей S мы потратим лишнюю работу, перерабатывая избыточную информацию.

3. Преобразование к СУ ККР. Итак, возникает задача — отсуммировать «лишние» члены в разложении (5.47) и получить матрицу, заданную не в «смешанном» представлении (L и n), а в «чистом» представлении (L и L'). Для этого введем произвольную несингулярную матрицу X с матричными элементами $X_L(n)$; n — номер строки:

$$\det X \neq 0. \quad (5.58)$$

Пусть матричные элементы X не зависят от r . Построим матрицы G и \dot{G} :

$$G = HX, \quad \dot{G} = \dot{H}X,$$

чьи матричные элементы даются выражениями

$$G_{LL'} = \sum_n h_L(n) X_L(n), \quad (5.59)$$

$$\dot{G}_{LL'} = \sum_n h'_L(n) X_L(n). \quad (5.60)$$

Ясно, что если $X_L(n) \neq f(r)$, то

$$\dot{G}_{LL'} = \frac{d}{dr} G_{LL'}.$$

Введем вектор-столбец \tilde{C}_L :

$$\tilde{C} = X^{-1}B. \quad (5.61)$$

Тогда получим новое СУ, заданное в требуемом представлении:

$$(\dot{G} - \lambda G)\tilde{C} = 0. \quad (5.62)$$

Это выражение означает, что мы получили удивительный результат: влияние кристаллического окружения на формирование зонной структуры может быть описано различными способами, поскольку суммирующая матрица X произвольна.

По найденным с помощью (5.62) коэффициентам \tilde{C}_L можно построить коэффициенты C_L , используя (5.61):

$$C_L = \frac{1}{\mathcal{R}_l} \sum_{L'} G_{LL'} \tilde{C}_{L'}. \quad (5.63)$$

Таким образом, в выражении (5.62) фигурирует своеобразный «структурный» псевдотензионал, и выражение (5.63) аналогично построению истинной волновой функции из псевдоволновой.

Возникает задача наиболее удачного выбора суммирующей матрицы X . Мы вправе конструировать любые несингулярные матрицы X , но при этом желательно так их подбирать, чтобы матрицы G и \dot{G} вычислялись легко. Нет смысла разбирать полный аппарат построения таких матриц, так как это уведет нас слишком далеко. Поэтому ограничимся такими суммирующими матрицами, которые позволяют сопоставить данный метод с методом функции Грина.

Введем подобно формуле (5.41) функцию $\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$:

$$\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{LL'} G_{LL'}(|\mathbf{r}|, |\mathbf{r}'|) Y_L(\mathbf{r}) Y_{L'}(\mathbf{r}'). \quad (5.64)$$

Потребуем, чтобы Γ являлось функцией Грина для «пустой решетки» (ср. (2.3))

$$(-\nabla^2 - F)\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (5.65)$$

с наложенными на Γ периодическими граничными условиями, причем энергетический параметр F в (5.65) произволен, так как определяется выбором X . Из материала § 15 (см. (5.9), (5.12)) легко видеть, что матричные элементы $X_L(n)$ должны быть выбраны в виде

$$X_L(n) = -\frac{h_L(n, r')}{\epsilon_n - F}, \quad (5.66)$$

причем $r' < r$, а F в общем случае не совпадает с энергией E . Обозначая $f = \sqrt{F}$, имеем по (5.16):

$$G_{LL'}(r, r') = A_{LL'}(F, k) j_l(fr) j_{l'}(fr') + f \delta_{LL'} j_{l'}(fr') n_l(fr). \quad (5.67)$$

Простой вид $G_{LL'}$ (5.67) позволяет выразить $\dot{G}_{LL'}$ через $G_{LL'}$ по (5.60). Элементарными преобразованиями получаем из (5.62) новую систему однородных уравнений, которой соответствует СУ

$$\det | A_{LL'}(F, \mathbf{k}) + \sqrt{F} \delta_{LL'} \operatorname{ctg} \eta_l(F, E) | = 0, \quad (5.68)$$

где для $y = fR$

$$A_{LL'}(F, k) = \frac{-1}{j_l(y) j_{l'}(y)} \sum_n \frac{h_L(n) h_{L'}(n)}{\varepsilon_n - F} - f \delta_{LL'} \frac{n_l(h)}{j_l(y)}, \quad (5.69)$$

$$\operatorname{ctg} \eta_l(F, E) = (j'_l(y) - \lambda_l j_l(y))^{-1} \cdot (n'_l(y) - \lambda_l(E) n_l(y)). \quad (5.70)$$

4. Псевдизм в секулярном уравнении. Таким образом, мы пришли к фазовым сдвигам, определенным вне изоэнергетической поверхности, как в § 14.2. Однако если ранее мы вводили такие фазовые сдвиги как результат использования приближения атомной сферы, то в рамках данного формализма они возникают по совершенно другой причине — как проявление «структурного» псевдопотенциала из-за произвола в выборе суммирующей матрицы X .

В приближении атомной сферы (§ 9.4) мы устремили МТ-радиус в радиусу Вигнера — Зейтца. В данном случае это не является необходимостью, но, с другой стороны, мы видели, что радиус, на котором производится сшивание функции, есть вариационный параметр, что согласуется с моделью атомной сферы (§ 14.3).

Наиболее простым выбором вариационного параметра F является

$$F = 0. \quad (5.71)$$

Тогда мы получаем простое СУ, которое в литературе часто называют секулярным уравнением метода линейной комбинации МТ-орбиталей (ЛКМТО или ЛМТО) [384—389]:

$$\det \left| R^2 \sum_n \frac{h_L(n) h_{L'}(n)}{\varepsilon_n} + \frac{\delta_{LL'}}{\lambda_l(E) - l/R} \right| = 0. \quad (5.72)$$

Это СУ впервые было получено Андерсеном [233] в приближении атомной сферы, с $R = R_a$.

Рассмотрим связь СУ ККР (5.68) с СУ (5.57). Введем формально в рассмотрение величину $\varphi_{LL'}$:

$$\varphi_{LL'} = -\operatorname{arctg} \left[\frac{1}{f} A_{LL'}(F, k) \right]. \quad (5.73)$$

Перепишем СУ (5.68) в виде

$$\det | \operatorname{ctg} \varphi_{LL'} - \delta_{LL'} \operatorname{ctg} \eta_l | = 0. \quad (5.74)$$

С другой стороны, определение (5.73) позволяет записать выражение для структурных констант $S_{LL'}$ в виде

$$S = \dot{H}H^{-1} = \dot{G}G^{-1} = (\dot{\mathcal{J}} - \dot{N} \operatorname{tg}(\varphi))(\mathcal{J} - N \operatorname{tg}(\varphi))^{-1}, \quad (5.75)$$

где введены матрицы (точка означает дифференцирование по r):

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{LL'} &= j_l(fR) \delta_{LL'}; & \dot{\mathcal{J}}_{LL'} &= j'_l \delta_{LL'}; \\ N_{LL'} &= n_l \delta_{LL'}; & \dot{N}_{LL'} &= n'_l \delta_{LL'}. \end{aligned}$$

Выражение (5.75) является матричным обобщением обычного определения логарифмической производной волновой функции через тангенс фазы рассеяния (ср. с (2.67)):

$$\lambda_l = \mathcal{R}'_l \mathcal{R}_l^{-1} = (j'_l - n'_l \operatorname{tg} \eta_l) (j_l - n_l \operatorname{tg} \eta_l)^{-1}. \quad (5.76)$$

Таким образом, матрица S есть некоторая матричная «логарифмическая производная», причем свойства S целиком обусловлены свойствами кристаллической решетки. Из (5.73) ясно, что $\Phi_{LL'}$ имеет смысл фазового сдвига, обусловленного решеткой; выражение для $\Phi_{LL'}$, получаемое из (5.73), является матричным обобщением формулы (5.70):

$$\operatorname{ctg}(\varphi) = (\dot{\mathcal{J}} - S\mathcal{J})^{-1}(\dot{N} - SN). \quad (5.77)$$

Мы опять приходим к мысли о «решеточном» псевдопотенциале, возникающем как следствие произвольности суммирующей матрицы X .

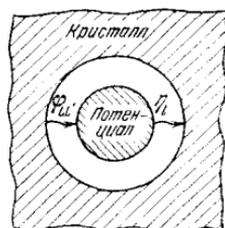
Кристаллическая структура может быть охарактеризована как некоторое целое — «логарифмической производной» S , вычисляемой на МТ-границе, т. е. там, где (если двигаться от начала координат) «начинается» кристаллическая решетка: на границе раздела МТ-потенциала данного рассеивателя и остального кристалла, рассматриваемого как некоторая эффективная среда (§§ 10, 14). Задание S приводит к появлению фазовых сдвигов φ , определенных с точностью до $n\pi$, т. е. (по аналогии с МТ-псевдопотенциалом) к появлению «решеточного» псевдопотенциала.

Уравнение (5.74) в связи с этим может быть наглядно истолковано следующим образом (рис. 1.29). Эффективная среда, окружающая данный МТ-потенциал (в случае кристалла — кристаллическая решетка), рассматривается как некоторый рассеиватель. Этот рассеиватель несферичен, так как матрица фазовых сдвигов $\Phi_{LL'}$ недиагональна. МТ-потенциал в данном случае оказывается сферически-симметричным рассеивателем. Условие того, чтобы электрон, испытавший рассеяние на одном из этих рассеивателей, не рассеивался на другом, т. е. условие совпаде-

ния фазовых сдвигов (5.74), и есть условие стационарности движения электрона в кристалле.

Иными словами, «черный ящик» МТ-потенциала окружен «черным ящиком» решеточного псевдопотенциала. Если фазовые сдвиги на их «границе раздела» равны, то электрон свободно

Рис. 1.29. Схематическое изображение процесса рассеяния при описании его псевдопотенциальными секулярными уравнениями. «Черный ящик» МТ-потенциала окружен «черным ящиком», в роли которого выступает весь остальной кристалл.



переходит из одного в другой и обратно. Это условие стационарности движения и определяет зонные решения $E(\mathbf{k})$ по (5.74). Характерно, что уравнение (5.74) требует совпадения фазовых сдвигов только с точностью до π .

Обращаясь к материалу § 10, мы можем сказать, что вариационный параметр F , характеризующий решеточный псевдопотенциал в (5.69), связан со средним значением потенциала вне МТ-сферы, характеризующим на языке § 14 эффективную среду, соотношением, аналогичным (4.104) (здесь E отсчитывается от МТ-нуля, т. е. E — это E_{MT}):

$$F = E - V_0. \quad (5.78)$$

На фоне этой эффективной среды разыгрываются процессы рассеяния. Различный выбор V_0 отвечает различному «фоновому» пространству. Чем ближе подобраны свойства этого пространства к свойствам МТ-потенциала, тем меньше сдвиг фазы на МТ-потенциале, т. е. тем слабее МТ-псевдопотенциал.

От СУ (5.68) типа ККР можно перейти к СУ типа ККРЗ, используя процедуру, предполагаемую уравнениями (5.6)–(5.10), (5.16)–(5.21). Тогда мы получим обобщение метода ККРЗ (см. (4.113), (4.63)):

$$\det \left| (\epsilon_n - F) \delta_{nn'} + \sum_L \tilde{T}_L(E, F) S_L(\mathbf{k} + \mathbf{g}_n, \mathbf{k} + \mathbf{g}_{n'}) \right| = 0, \quad (5.79)$$

где решение должно отыскиваться относительно энергии E . Производя свертку (5.79) по Левдину, приходим к (4.117).

Интересно, что можно перейти к представлению волновых векторов и от точного СУ (5.52). А именно, совершив преобразование (5.52):

$$(\dot{H} - \lambda H)B = (H^+)^{-1}(H^+ \dot{H} - H^+ \lambda H)B = 0. \quad (5.80)$$

Рассмотрим в (5.80) матрицу $H^+ \lambda H$:

$$(H^+ \lambda H)_{nn'} = \sum_{LL'} h_L(n) \lambda_L \delta_{LL'} h_{L'}(n') = \frac{1}{R^2} \sum_L \lambda_L(E) S_L(n, n'), \quad (5.81)$$

где S_L , как и в (5.79), определено соотношением (4.57). Матрица $H^+ \dot{H}$ в (5.80) имеет матричные элементы

$$(H^+ \dot{H})_{nn'} = \sum_L h_L(n) h'_L(n'). \quad (5.82)$$

Окончательно из (5.80)—(5.82) имеем СУ в представлении волновых векторов (5.80):

$$\det \left| \sum_L \tilde{T}_l(E, \epsilon_n) S_L(\mathbf{k} + \mathbf{g}_n, \mathbf{k} + \mathbf{g}_{n'}) \right| = 0. \quad (5.83)$$

Это СУ напоминает СУ метода ППВ ((4.19) с (4.62)), которое можно переписать в виде

$$\det \left| (\epsilon_n - E) \left(\delta_{nn'} - \frac{4\pi R^2 j_1(|\mathbf{g}_n - \mathbf{g}_{n'}| R)}{\Omega_0 |\mathbf{g}_n - \mathbf{g}_{n'}|} \right) + \sum_L \tilde{T}_l(E, \epsilon_n) S_L(n, n') \right| = 0, \quad (5.84)$$

где R — радиус действия потенциала, а Ω_0 — объем ячейки Вигнера — Зейтца. В формулах (5.79), (5.83) и (5.84) использовано выражение для \tilde{T}_l вне изоэнергетической поверхности (4.113).

В § 14.3 мы видели, что в приближении атомной сферы (см. (4.118))

$$\frac{4\pi R^2 j_1(|\mathbf{g}_n - \mathbf{g}_{n'}| R)}{\Omega_0 |\mathbf{g}_n - \mathbf{g}_{n'}|} \rightarrow \delta_{n,n'},$$

и в СУ ППВ (5.84) остается только последний член, после чего СУ ППВ (5.84) совпадает с СУ (5.83). Ясно также, что если в СУ типа ККРЗ (5.79) формально положить $F = \epsilon_n$, то все три секулярных уравнения совпадут. При этом надо иметь в виду, что в рамках метода ППВ можно получить СУ (5.83), только введя приближение атомной сферы, т. е. аппроксимируя потенциал; в рамках обобщения метода ККРЗ, получаемого специальным выбором суммирующей матрицы X , СУ (5.83) возникает как бы ¹⁾ при выборе вариационного параметра F , и в то же время СУ (5.83) может быть получено точно, как мы видели из формул (5.80)—(5.83). Эта ситуация напоминает теорему Остина — Хейне — Шема (см. § 4.3), по которой можно сконструиро-

¹⁾ Хотя матрица $X_L(n)$ заумерована числами n , явный вид $X_L(n)$ в частности (5.66), и аппарат метода функции Грина, использованный для (5.68), не позволяют совершить преобразования с $F = \epsilon_n$. Поэтому речь здесь идет лишь о формальном сходстве.

вать ряд псевдопотенциалов, описывающих один и тот же рассеиватель.

Методы ППВ и ККРЗ (ККР), предназначенные для описания зонной структуры кристаллов, основаны на различных псевдопотенциалах; выбор различных пробных функций в этих методах означает выбор различных «решеточных» псевдопотенциалов, т. е. различных эффективных сред. Именно поэтому результаты расчета зонных структур этими методами одинаковы при различной сходимости методов.

ЧАСТЬ 2

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Глава 6

ТЕОРИЯ РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

§ 17. Исходные положения

Основные соотношения, описывающие полную энергию одно- и двухкомпонентных кристаллов в приближении псевдопотенциала, неоднократно в сходных приближениях получались различными авторами. По существу во всех случаях полагалось, что кристалл можно рассматривать как систему из N положительных ионов одного или разного сорта, размещенных периодически в электронном газе. Плотность этого газа для сплава равна $\rho_0 = \bar{Z}/\bar{\Omega}$ — отношению средней атомной валентности $\bar{Z} = (1-c)Z_A + cZ_B$ (где $1-c$ и c , Z_A и Z_B — атомные концентрации и валентности компонент A и B) к среднему атомному объему сплава $\bar{\Omega}$. Соответственно, для однокомпонентного кристалла, состоящего из атомов, например, сорта A , c обращается в нуль, и $\rho_0 = Z_A/\Omega_A$.

Полная энергия кристалла может быть рассмотрена как состоящая из двух частей: зависящая только от объема и зависящая (формально) только от структуры. Первая из них U_0 состоит из кинетической энергии свободных электронов, обменно-корреляционной энергии и других членов, не связанных с атомными перегруппировками [1—2]. Вторая часть — из электростатической U_{es} и зонной U_{bs} энергии. Вывод U_0 приведен в [1, 2], а вывод U_{es} и U_{bs} — в этой главе.

§ 18. Энергия зонной структуры одно- и двухкомпонентных кристаллов

Рассмотрим теперь схему вывода выражений для зонной энергии сплавов. Эти исследования были начаты в работах [3, 4]. В первой из них использован нелокальный, а во второй — локальный потенциал, для которого схема вывода более прозрач-

на, поэтому с нее и начнем. Излагаемый далее аппарат основан преимущественно на работах [5—9].

Из Введения видно, что во втором порядке теории возмущений зонная энергия записывается следующим образом¹⁾:

$$U_{bs} = \frac{\bar{\Omega}}{8\pi} \sum'_{\mathbf{q}} q^2 |\mathcal{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{q})|^2 \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{q})}{\varepsilon^*(\mathbf{q})}. \quad (6.1)$$

Здесь $\mathcal{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{q})$ — формфактор псевдопотенциала кристалла. Чтобы получить конкретные выражения для U_{bs} , необходимо выразить $\mathcal{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{q})$ через псевдопотенциалы ионов, составляющих кристалл, или их формфакторы. Для этого сначала вспомним, что псевдопотенциал кристалла $\mathcal{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{r})$ и его фурье-образ связаны соотношением

$$\mathcal{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{q}) = \frac{1}{\bar{\Omega}} \int e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbf{r}} \mathcal{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (6.2)$$

Затем представим $\mathcal{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{r})$ через псевдопотенциалы ионов:

$$\mathcal{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\nu\mu} W_{\nu\mu}^b(\mathbf{r} - \mathbf{t}_{\nu\mu}), \quad (6.3)$$

где ν — номер узла, а μ — индекс сорта ионов.

Сразу же отметим, что если ионы смещены из своих идеальных положений в кристалле за счет различий в атомных радиусах компонент, тепловых колебаний, наличия дефектов, то появляющиеся смещения также могут быть учтены. Этот вопрос будет рассмотрен отдельно, а сейчас мы будем строить псевдопотенциальную теорию кристалла в предположении, что ионы находятся во всех узлах трансляционной решетки кристалла, причем только в этих узлах.

Начнем дальнейшие рассуждения с рассмотрения соответствующих выражений для сплава, а формулы для однокомпонентных кристаллов получим как предельные при стремлении концентрации примесных атомов к нулю.

Введем в рассмотрение операторы c_{ν} , равные единице, если в ν -м узле²⁾ находится атом B , и нулю, если в том же узле

1) Как и в ч. 1, в этой части формфакторы измеряются в ридбергах, а вклады в полную энергию, в соответствии с традициями, — в атомных единицах Хартри (1 а. е. = 2 Ry). Кроме того, псевдопотенциалы ионов (неэкраинированных) помечаются индексом «b», от английского слова «bare», т. е. «голый», неэкраинированный.

2) По традиции часто говорят, что в узлах решетки находятся атомы, хотя рассмотрение проводят для ионов. Ниже мы будем иногда следовать этой традиции.

находится атом A . В этом случае $\mathscr{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{r})$ принимает вид

$$\mathscr{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{v}} \{(1 - c_{\mathbf{v}}) W_A^b(\mathbf{r} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}}) + c_{\mathbf{v}} W_B^b(\mathbf{r} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}})\}. \quad (6.4)$$

Очевидно, что в (6.4) суммирование проводится по всем \mathbf{v} . Подставляя (6.4) в (6.2), получаем

$$\mathscr{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{v}} \{(1 - c_{\mathbf{v}}) W_A^b(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{t}_{\mathbf{v}}} + c_{\mathbf{v}} W_B^b(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{t}_{\mathbf{v}}}\}. \quad (6.5)$$

Выделим из $\mathscr{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{q})$ среднее значение $\overline{\mathscr{W}_{\text{кр}}^b}(\mathbf{q})$, для чего в каждом узле добавим и вычтем среднее значение фурье-образа псевдопотенциала атомов сплава. Имеем

$$\mathscr{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{v}} \overline{W^b}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{t}_{\mathbf{v}}} + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{v}} (c_{\mathbf{v}} - c) \Delta W^b(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{t}_{\mathbf{v}}}. \quad (6.6)$$

Здесь

$$\overline{W^b}(\mathbf{q}) = c W_B^b(\mathbf{q}) + (1 - c) W_A^b(\mathbf{q}), \quad (6.7)$$

$$\Delta W^b(\mathbf{q}) = W_B^b(\mathbf{q}) - W_A^b(\mathbf{q}). \quad (6.8)$$

Поскольку $\overline{W^b}(\mathbf{q})$ и $\Delta W^b(\mathbf{q})$ не зависят от \mathbf{v} , их можно вынести из-под знака соответствующих сумм, а оставшиеся выражения обозначить:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{v}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{t}_{\mathbf{v}}} &= S(\mathbf{q}), \\ \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{v}} (c_{\mathbf{v}} - c) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{t}_{\mathbf{v}}} &= C(\mathbf{q}). \end{aligned} \quad (6.9)$$

Для рассматриваемого здесь идеального бесконечного кристалла, атомы в котором расположены строго периодически,

$$S(\mathbf{q}) = \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}_n}, \quad (6.10)$$

где \mathbf{g}_n — любой (n -й) вектор обратной решетки. В то же время

$$C(\mathbf{q} = \mathbf{g}_n) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{v}} (c_{\mathbf{v}} - c) e^{-i\mathbf{g}_n \mathbf{t}_{\mathbf{v}}} \equiv 0. \quad (6.11)$$

Поэтому

$$S(\mathbf{q}) C(\mathbf{q}) \equiv 0. \quad (6.12)$$

В результате

$$|\mathscr{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{q})|^2 = S(\mathbf{q}) S^*(\mathbf{q}) |W^b(\mathbf{q})|^2 + C(\mathbf{q}) C^*(\mathbf{q}) |\Delta W^b(\mathbf{q})|^2. \quad (6.13)$$

Подставляя (6.13) в (6.1), получим

$$U_{bs} = \frac{\bar{\Omega}}{8\pi} \sum'_{\mathbf{q}} \mathbf{q}^2 \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{q})}{\varepsilon^*(\mathbf{q})} [S(\mathbf{q}) S^*(\mathbf{q}) |\overline{W^b}(\mathbf{q})|^2 + C(\mathbf{q}) C^*(\mathbf{q}) |\Delta W^b(\mathbf{q})|^2]. \quad (6.14)$$

Первый из этих членов пропорционален квадрату среднего фактора атомов сплава или фактору атомов однокомпонентного кристалла, а второй имеет смысл только для сплава. Сначала рассмотрим первую из этих сумм. Она имеет вид

$$U_{bs}^{(1)} = \frac{\bar{\Omega}}{8\pi} \sum'_{\mathbf{q}} \mathbf{q}^2 \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{q})}{\varepsilon^*(\mathbf{q})} |\overline{W^b}(\mathbf{q})|^2 \delta_{\mathbf{q}\mathbf{g}_n} = \frac{\bar{\Omega}}{8\pi} \sum'_n \mathbf{g}_n^2 \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{g}_n)}{\varepsilon^*(\mathbf{g}_n)} |\overline{W^b}(\mathbf{g}_n)|^2. \quad (6.15)$$

Таким образом, она превращается в сумму по векторам обратной решетки (кроме $\mathbf{g}_n = 0$), и это означает, что ее величина определяется только значениями $\varepsilon(\mathbf{q})$, $\varepsilon^*(\mathbf{q})$ и $W(\mathbf{q})$ при $\mathbf{q} = \mathbf{g}_n$, т. е. дискретными значениями указанных функций. Если энергия сплава определяется лишь этой суммой, то при переходе от однокомпонентного кристалла к сплаву можно ограничиться переходом от Ω к $\bar{\Omega}$ и от $W(\mathbf{q})$ к $\overline{W}(\mathbf{q})$. Не следует забывать, однако, что сами факторы и экранирующие функции атомов компонент при этом переходе могут измениться из-за изменения межатомных расстояний и средней валентности, и в настоящее время многими авторами принят следующий прием. Фактор атома в сплаве $W_\mu(\mathbf{q})$ выражается через фактор иона в однокомпонентном кристалле (металле) $W^{\text{met}}(\mathbf{q})$ таким образом:

$$W_\mu(\mathbf{q}) = \frac{\Omega^{(\mu)} \varepsilon_\mu(\mathbf{q})}{\bar{\Omega} \varepsilon(\mathbf{q})} W^{\text{met}}(\mathbf{q}), \quad (6.16)$$

где $\Omega^{(\mu)}$ — удельный объем атома, $\varepsilon_\mu(\mathbf{q})$ — диэлектрическая проницаемость атома сорта μ в чистом компоненте. Ряд авторов полагает, что формула (6.16) весьма упрощена, однако единой точки зрения пока еще нет.

Проанализируем теперь вопрос о стабильности кристаллических структур с точки зрения функции $U_{bs}^{(1)}$. Преобразуем ее для удобства к выражению

$$U_{bs}^{(1)} = \sum'_n |\overline{W^b}(\mathbf{g}_n)|^2 \frac{\chi(\mathbf{g}_n)}{\varepsilon^*(\mathbf{g}_n)} = \sum'_n \Phi_{bs}(\mathbf{g}_n). \quad (6.17)$$

Выражение $\Phi_{bs}(\mathbf{g}_n)$ называют характеристической функцией (иногда добавляя — зонной структуры).

Из формулы (6.17) следует, что кристаллическая структура тем устойчивее, чем больше по абсолютной величине $\Phi_{bs}(\mathbf{g}_n)$ (напомним: $\Phi_{bs}(\mathbf{q}) < 0$, так как $\chi(\mathbf{q}) < 0$) в точках, отвечающих векторам \mathbf{g}_n соответствующей структуры. Поэтому для решения вопроса о стабильности той или иной кристаллической структуры следует проанализировать зависимость $\Phi_{bs}(\mathbf{g}_n)$ от \mathbf{g}_n .

Поведение характеристической функции в целом определяется характером зависимости ее составляющих от волнового вектора \mathbf{q} . Поэтому в данном разделе будет рассмотрено поведение диэлектрической проницаемости $\epsilon(\mathbf{q})$, функции Линдхарда $\chi(\mathbf{q})$, одного из типичных псевдопотенциалов $W(\mathbf{q})$ и квадрата его модуля в \mathbf{q} -пространстве.

Начнем с рассмотрения $\chi(q)$. График этой функции, равной в приближении сферы Ферми

$$\chi(q) = -\frac{3}{8} \frac{Z}{E_F} \left[1 + \frac{1-\eta^2}{2\eta} \ln \left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right| \right] \quad (6.18)$$

(где $\eta = q/2k_F$), показан на рис. 2.1. Из рисунка видно, что $\chi(q)$ всегда отрицательна, ее абсолютная величина максимальна при

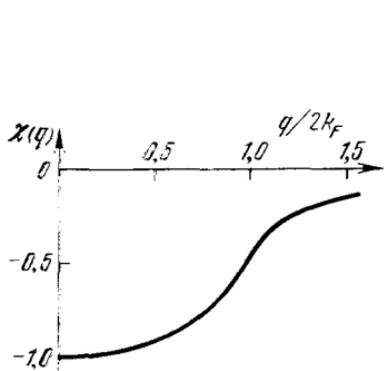


Рис. 2.1. График функции $\chi(q)$.

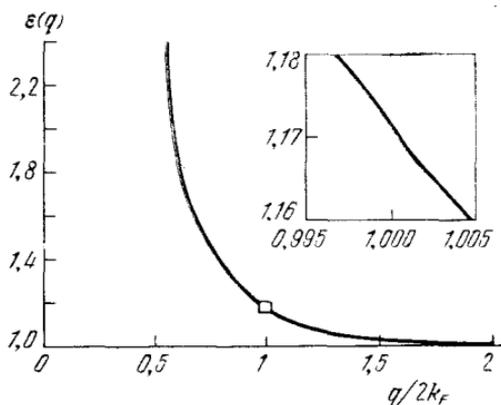


Рис. 2.2. Диэлектрическая проницаемость $\epsilon(q)$.

$q = 0$, где она равна $(-3/8)Z/E_F$. Наиболее быстро она меняется вблизи $q = 2k_F$, где за счет члена $(1-\eta)\ln|1-\eta|$ возникает сравнительно слабая особенность типа $0 \cdot \ln 0$. Эта особенность становится заметнее в производных $d\chi/dq$ и является особенностью типа $\ln 0$ в первой и типа 0^{-1} во второй производной. Увеличение q сверх $2k_F$ приводит к уменьшению $|\chi(q)|$. В результате оказываются сравнительно малосущественными значения $\Phi_{bs}(q)$ при $q \gg 2k_F$.

Диэлектрическая проницаемость $\epsilon(q)$ всегда положительна (рис. 2.2), расходится при $q \rightarrow 0$ по закону q^{-2} и быстро прибли-

жается к 1 с ростом q . При этом вид особенности $\chi(q)$ вблизи $q \sim 2k_F$ сохраняется и для $\varepsilon(q)$.

Характер функций $\varepsilon(q)$ и $\varepsilon^*(q)$ в основном одинаков, за счет $f(q)$ [10] наблюдается лишь более быстрое приближение $\varepsilon^*(q)$ к единице с ростом q . В целом быстрое уменьшение $|\chi(q)/\varepsilon^*(q)|$ с ростом q приводит к тому, что наиболее весомый вклад в U_{bs} дают значения $\Phi_{bs}(q)$ при значениях q , не превышающих заметно $2k_F$. Однако во избежание недоразумений следует тут же сделать оговорку: хотя наиболее весомый вклад в U_{bs} дают члены с сравнительно малыми q , отбрасывание значений $\Phi_{bs}(q)$ при $q > 2k_F$, как правило, без специального анализа скорости убывания членов U_{bs} , может привести к значительным ошибкам в результирующем значении U_{bs} .

Перейдем теперь к рассмотрению $W(q)$. Ранее было показано, что локальный экранированный псевдопотенциал $W(q)$ в принципе при $q \rightarrow 0$ стремится к $-\frac{2}{3}E_F^0$. При увеличении q величина $W(q)$ растет, проходит через 0 при значении $q \sim 0,8 \cdot 2k_F$ (соответствующее значение q называют q_0), затем вблизи $q \sim (1 \div 1,2)2k_F$ достигает максимума и начинает убывать с ростом q , стремясь к 0. Некоторые типы формфакторов псевдопотенциалов испытывают осцилляции и при сравнительно больших q . Поскольку эти осцилляции обычно носят нефизический характер, их нередко гасят демпфирующим фактором $D(q) = \exp[-0,03(q/2k_F)^4]$ [11].

Из формулы (6.17) видно, что в выражение для энергии зонной структуры входит квадрат модуля $W(\mathbf{q})$ при значениях \mathbf{q} , соответствующих модулям векторов обратной решетки, для которых $S(q) \neq 0$. Поэтому для проблемы устойчивости кристаллической структуры таких кристаллов интересны главным образом значения $|W(\mathbf{g}_n)|^2$, отвечающие первым векторам обратной решетки соответствующих кристаллических структур.

Для дальнейшего анализа удобно перейти к новым координатам вдоль оси q и привять за единицу масштаба значение $2\pi/R_a$, где R_a — радиус сферы Вигнера — Зейтца. В этих координатах $2k_F$ для ОЦК, ГЦК и ГПУ структур одинаково и равно $(9Z/4\pi^2)^{1/3}$ (здесь Z — заряд иона). Это означает, что при $Z = 1, 2, 3, 4$ величина $2k_F$ соответственно будет равна 0,611, 0,770, 0,881, 0,970. Длины первых векторов обратной решетки для указанных структур в этих координатах будут равны: для ОЦК векторы (110) и (200) имеют длины 0,696 и 0,895; для ГЦК векторы (111), (200) и (220) имеют длины 0,677, 0,782 и 1,105; для ГПУ векторы (100), (002), (011) и (102) имеют длины 0,638, 0,677, 0,722 и 0,930.

Сравнение этих значений с $2k_F$ показывает, что длины первых двух — трех векторов обратной решетки плотноупакованных структур расположены в области от 1 до $3k_F$. При этом точка q_0 ,

величина которой близка к $1,6k_F$, расположена также в области первых нескольких векторов обратной решетки этих структур. Векторы \mathbf{g}_n однокомпонентных кристаллов не встречаются в области малых \mathbf{q} , соответствующих расходимости $\epsilon(q)$, и поэтому эта область не играет заметной роли для проблемы устойчивости однокомпонентных кристаллов.

Отметим при этом, что на результаты количественных расчетов могут заметно влиять особенности псевдопотенциалов и их формфакторов, характер учета ($s-d$)-гибридизации (для переходных, благородных, щелочноземельных и других металлов), вклада эффектов обмена и корреляции и т. д. Поэтому при рассмотрении результатов расчетов энергетических характеристик конкретных материалов будет в той или иной мере указываться и на основные особенности проведенных расчетов.

Рассмотрим теперь основные факторы стабильности кристаллических структур однокомпонентных кристаллов с точки зрения поведения характеристической функции в целом. Начнем с анализа ее поведения в \mathbf{q} -пространстве. Для определенности проведем его на примере $\Phi_{bs}(q)$ алюминия, одного из первых материалов, изучавшихся методом псевдопотенциала. Вид $\Phi_{bs}(q)$ для Al вместе со значениями $|\mathbf{g}_n|$, отвечающими ОЦК, ГЦК и ГПУ структурам, представлен на рис. 2.3.

Поскольку значения $\Phi_{bs}(q)$ области $q \sim q_0$ не дают заметного вклада в U_{bs} , роль первых векторов ОЦК и ГЦК и двух первых векторов ГПУ оказывается незначительной. Из оставшихся для

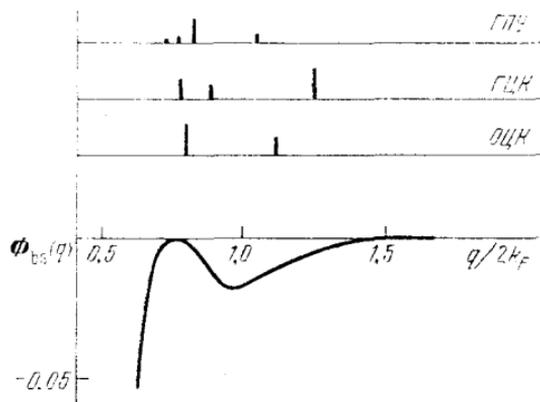


Рис. 2.3. Характеристическая функция $\Phi_{bs}(q)$ для Al.

рассмотрения наибольший вклад в $\Phi_{bs}(q)$ дает вектор (200) ГЦК структуры, что и обеспечивает в принципе наибольшую устойчивость этой структуры для алюминия в соответствии с экспериментом. Это показывает, что для качественного объяснения или предсказания стабильных кристаллических структур однокомпонентных кристаллов необходимо проводить сопоставление положения q_0 и нескольких первых векторов обратной решетки основных кристаллических структур. При этом не должна возникать та структура, первые векторы которой близки к q_0 . В то же время более стабильными должны быть такие структуры, хотя бы некоторые векторы обратной решетки которых имеют моду-

ли, меньшие $2k_F$, поскольку при $q > 2k_F$ величина $|\chi(q)/\varepsilon^*(q)|$ оказывается малой.

Разумна следующая общая формулировка рассмотренного правила: стабильны те структуры, которые имеют большое число векторов обратной решетки с модулями, меньшими $2k_F$, и одновременно достаточно удаленными от q_0 . Это правило подтверждается многими примерами. Наиболее показательно здесь на наш взгляд то, что даже появление искаженных кристаллических структур в Ga, Hg и т. д. согласуется с этим правилом.

Приведенное выше правило позволяет понять причины стабильности реализующихся в природе структур ряда чистых металлов и полупроводников и может быть использовано для первичного качественного анализа соответствующих данных. Однако лишь расчет полной энергии с учетом вкладов характеристической функции для многих векторов обратной решетки и электростатической энергии позволяет полностью объяснить стабильность той или иной структуры. Чтобы это показать, обратимся к данным по тому же алюминию.

Расчет зонной, электростатической и полной энергии алюминия был выполнен в [12]. Зонная энергия рассчитывалась с учетом более сотни векторов обратной решетки. Полученные данные приведены в табл. 2.1, причем для удобства рассмотрения зонная, электростатическая и полная энергии представлены в единицах $Z^2/2R_A$.

Таблица показывает, что при учете одной лишь электростатической энергии наиболее устойчивой является ОЦК структура, а наименее устойчивыми — гексагональные структуры с неидеальным отношением осей c/a , не равным 1,633. Если учитывать только энергию зонной структуры и сравнивать только ОЦК, ГЦК и ГПУ структуры ($c/a = 1,633$), то самой устойчивой будет ГЦК структура (это вытекает и из анализа расположения векторов g_n тех же структур по отношению к q_0), а наименее стабильной — ОЦК структура. При этом различия между зонными энергиями этих структур больше, чем между электростатическими, вследствие чего именно вклад энергии зонной структуры определяет последовательность величин полных энергий.

Казалось бы, что в этой ситуации учет вклада электростатической энергии несуществен для выявления наиболее устойчивой структуры. Однако это впечатление обманчиво, поскольку расчеты показывают, что с точки зрения одной лишь зонной энергии наиболее устойчивой будет гексагональная структура с далеким от идеальности отношением осей c/a . Уход гексагональной структуры от плотнейшей упаковки вызывает рост U_{es} , который компенсирует эффекты зонной структуры так, что полная энергия оказывается минимальной для ГЦК структуры, действительно реализующейся в природе.

Таблица 2.1. Величины α_{es} , α_{bs} , $\alpha_{полн}$ для Al

| Структура | c/a | $-\alpha_{es}^*$ | $-\alpha_{bs}$ | $-\alpha_{полн}$ |
|----------------|-------|------------------|----------------|------------------|
| ОЦК | 1 | 1,79186 | 0,01247 | 1,80433 |
| ГЦК | 1 | 1,79172 | 0,01414 | 1,80585 |
| Гексагональная | 1,5 | 1,78998 | 0,01489 | 1,80487 |
| » | 1,6 | 1,79156 | 0,01395 | 1,80551 |
| ГПУ | 1,633 | 1,79168 | 0,01390 | 1,80558 |
| Гексагональная | 1,7 | 1,79129 | 0,01420 | 1,80553 |
| » | 1,8 | 1,78909 | 0,01583 | 1,80492 |
| » | 1,9 | 1,78497 | 0,01874 | 1,80370 |

*) Отметим, что α_{es} относится к любому материалу с соответствующей структурой, а не только к Al.

Кстати, это показывает, что анализ устойчивости структур только по $\Phi_{bs}(g_n)$ для нескольких первых векторов g_n весьма условен и должен дополняться расчетом U_{bs} для большого числа g_n .

Таким образом, минимум полной энергии, обеспечивающий стабильность той или иной кристаллической структуры, обуславливается балансом зонной и электростатической энергий, и в общем случае нельзя указать на единственный фактор или единственную характерную особенность, однозначно определяющие появление той или иной кристаллической структуры. Тем не менее, можно указать на определенную роль или существенный вклад тех или иных факторов в формирование некоторых особенностей кристаллических структур. Так, вклад электростатической энергии обеспечивает появление плотноупакованных структур, а выбор наиболее устойчивой из них обуславливается зонной энергией (и в частности, правилом: «векторы» g_n должны избегать точки q_0 и быть меньше $2k_F$).

Появление искаженных структур в металлах не может быть вызвано вкладом электростатической энергии. Его причина кроется в поведении характеристической функции n , как правило, в близости q_0 к положению g_n плотноупакованных структур, причем само поведение характеристической функции в данном аспекте определяется поведением псевдопотенциала.

Здесь следует обсудить еще один важный вопрос — о влиянии на структуру структурно-независимой части полной энергии. Сама его постановка может показаться парадоксальной, поскольку с самого начала этой главы утверждалось, что структурно-независимая часть полной энергии определяется только газом свободных электронов и не влияет на взаимное расположение атомов. Однако в действительности это верно лишь отчасти, по-

сколько именно структурно-независимая часть полной энергии определяет в основном (на 90%) межатомные расстояния в кристаллах. Структурно-зависимая часть энергии определяет только остальные 10%. Таким образом, энергия U_0 определяет приближительные межатомные расстояния в металле данной валентности и, стало быть, приближительные положения векторов \mathbf{g}_n возможных кристаллических структур. В зависимости от их положения по отношению к q_0 , которое определяется поведением фактора псевдопотенциала, обуславливаемого электрон-ионными и электрон-электронными взаимодействиями, происходит выбор конкретной структуры. Таким образом, структурно-зависимая часть определяет взаимное расположение атомов при почти постоянном объеме. Важно понять, что разделение энергии на структурно-зависимую и структурно-независимую носит в известной мере условный характер.

Приведенные выше рассуждения основывались на анализе поведения составляющих энергии в обратном \mathbf{q} -пространстве. Поскольку представления функций в прямом пространстве и в обратном равноправны, попытаемся провести аналогичные рассуждения, базируясь на представлении полной энергии в прямом пространстве.

Соответствующие выражения для зонной и полной энергии могут быть получены, если использовать определенные во Введении потенциалы косвенного $\Phi_{bs}(\mathbf{r})$, и полного $\Phi(\mathbf{r})$ межатомного взаимодействия

$$\begin{aligned}\Phi_{bs}(\mathbf{r}) &= \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int \Phi_{bs}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{q}, \\ \Phi(\mathbf{r}) &= \frac{(Ze)^2}{r} + \Phi_{bs}(\mathbf{r}).\end{aligned}\tag{6.19}$$

С учетом, например, (6.19), зонная энергия может быть записана в виде

$$U_{bs} = \frac{1}{2N} \sum_j \sum_{j'} \Phi_{bs}(|\mathbf{r}|).\tag{6.20}$$

При больших r функция $\Phi_{bs}(r)$ описывает кулоновский потенциал притяжения. Такое поведение $\Phi_{bs}(r)$ при больших r может быть понято, если учесть, что при малых q функция $\Phi_{bs}(q) \sim \sim q^{-2}$, а фурье-преобразование функций такого типа приводит в прямом пространстве к функциям, убывающим, как r^{-1} , на больших расстояниях.

Интересной особенностью $\Phi_{bs}(r)$, а также $\Phi(r)$, является их немонотонное осциллирующее изменение с ростом r , которое при больших r переходит во фриделевские осцилляции типа $(k_F r)^{-3} \cos 2k_F r$. Их возникновение обусловлено существованием

сильных особенностей типа $(1 - \eta)^{-1}$ во второй производной характеристической функции $\Phi_{bs}(q)$ [13] при $q \sim 2k_F$.

В области не слишком больших r функция $\Phi(r)$ также носит осциллирующий характер, определяющийся, вообще говоря, не только существованием особенностей $\varepsilon(q)$, но и поведением формфакторов псевдопотенциалов. В этой области r наибольший интерес представляет положение первого минимума функции $\Phi(r)$, которое в принципе должно быть связано с расстоянием между ближайшими соседями в рассматриваемом кристалле. Вид $\Phi(r)$ для алюминия в области, захватывающей положение радиусов нескольких первых координационных сфер, представлен на рис. 2.4. Кривая показывает, что, действительно, положение минимума $\Phi(r)$ соответствует расстоянию между ближайшими соседями.

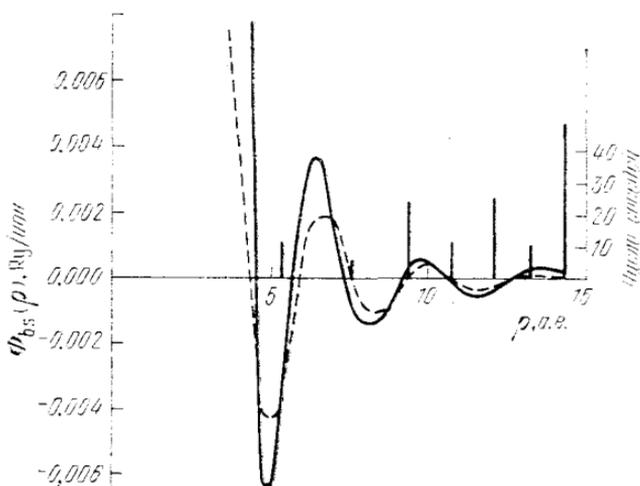


Рис. 2.4. Межатомный потенциал $\Phi_{bs}(r)$ для Al. Сплошная линия — расчет методом псевдопотенциалов, штриховая — асимптотическое приближение.

Однако здесь следует напомнить, что межатомные расстояния определяются не только структурно-зависимой частью полной энергии, но и структурно-независимой. Рассмотренная здесь функция $\Phi(r)$ была получена из структурно-зависимой части полной энергии, и поэтому к ней следовало бы добавить член, связанный со структурно-независимой частью. За счет этого члена, описывающего достаточно сильное отталкивание между ионами, расстояние между ионами может прийти на окрестность не минимума, а максимума потенциала, связанного со структурой, т. е. с атомными перегруппировками. В этом случае энергия кристалла может уменьшиться и тогда, когда часть атомов сблизится между собой, а часть удалится, это приведет фактически к искажению «идеальных» структур. Действительно, та-

кой является причина образования искаженных кристаллических структур у таких металлов, как галлий или ртуть.

Таким образом, объяснение стабильности тех или иных структур может быть равным образом проведено при рассмотрении как в обратном, так и в прямом пространстве. С чисто математической точки зрения анализ и соответствующие расчеты проще вести в обратном пространстве, поскольку в прямом пространстве требуется вычислять суммы, состоящие из весьма большого числа членов, вклады которых с увеличением номера координационной сферы меняются осциллирующим образом. В то же время качественный анализ в прямом пространстве в ряде случаев более прозрачен и нагляден, что может оказаться весьма существенным для лучшего физического понимания полученного результата.

Следует отметить, что приведенные выше схемы рассуждений и результирующие формулы являются общепризнанными, и анализ стабильности кристаллических структур базируется именно на них. В то же время продолжается развитие теории в направлении поиска лучших поправок на обмен и корреляцию, лучших псевдопотенциалов, в том числе нелокальных, учитывающих d - и f -резонансы, $(s-d)$ -гибридизацию [14] и т. д.

Теперь обсудим еще один вопрос, имеющий общее значение — это вопрос об особой роли взаимодействия сферы Ферми и границы зоны Бриллюэна, в момент касания которых

$$2k_F = g_n, \quad (6.21)$$

и знаменатель в члене, отвечающем второму порядку теории возмущений ряда Рэля — Шредингера, обращается в нуль. Появляющаяся при этом сингулярность в $\epsilon(q)$, как полагал Джонс [15—16], приводит к прохождению U_{bs} через минимум, что и объясняет фазовые переходы при достижении электронной концентрацией критических значений, отвечающих условию (6.21). Этот переход в литературе называется одним из правил Юм-Розери.

Согласно теории возмущений закон дисперсии $E(\mathbf{k})$ с учетом второго порядка теории возмущений записывается следующим образом:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \mathbf{k}^2 + \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle + \sum'_n \frac{|\langle \mathbf{k} + \mathbf{g}_n | W | \mathbf{k} \rangle|^2}{\frac{1}{2} (\mathbf{k}^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{g}_n|^2)}. \quad (6.22)$$

Вид $E(\mathbf{k})$ в этом приближении дан на рис. 2.5, который показывает, что вблизи энергетической щели функция $E(\mathbf{k})$ расходится. Точное выражение для $E(\mathbf{k})$ в двухволновой модели вблизи границы зоны Бриллюэна находится из секулярного уравнения

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} \mathbf{k}^2 - E(\mathbf{k}) & W_{\mathbf{g}_n} \\ W_{\mathbf{g}_n} & \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{g}_n|^2 - E(\mathbf{k}) \end{vmatrix} = 0 \quad (6.23)$$

и записывается в виде

$$E(\mathbf{k}) = \frac{1}{4} \left\{ \mathbf{k}^2 + |\mathbf{k} + \mathbf{g}_n|^2 \pm \left[\frac{1}{2} \mathbf{k}^2 - \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{g}_n|^2 + 4W_{\mathbf{g}_n}^2 \right]^{1/2} \right\}. \quad (6.24)$$

Здесь $W_{\mathbf{g}_n} \equiv \langle \mathbf{k} + \mathbf{g}_n | W | \mathbf{k} \rangle$. Закон дисперсии $E(\mathbf{k})$ в виде (6.24) также приведен на рис. 2.5. Сравнение $E(\mathbf{k})$ в виде (6.22) и (6.24) показывает, что вблизи границы зоны Бриллюэна закон дисперсии плохо аппроксимируется во втором порядке теории возмущений (6.22).

В работе [17] был проведен аккуратный подсчет плотности состояний и соответствующей полной энергии (в расчете на один ион). Полученные выражения из-за громоздкости здесь не воспроизводятся, но на рис. 2.6 приводятся результаты вычислений зависимости $E(\mathbf{k})$, $n(E)$ и U_{bs} по этим формулам и во втором порядке теории возмущений (6.22). Хотя кривые $E(\mathbf{k})$ и $n(E)$ для этих случаев заметно расходятся, зависимости U_{bs} от числа электронов различаются сравнительно слабо и в обоих случаях не проходят через минимум вблизи $g_n \sim 2k_F$. Полученный в [17] результат имеет большое значение по нескольким причинам.

Во-первых, он указывает на некорректность представлений, развитых в [15], о том, что в области касания ферми-сферы (или ферми-поверхности) границей зоны Бриллюэна зонная энергия проходит через минимум. В связи с этим предлагавшееся в [15] объяснение правила Юм — Розери оказывается несостоятельным. Согласно [17] полученный в [15] результат был обусловлен тем, что при проведении расчетов полной энергии учитывались вклады не во всей ферми-сфере, а лишь в конусе с телесным углом $4\pi/N_p$, где N_p — число эквивалентных граней зоны Бриллюэна. При этом оказалась неучтенной значительная часть эффекта энергетической щели (рис. 2.7).

Во-вторых, полученный в [17] результат показывает, что вблизи $g_n \sim 2k$ полная энергия изменяется достаточно быстро за счет корневых особенностей Ван Хова в плотности состояний, которые приводят к разрывам в третьей и более старших производных:

$$\left. \frac{d^3 U_{bs}}{dZ^3} \right|_{E_F} = - \frac{1}{n(E_F)^3} \left(\frac{dn(E)}{dE} \right)_{E_F}. \quad (6.25)$$

Эти изменения могут быть причиной понижения стабильности кристаллической структуры той фазы, для которой g_n становится равным $2k_F$. Однако из-за плавности уменьшения U_{bs} с ростом Z не удастся предложить строгого критерия предсказания областей стабильности и неустойчивости тех или иных кристаллических структур. Все же стоит отметить, что наиболее вероятной

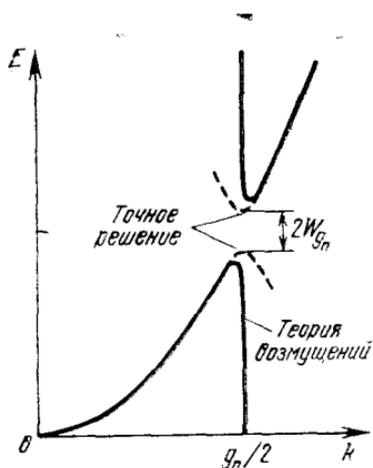


Рис. 2.5. Закон дисперсии $E(k)$.

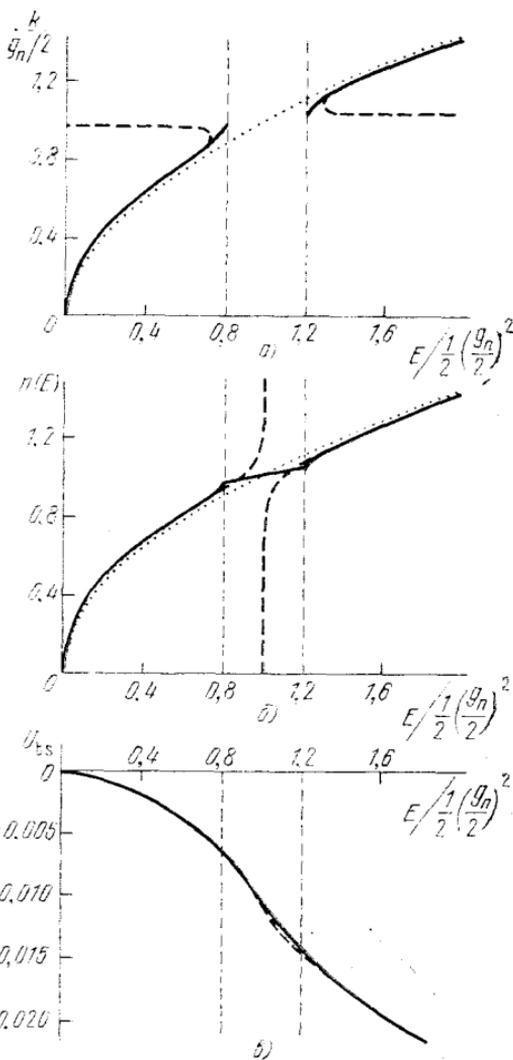


Рис. 2.6. Закон дисперсии (а), плотность состояний $n(E)$ (б) и отклонение полной энергии металла от величины, рассчитанной в приближении свободных электронов, U_{bs} (в) вблизи границы зоны Бриллюэна. Сплошные кривые — точное решение, штриховые — во втором порядке теории возмущений, точки — газ свободных электронов. Вертикальные линии соответствуют условию $g_n = 2k_F$.

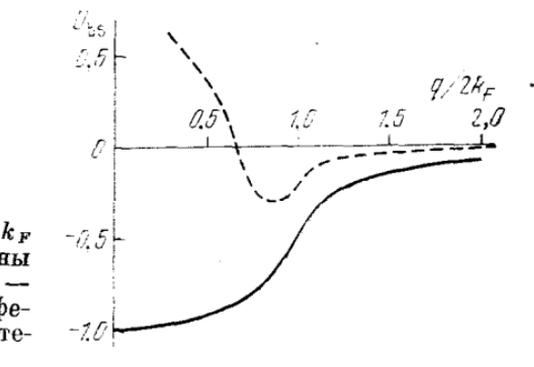
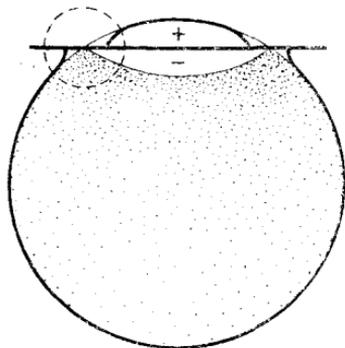


Рис. 2.7. Зависимость U_{bs} от $q/2k_F$ при учете одной грани зоны Бриллюэна. Сплошная линия — суммирование по всей ферми-сфере; штриховая — по конусу с телесным углом $4\pi/N$.

областью перехода может быть область $g_n \sim 2k_F$, поскольку U_{bs} меняется здесь несколько быстрее, чем в соседних областях [30].

Наконец, в-третьих, полученный в [17] результат указывает на допустимость во многих случаях использования второго порядка теории возмущений (6.22) в приближении ферми-сферы для вычисления энергии зонной структуры. Причина этого, согласно [17], обусловлена тем, что в этих расчетах суммирование проводится по всем занятым состояниям как ниже, так и выше энергетической щели, и поскольку $E(\mathbf{k})$ ниже и выше щели зависит от \mathbf{k} симметрично, эти вклады в значительной мере компенсируют друг друга, и результирующая ошибка оказывается весьма малой. Это хорошо видно из рис. 2.8.



В то же время наблюдающееся небольшое различие между результатами точного расчета и во втором порядке теории возмущений (6.22) показывает, что если для сравнения с экспериментом существенны не сами значения U_{bs} тех или иных фаз, а их разности, то точность расчетов во втором порядке теории возмущений (6.22) может оказаться недостаточной.

Рис. 2.8. Различные области, дающие вклад в полную энергию. Области «+» и «-» дают взаимно компенсирующиеся вклады.

Действительно, ряд последних работ [18—21] показывает, что для анализа некоторых вопросов стабильности кристаллических структур целесообразен учет и третьего, и более старших порядков теории возмущений. Очевидно, представляет интерес проведение анализа, подобного [17], и для этих порядков. По-видимому, также необходимо изучить вопрос о том, все ли вышеприведенные выводы сохраняются, если расчеты будут проводиться в рамках нелокальной ОПВ-теории.

Проведенный анализ проблемы стабильности кристаллов на основе рассмотрения только $U_{bs}^{(1)}$ относится в полной мере лишь к однокомпонентным кристаллам. Тем не менее, нередко, особенно в ранних работах, он использовался и для оценки энергетических характеристик сплавов. В ряде работ именно такое приближение называлось приближением виртуального или среднего кристалла. Несомненно, более корректно использовать для оценки энергетических характеристик кристаллов соотношение для полной энергии, включающее и $U_{bs}^{(2)}$, которое равно

$$U_{bs}^{(2)} = \frac{\bar{\Omega}}{8\pi} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q}^2 \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{q})}{\varepsilon^*(\mathbf{q})} C(\mathbf{q}) C^*(\mathbf{q}) |\Delta W^b(\mathbf{q})|^2. \quad (6.26)$$

Вообще говоря, как правило, разность фурье-образов потенциалов компонент должна быть меньше их среднего значения для одних и тех же значений \mathbf{q} , и поэтому может показаться, что величиной $U_{bs}^{(2)}$ действительно можно пренебречь. Это положение и находится в основе представлений, что энергетические характеристики кристаллов можно оценивать по (6.17). Однако на самом деле такие представления в принципе ошибочны. $U_{bs}^{(1)}$ является суммой по значениям \mathbf{q} , равным векторам обратной решетки. В то же время суммирование в (6.26) проводится по всему континууму значений \mathbf{q} , в том числе и для сравнительно небольших значений \mathbf{q} , для которых формфакторы $W_A^b(\mathbf{q})$ и $W_B^b(\mathbf{q})$ могут быть заметно больше, чем $W_A^b(\mathbf{g}_n)$ и $W_B^b(\mathbf{g}_n)$. В связи с этим разность формфакторов псевдопотенциалов компонент может оказаться по величине сравнимой со средним значением этих формфакторов, а в некоторых случаях даже превышать его. Поэтому пренебрегать второй суммой в (6.14) можно далеко не всегда.

Получим явные выражения для трех различных случаев: полный беспорядок в расположении атомов разного сорта по узлам кристаллической решетки, полный порядок в расположении атомов, ближний порядок. Начнем с выражений для энергии неупорядоченного сплава, под которым здесь и далее мы будем подразумевать сплав без дальнего порядка, т. е. сплав, в котором атомы распределены по узлам решетки или полностью хаотически, или с какой-то степенью ближнего порядка.

Для таких сплавов из (6.9) следует:

$$C(\mathbf{q})C^*(\mathbf{q}) = \frac{1}{N^2} \sum_{\mathbf{v}} \sum_{\mathbf{v}'} \langle (c_{\mathbf{v}} - c)(c_{\mathbf{v}'} - c) \rangle e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{t}_{\mathbf{v}} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}'})}. \quad (6.27)$$

Поскольку $c_{\mathbf{v}} = 1$, лишь если в \mathbf{v} -м узле находится атом сорта B , то

$$c_{\mathbf{v}}c_{\mathbf{v}'} = cP_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{BB}, \quad (6.28)$$

где $P_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{BB}$ — вероятность события, при котором атом B находится в узле \mathbf{v} при условии, что в узле \mathbf{v}' также находится атом сорта B . Подставляя (6.28) в (6.27) и заменяя $\mathbf{t}_{\mathbf{v}} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}'} = \rho_i$, получаем

$$|C(\mathbf{q})|^2 = \frac{1}{N} \sum_i (cP_i^{BB} - c^2) e^{-i\mathbf{q}\rho_i}. \quad (6.29)$$

При переходе от (6.27) к (6.28) и далее учтено, что при увеличении ρ_i функция $P_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}^{BB}$ сравнительно быстро убывает, и поэтому суммирование в (6.29) может быть заменено суммированием по одному индексу i , но результат должен быть умножен на N .

Используя теорему о полной вероятности

$$P_i^{BB} + P_i^{BA} = 1 \quad (6.30)$$

и введя параметр ближнего порядка [22]

$$\alpha_i = 1 - \frac{P_i^{BA}}{1-c}, \quad (6.31)$$

найдем:

$$|C(\mathbf{q})|^2 = \frac{c(1-c)}{N} \sum_{\rho_i} \alpha(\rho_i) e^{-i\mathbf{q}\rho_i}. \quad (6.32)$$

Суммирование в (6.32) ведется по всем векторам ρ_i . Таким образом, при наличии ближнего порядка

$$U_{bs}^{(2)} = \frac{\bar{\Omega}}{8\pi N} \sum_{\rho_i} \sum'_{\mathbf{q}} q^2 \frac{1-\varepsilon(\mathbf{q})}{\varepsilon^*(\mathbf{q})} |\Delta W^b(\mathbf{q})|^2 c(1-c) \alpha(\rho_i) e^{-i\mathbf{q}\rho_i}. \quad (6.33)$$

Если $\alpha(\rho_i)$ не зависит от ориентации ρ_i , то можно, заменив суммирование интегрированием, а затем усреднив по ориентациям между \mathbf{q} и ρ_i , получить

$$U_{bs}^{(2)} = c(1-c) \sum_i C_i \alpha_i V_{bs}(\rho_i). \quad (6.34)$$

Здесь C_i — координационное число для i -й координационной сферы, а $V_{bs}(\rho_i)$ имеет вид

$$V_{bs}(\rho_i) = \frac{\bar{\Omega}}{\pi^2} \int d\mathbf{q} q^2 \mathcal{F}_{p,bs}(\mathbf{q}) \frac{\sin \mathbf{q}\rho_i}{q\rho_i}. \quad (6.35)$$

Здесь разностное $\mathcal{F}_{p,bs}$:

$$\mathcal{F}_{p,bs}(\mathbf{q}) = \frac{\bar{\Omega}}{8\pi} |\Delta W^b(\mathbf{q})|^2 q^2 \frac{1-\varepsilon(\mathbf{q})}{\varepsilon^*(\mathbf{q})}. \quad (6.36)$$

Если ближний порядок отсутствует, то все α_i равны нулю, кроме α_0 , равного единице. В этом приближении, соответствующем случаю полного беспорядка в расположении атомов разного сорта по узлам кристаллической решетки, вторая сумма в выражении для зонной энергии, отвечающая разности формфакторов компонент, будет иметь вид (в представлении через суммирование по \mathbf{q}):

$$U_{bs, \text{хаот}}^{(2)} = \frac{\bar{\Omega}}{8\pi} \sum'_{\mathbf{q}} q^2 \frac{1-\varepsilon(\mathbf{q})}{\varepsilon^*(\mathbf{q})} \left\{ \frac{c}{N} (1-c) |\Delta W^b(\mathbf{q})|^2 \right\}. \quad (6.37)$$

Таким образом, вся зонная энергия полностью неупорядоченного

сплава может быть записана следующим образом:

$$U_{\text{bs, хаот}} = \frac{\bar{\Omega}}{8\pi} \sum_{\mathbf{q}}' \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{q})}{\varepsilon^*(\mathbf{q})} \mathbf{q}^2 \left\{ |\overline{W}^b(\mathbf{q})|^2 \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}_n} + \frac{c(1-c)}{N} |\Delta W^b(\mathbf{q})|^2 \right\}. \quad (6.38)$$

В случае же присутствия в сплаве ближнего порядка вся зонная энергия сплава будет иметь вид

$$U_{\text{bs, бп}} = \frac{\bar{\Omega}}{8\pi} \sum_{\mathbf{q}}' \mathbf{q}^2 \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{q})}{\varepsilon^*(\mathbf{q})} \left\{ |\overline{W}^b(\mathbf{q})|^2 \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}_n} + \frac{c(1-c)}{N} \sum_{\rho_i} \alpha(\rho_i) |\Delta W^b(\mathbf{q})|^2 e^{-i\mathbf{q}\rho_i} \right\}. \quad (6.39)$$

Следовательно, для сплавов, в которых нет дальнего порядка, энергетические характеристики должны оцениваться по (6.38) или (6.39), в зависимости от присутствия или отсутствия ближнего порядка. В теоретических исследованиях до сих пор чаще использовалась формула (6.38), хотя ближний порядок — широко распространенное явление [23], и исключением, скорее, являются сплавы без ближнего порядка, чем с ближним. Это объясняется уже устаревшими представлениями о незначительном вкладе эффектов ближнего порядка, повышением трудоемкости расчетов при его учете и недостаточной разработанностью электронной теории ближнего порядка в приближении псевдопотенциала.

Теперь получим выражения для U_{bs} в случае, когда в сплаве существует дальний порядок. Из предыдущего рассмотрения видно, что фактически задача сводится к анализу $\mathcal{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{r})$ для расположения атомов, соответствующего дальнему порядку. Если атомы в сплаве расположены полностью упорядоченно, то удобно суммирование по кристаллу разбить на суммирование по узлам элементарной ячейки \mathbf{v} и по центрам элементарных ячеек \mathbf{j} . В этом случае

$$\mathcal{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{j}} \sum_{\mathbf{v}} \left\{ (1 - c_{\mathbf{v}\mathbf{j}}) W_A^b(\mathbf{r} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}\mathbf{j}}) + c_{\mathbf{v}\mathbf{j}} W_B^b(\mathbf{r} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}\mathbf{j}}) \right\}. \quad (6.40)$$

Фурье-преобразование этого выражения дает

$$\mathcal{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{j}} \sum_{\mathbf{v}} \left\{ (1 - c_{\mathbf{v}\mathbf{j}}) W_A^b(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{t}_{\mathbf{v}\mathbf{j}}} + c_{\mathbf{v}\mathbf{j}} W_B^b(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{t}_{\mathbf{v}\mathbf{j}}} \right\}. \quad (6.41)$$

Поскольку все элементарные ячейки по определению одинаковы, то $e^{-i\mathbf{q}\mathbf{t}_{\mathbf{j}}}$ можно вынести за знак суммы ($\mathbf{t}_{\mathbf{v}\mathbf{j}} = \mathbf{t}_{\mathbf{v}} + \mathbf{t}_{\mathbf{j}}$), и тогда

$$\mathcal{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left\{ \sum_{\mathbf{j}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{t}_{\mathbf{j}}} \right\} \sum_{\mathbf{v}} \left[(1 - c_{\mathbf{v}}) W_A^b(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{t}_{\mathbf{v}}} + c_{\mathbf{v}} W_B^b(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{t}_{\mathbf{v}}} \right]. \quad (6.42)$$

Очевидно, что первая сумма в (6.42) ...

$$\frac{1}{N'} \sum_j e^{-i\mathbf{q}\mathbf{t}_j} = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{g}_n}, \quad (6.43)$$

где N' — число элементарных ячеек в кристалле. Фактически это означает, что (6.43) эквивалентно первому уравнению в (6.9), только здесь суммирование проводится по центрам элементарных ячеек, а не по всем атомам, как было в (6.9). Суммирование по индексу ν дает «псевдопотенциальную» структурную амплитуду элементарной ячейки, аналогичную рентгеновской. В ней вместо атомных факторов рассеяния рентгеновских лучей фигурируют формфакторы псевдопотенциалов, т. е. факторы рассеяния электронных волн.

Так, для кристаллов с кубической ячейкой типа Cu_3Au можно получить:

$$W_{\mathbf{я}}^b(\mathbf{q}) = \frac{1}{n'} \{W_B^b(\mathbf{q}) + W_A^b(\mathbf{q}) [e^{-\pi i(H_1+H_2)} + e^{-\pi i(H_2+H_3)} + e^{-\pi i(H_3+H_1)}]\}, \quad (6.44)$$

где n' — число атомов в элементарной ячейке.

Для узлов обратной решетки с компонентами H_1, H_2, H_3 одинаковой четности (им соответствуют $\mathbf{g}_{n, f}$ — основные векторы обратной решетки) имеем:

$$W_{\mathbf{я}}^b(\mathbf{q}) = \frac{1}{4} \{W_B^b(\mathbf{q}) + 3W_A^b(\mathbf{q})\} = \overline{W}^b(\mathbf{q}). \quad (6.45)$$

Для узлов с компонентами H_1, H_2, H_3 разной четности (им соответствуют $\mathbf{g}_{n, ss}$ — сверхструктурные векторы обратной решетки) имеем:

$$W_{\mathbf{я}}^b(\mathbf{q}) = \frac{1}{4} \{W_B^b(\mathbf{q}) - W_A^b(\mathbf{q})\} = \frac{1}{4} \Delta W^b(\mathbf{q}). \quad (6.46)$$

В результате формфактор псевдопотенциала кристалла, приходящийся на один ион, будет равен

$$\mathcal{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{q}) = \begin{cases} \overline{W}^b(\mathbf{q}) & \text{при } H_1, H_2, H_3 \text{ одинаковой четности,} \\ \frac{1}{4} \Delta W^b(\mathbf{q}) & \text{при } H_1, H_2, H_3 \text{ разной четности.} \end{cases} \quad (6.47)$$

Аналогично для кубических кристаллов типа CuZn можно получить

$$\mathcal{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{q}) = \begin{cases} \overline{W}^b(\mathbf{q}) & \text{при } H_1 + H_2 + H_3 = 2n, \\ \frac{1}{2} \Delta W^b(\mathbf{q}) & \text{при } H_1 + H_2 + H_3 = 2n + 1, \end{cases} \quad (6.48)$$

Напомним, что сверхструктуры типа Cu_3Au в разупорядоченном состоянии переходят в ГЦК структуру, а типа CuZn — в ОЦК.

Сходные выражения могут быть получены и для других сверхструктур. Схема проведенного расчета несколько отличается от схемы рассуждений, которые проводились в начале настоящего параграфа, однако легко показать, что из (6.27) могут быть прямо получены и выражения типа (6.45), и другие подобные выражения.

Таким образом, энергия зонной структуры упорядоченных по типу CuZn сплавов имеет вид

$$U_{bs} = \frac{\bar{\Omega}}{8\pi} \sum'_{n,f} g_{n,f}^2 \frac{1 - \varepsilon(g_{n,f})}{\varepsilon^*(g_{n,f})} |\bar{W}^b(g_{n,f})|^2 + \\ + \frac{\bar{\Omega}}{8\pi} \sum_{n,ss} g_{n,ss}^2 \frac{1 - \varepsilon(g_{n,ss})}{\varepsilon^*(g_{n,ss})} \frac{|\Delta W^b(g_{n,ss})|^2}{4}. \quad (6.49)$$

Очевидно теперь, что аналогичные выражения могут быть получены и для сплавов, упорядоченных по любому другому типу. При рассмотрении конкретных результатов исследования ряда сплавов некоторые из подобных выражений будут приведены в том числе и для частично упорядоченных сплавов.

Стоит еще раз указать, что существует определенная аналогия между формулами для квадрата модуля матричного элемента перехода электрона из состояния $|k\rangle$ в состояние $\langle k+q|$ и формулами интенсивности рассеяния рентгеновских лучей (нейтронов и электронов). Поэтому последними можно в ряде случаев пользоваться для получения выражения квадрата модуля фактора псевдопотенциала кристалла в сплавах с различным типом порядка, в том числе — и для частичного дальнего, который для краткости нами не рассматривался. Однако не следует забывать, что зависимости величин факторов псевдопотенциалов от волнового вектора q существенно отличаются от соответствующих рентгеновских, нейтронных или электронных, и поэтому никакие численные оценки по аналогии с оценками из теории рассеяния рентгеновских лучей или его аналогов не могут быть корректными.

В заключение параграфа отметим, что полученные выше формулы справедливы в полной мере лишь для чистых простых металлов и их сплавов. При введении псевдопотенциала благородных металлов согласно Харрисону [42] рассматривается дополнительно потенциал гибридизации, учет которого приводит к заметному усложнению формул полной энергии металлов и сплавов. С этими соотношениями можно познакомиться в оригинальных работах [43—46]. Укажем лишь, что потенциал межатомного

взаимодействия благородных и переходных металлов и потенциал упорядочения их сплавов содержат не только осцилляции Фриделевского типа, но и члены, имеющие в аргументе косинуса $2\sqrt{E_d}$ вместо $2k_F$ [47].

§ 19. Электростатическая энергия

Теперь получим выражения для электростатической энергии одно- и двухкомпонентных сплавов. Как и в случае зонной структуры, рассмотрим сначала общие выражения, затем случай однокомпонентного кристалла, после чего — сплавы, полностью неупорядоченные, с ближним и дальним порядком.

Для однокомпонентных кристаллов электростатическая энергия может быть вычислена методом Эвальда [24—25] как электростатическая энергия системы зарядов в однородном компенсирующем поле. В работе [26] этот метод был распространен и на сплавы. Здесь изложение будет следовать работе [9].

Пусть по узлам кристаллической решетки каким-то образом (хаотически, с некоторой степенью ближнего или дальнего порядка) расположены положительные точечные заряды Z_A^* и Z_B^* , концентрация которых соответственно равна $1 - c$ и c . Эта совокупность зарядов «погружена» в однородно-распределенный отрицательный заряд с плотностью $\bar{Z}^*/\bar{\Omega} = [(1 - c)Z_A^* + cZ_B^*]/[(1 - c)\Omega_A + c\Omega_B]^{-1}$. Очевидно, что при такой плотности заряда кристалл в целом электронейтрален. Плотность заряда, обусловленная положительными точечными зарядами в точке r , равна

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} \{(1 - c_{\nu})Z_A^*(\mathbf{r} - \mathbf{t}_{\nu}) + c_{\nu}Z_B^*(\mathbf{r} - \mathbf{t}_{\nu})\}. \quad (6.50)$$

Здесь функции $Z_A^*(\mathbf{r} - \mathbf{t}_{\nu})$ и $Z_B^*(\mathbf{r} - \mathbf{t}_{\nu})$ имеют характер δ -функций, поскольку заряды принимаются за точечные. Для проведения дальнейшего суммирования необходимо добавить в места расположения точечных ионов гауссовы шапки положительного и отрицательного зарядов. Рассчитаем сначала потенциал φ_1 суммарного однородного отрицательного заряда и совокупности гауссовых «положительных» шапок $\Delta\rho_1$. Последние имеют вид

$$\Delta\rho_1 = \sum_{\nu} \{(1 - c_{\nu})Z_A^*e^{-\eta|\mathbf{r}-\mathbf{t}_{\nu}|^2} + c_{\nu}Z_B^*e^{-\eta|\mathbf{r}-\mathbf{t}_{\nu}|^2}\left(\frac{\eta}{\pi}\right)^{3/2}\}. \quad (6.51)$$

Разлагая $\Delta\rho_1$ в ряд Фурье, добавляя фурье-трансформанту однородного заряда и решая уравнение Пуассона, получаем для

потенциала суммарного заряда:

$$\varphi_1(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}}' \frac{e^{-q^2/4\eta}}{q^2} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{v}} \left\{ (1 - c_{\mathbf{v}}) Z_A^* + c_{\mathbf{v}} Z_B^* \right\} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{t}_{\mathbf{v}}}. \quad (6.52)$$

Потенциал φ_2 , обусловленный совокупностью точечных положительных зарядов и гауссовых шапок отрицательного заряда (эти шапки точно компенсируют шапки положительных зарядов), также получается интегрированием уравнения Пуассона. Выражение для φ_2 можно записать так:

$$\varphi_2(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{v}} \left\{ (1 - c_{\mathbf{v}}) Z_A^* + c_{\mathbf{v}} Z_B^* \right\} \frac{1 - \operatorname{erf} \left[\sqrt{\eta} |\mathbf{r} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}}| \right]}{|\mathbf{r} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}}|}. \quad (6.53)$$

Суммарный потенциал $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$ не должен зависеть от η , поскольку гауссовы шапки не носят физического характера. Сумма отрицательных и положительных гауссовых шапок равна нулю, что позволяет выбрать постоянную интегрирования равной $-\pi \bar{Z}^*(\eta \Omega)^{-1}$.

Из электродинамики известно, что полная энергия заряда, распределенного в поле $\varphi(\mathbf{r})$, равна

$$U_{\text{es}} = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (6.54)$$

Подставляя найденную выше $\varphi(\mathbf{r})$ в (6.50) и проведя ряд преобразований, получим в расчете на один ион

$$\begin{aligned} U_{\text{es}} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}}' \frac{1}{q^2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\eta}\right) \left[(\bar{Z}^*)^2 |S(\mathbf{q})|^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + (Z_A^* - Z_B^*)^2 |C(\mathbf{q})|^2 \right] + \frac{1}{N} \sum_{\substack{\mathbf{v} \\ \mathbf{v}' \neq \mathbf{v}}} \sum_{\mathbf{v}'} \left[(\bar{Z}^*)^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + (c_{\mathbf{v}} - c) \bar{Z}^* (Z_A^* - Z_B^*) + (c_{\mathbf{v}'} - c) \bar{Z}^* (Z_A^* - Z_B^*) + \right. \right. \\ \left. \left. + (c_{\mathbf{v}'} - c)(c_{\mathbf{v}} - c) (Z_A^* - Z_B^*)^2 \right] \frac{1 - \operatorname{erf} \left(\sqrt{\eta} |t_{\mathbf{v}} - t_{\mathbf{v}'}| \right)}{|t_{\mathbf{v}} - t_{\mathbf{v}'}|} - \right. \\ \left. - \frac{\pi}{\eta \Omega} (\bar{Z}^*)^2 - 2 \sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \bar{Z}^{*2} \right\}. \quad (6.55) \end{aligned}$$

Разделяя вклады «среднего» кристалла и флуктуаций заряда, обусловленных флуктуациями состава в сплаве, получим

$$U_{\text{es}} = \frac{\bar{Z}^{*2}}{2} \left\{ \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}}' \frac{1}{q^2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\eta}\right) \left| S(\mathbf{q}) \right|^2 + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{v}} \sum'_{\mathbf{v}'} \left\{ \frac{1 - \operatorname{erf}(\sqrt{\eta} |t_{\mathbf{v}} - t_{\mathbf{v}'}|)}{|t_{\mathbf{v}} - t_{\mathbf{v}'}|} - \frac{\pi}{\eta \Omega} - 2 \sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \right\} + \\
& + \frac{(Z_A^* - Z_B^*)^2}{2} \left\{ \frac{4\pi}{\Omega} \sum'_{\mathbf{q}} \frac{1}{q^2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\eta}\right) |C(\mathbf{q})|^2 + \right. \\
& + \frac{1}{N} c(1-c) \sum_{\mathbf{v}} \sum'_{\mathbf{v}'} (c_{\mathbf{v}} c_{\mathbf{v}'} - c^2) \frac{1 - \operatorname{erf}(\sqrt{\eta} |t_{\mathbf{v}} - t_{\mathbf{v}'}|)}{|t_{\mathbf{v}} - t_{\mathbf{v}'}|} - \\
& \left. - 2 \sqrt{\frac{\eta}{\pi}} c(1-c) \right\}. \quad (6.56)
\end{aligned}$$

Здесь выражение в первой фигурной скобке отвечает среднему кристаллу, а во второй — характеризует энергию, обусловленную флуктуациями заряда.

Параметр Эвальда η можно выбрать так, чтобы суммы по \mathbf{v} и \mathbf{v}' были малыми. Тогда результирующее общее выражение для электростатической энергии сплава может быть записано следующим образом:

$$\begin{aligned}
U_{es} = & \frac{(\bar{Z}^*)^2}{2} \left\{ \frac{4\pi}{\Omega} \sum'_{\mathbf{q}} \frac{1}{q^2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\eta}\right) |S(\mathbf{q})|^2 - \frac{\pi}{\eta \Omega} - 2 \sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \right\} + \\
& + \frac{(Z_A^* - Z_B^*)^2}{2} \left\{ \frac{4\pi}{\Omega} \sum'_{\mathbf{q}} \frac{1}{q^2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\eta}\right) |C(\mathbf{q})|^2 - 2 \sqrt{\frac{\eta}{\pi}} c(1-c) \right\}. \quad (6.57)
\end{aligned}$$

Формула электростатической энергии однокомпонентных кристаллов может быть получена из (6.57), если положить концентрацию $c = 0$. Тогда

$$U_{es} = \frac{1}{2} Z^{*2} \left\{ \frac{4\pi}{\Omega} \sum'_{\mathbf{q}} \frac{1}{q^2} e^{-q^2/4\eta} |S(\mathbf{q})|^2 - \frac{\pi}{\eta \Omega} - 2 \sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \right\}. \quad (6.58)$$

Выражение в фигурных скобках принято обозначать α_{es} , и его величины для различных структур приведены в табл. 2.1. Видно, что электростатическая энергия способствует повышению компактности структуры. Так, при отступлении гексагональной структуры от плотной упаковки U_{es} растет. Рост U_{es} отмечается и при переходе от плотноупакованных кубических структур ГЦК и ОЦК к простой кубической ($\alpha_{es} = 1,76012$) и алмазоподобной ($\alpha_{es} = -1,67100$). Наиболее устойчивой с точки зрения U_{es} должна быть ОЦК структура. Ее большая устойчивость по сравнению с ГЦК и ГПУ определяется эффектом вторых соседей.

Для анализа U_{es} сплавов воспользуемся значениями $|S(\mathbf{q})|^2$ и $|C(\mathbf{q})|^2$, приведенными ранее. Подставляя их в (6.57), можно по-

лучить следующие выражения для электростатической энергии полностью упорядоченного сплава, сплава с ближним порядком и полностью неупорядоченного сплава.

а) Полностью упорядоченный сплав:

$$U_{\text{ес, уп}} = \frac{\bar{Z}^{*2}}{2} \left\{ \frac{4\pi}{\bar{\Omega}} \sum'_{n,f} \frac{1}{g_{n,f}^2} \exp\left(-\frac{g_{n,f}^2}{4\eta}\right) |S(g_{n,f})|^2 - \frac{\pi}{\eta\bar{\Omega}} - 2\sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \right\} + \frac{(Z_A^* - Z_B^*)^2}{2} \left\{ \frac{4\pi}{\bar{\Omega}} \sum'_{n,ss} \frac{1}{g_{n,ss}^2} \exp\left(-\frac{g_{n,ss}^2}{4\eta}\right) |C(g_{n,ss})|^2 - 2c(1-c)\sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \right\}. \quad (6.59)$$

б) Сплав с ближним порядком:

$$U_{\text{ес, бп}} = \frac{1}{2} \bar{Z}^{*2} \left\{ \frac{4\pi}{\bar{\Omega}} \sum'_{n,f} \frac{1}{g_{n,f}^2} \exp\left(-\frac{g_{n,f}^2}{4\eta}\right) |S(g_{n,f})|^2 - \frac{\pi}{\eta\bar{\Omega}} - 2\sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \right\} + \frac{(Z_A^* - Z_B^*)^2}{2} \left\{ \frac{4\pi}{N\bar{\Omega}} \sum'_{q} \frac{1}{q^2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\eta}\right) \sum_{q_i} c(1-c)\alpha(\rho_i)e^{-q_i} - 2c(1-c)\sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \right\}. \quad (6.60)$$

в) Полностью неупорядоченный сплав:

$$U_{\text{ес, хаот}} = \frac{1}{2} \bar{Z}^{*2} \left\{ \frac{4\pi}{\bar{\Omega}} \sum'_{n,f} \frac{1}{g_{n,f}^2} \exp\left(-\frac{g_{n,f}^2}{4\eta}\right) |S(g_{n,f})|^2 - \frac{\pi}{\eta\bar{\Omega}} - 2\sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \right\} + \frac{(Z_A^* - Z_B^*)^2}{2} \left\{ \frac{4\pi}{N\bar{\Omega}} \sum'_{q} \frac{1}{q^2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\eta}\right) c(1-c) - 2c(1-c)\sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \right\}. \quad (6.61)$$

В [26] показано, что для неупорядоченного сплава выражение во второй фигурной скобке обращается в нуль.

§ 20. Полная внутренняя энергия сплава во втором порядке теории возмущений и в локальном приближении

Конфигурационная часть полной внутренней энергии сплава, состоящая из зонной и электростатической энергии, определяет стабильность кристаллических структур при низких температурах (в принципе это относится к 0 К, если пренебречь вкладом нулевых колебаний). Здесь мы также не сочли возможным обсуждать проблемы, связанные с потерей механической устойчивости

решетки за счет эффектов сдвига, с которыми можно познакомиться, например, в [27—28].

Выпишем выражения для конфигурационной части внутренней полной энергии соответственно для кристаллов с дальним порядком, без дальнего, но с ближним, и для полностью неупорядоченного сплава.

1. Сплав с совершенным дальним порядком. Из (6.26), (6.49), (6.59) следует, что для упорядоченного сплава конфигурационная часть полной энергии может быть записана следующим образом:

$$\begin{aligned}
 U_{\text{конф}} = & \frac{1}{2} \left\{ \bar{Z}^{*2} \left[\frac{4\pi}{\bar{\Omega}} \sum'_{n,f} \frac{1}{g_{n,f}^2} \exp\left(-\frac{g_{n,f}^2}{4\eta}\right) |S(g_{n,f})|^2 - \frac{\pi}{\eta\bar{\Omega}} - \right. \right. \\
 & \left. \left. - 2\sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \right] + \frac{\bar{\Omega}}{4\pi} \sum'_{n,f} g_{n,f}^2 \frac{1 - \varepsilon(g_{n,f})}{\varepsilon^*(g_{n,f})} |S(g_{n,f})|^2 |\bar{W}^b(g_{n,f})|^2 \right\} + \\
 & + \frac{1}{2} \left\{ (Z_A^* - Z_B^*)^2 \left[\frac{4\pi}{\bar{\Omega}} \sum_{n,ss} \frac{1}{g_{n,ss}^2} \exp\left(-\frac{g_{n,ss}^2}{4\eta}\right) |C(g_{n,ss})|^2 - \right. \right. \\
 & \left. \left. - 2c(1-c)\sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \right] + \frac{\bar{\Omega}}{4\pi} \sum_{n,ss} g_{n,ss}^2 \frac{1 - \varepsilon(g_{n,ss})}{\varepsilon^*(g_{n,ss})} |C(g_{n,ss})|^2 \times \right. \\
 & \left. \times |\Delta W^b(g_{n,ss})|^2 \right\}. \quad (6.62)
 \end{aligned}$$

Выражение в первой фигурной скобке (6.62) отвечает вкладу среднего кристалла, а во второй — флуктуационной части. Существенно, что в отличие от однокомпонентного кристалла при суммировании в (6.62) определенный вклад в энергию дают члены с относительно малыми волновыми векторами. Поэтому флуктуационный член может быть отнюдь не малым. Вследствие этого уже в самых первых работах по электронной теории металлических сплавов достаточно внимательным образом рассматривались и проблемы упорядоченных сплавов.

Полученные выражения могут быть использованы для анализа устойчивости кристаллических структур тех или иных упорядоченных сплавов. Для этого их следует подставлять в соответствующие выражения для термодинамического потенциала, находить точки равенства этих потенциалов у соседствующих, например, фаз, или вычислять конфигурационные энергии разных фаз и т. д. В этой связи представляет интерес другой (конечно, это другой с математической точки зрения, но не более) путь, являющийся сочетанием псевдопотенциальной теории сплава и статистическо-термодинамической теории, использующей метод статистических концентрационных волн.

Согласно [6] тип упорядочения, возникающего ниже определенной температуры T_c (температуры упорядочения), определя-

ется симметрией фурье-образа потенциала упорядочения, причем температура упорядочения и глубина минимума фурье-образа связаны соотношением

$$T_c = -(1 - c)cW(\mathbf{g}_n, \dots). \quad (6.63)$$

Поэтому для определения типа и температуры упорядочения, выявления области существования упорядоченной фазы достаточно рассчитывать не полную энергию сплава, а лишь фурье-компоненту энергии упорядочения в окрестности ее минимума. Разумеется, само положение минимума также должно быть найдено с помощью расчета. Иными словами, необходимо найти распределение фурье-образа потенциала упорядочения в обратном пространстве, отыскать минимумы, найти их симметрию и глубину, и этих данных может быть достаточно для нахождения стабильных упорядоченных фаз, их типа, области существования, температур переходов и т. д.

Рассмотрим предложенный в [6] путь нахождения фурье-образа потенциала упорядочения. Начнем с анализа зонной энергии, причем исходным будет соотношение (6.26):

$$U_{bs}^{(2)} = \frac{\bar{\Omega}}{8\pi} \sum_{\mathbf{q}}' \mathbf{q}^2 \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{q})}{\varepsilon^*(\mathbf{q})} \left| \Delta W^b(\mathbf{q}) \right|^2 |C(\mathbf{q})|^2. \quad (6.64)$$

Известно, что произвольный волновой вектор \mathbf{q} можно представить как сумму ближайшего к нему вектора обратной решетки \mathbf{g}_n и разности рассматриваемого вектора \mathbf{q} и \mathbf{g}_n :

$$\mathbf{q} = \mathbf{g}_n + \Delta\mathbf{q}. \quad (6.65)$$

Тогда суммирование по \mathbf{q} в (6.26) можно разбить на суммирование по $\Delta\mathbf{q}$ в первой зоне Бриллюэна и по векторам обратной решетки \mathbf{g}_n :

$$U_{bs}^{(2)} = \frac{\bar{\Omega}}{8\pi} \sum_{\Delta\mathbf{q}}' \sum_n' |\mathbf{g}_n + \Delta\mathbf{q}|^2 |\Delta W^b(\mathbf{g}_n + \Delta\mathbf{q})|^2 \times \\ \times \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{g}_n + \Delta\mathbf{q})}{\varepsilon^*(\mathbf{g}_n + \Delta\mathbf{q})} |C(\mathbf{g}_n + \Delta\mathbf{q})|^2. \quad (6.66)$$

Функция $|C(\mathbf{q})|^2$ обладает трансляционной симметрией, и поэтому

$$|C(\mathbf{q})|^2 = |C(\Delta\mathbf{q})|^2. \quad (6.67)$$

Обозначим теперь сумму по векторам обратной решетки в (6.66) через

$$V_{bs}(\Delta\mathbf{q}) = \frac{\bar{\Omega}_0}{4\pi} \left\{ \sum_n |\mathbf{g}_n + \Delta\mathbf{q}|^2 |\Delta W^b(\mathbf{g}_n + \Delta\mathbf{q})|^2 \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{g}_n + \Delta\mathbf{q})}{\varepsilon^*(\mathbf{g}_n + \Delta\mathbf{q})} - \right. \\ \left. - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} |\Delta W^b(\mathbf{q})|^2 \mathbf{q}^2 \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{q})}{\varepsilon^*(\mathbf{q})} \right\}. \quad (6.68)$$

(Последняя сумма в (6.68) появляется, поскольку мы опустили штрихи в первой сумме). Тогда флуктуационная часть полной зонной энергии будет записана следующим образом:

$$U_{\text{bs}}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\Delta \mathbf{q}} V_{\text{bs}}(\Delta \mathbf{q}) |C(\Delta \mathbf{q})|^2. \quad (6.69)$$

Ясно, что $V_{\text{bs}}(\Delta \mathbf{q})$ будет давать фурье-компоненту зонной части потенциала упорядочения в первой зоне Бриллюэна.

Аналогичное рассмотрение следует провести и для электростатической части полной энергии. Здесь исходным соотношением будет формула (6.57). Преобразуя ее аналогично выражениям зонной энергии, получим

$$U_{\text{es}}^{(2)} = \frac{1}{2} (Z_A^* - Z_B^*)^2 \left\{ \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\Delta \mathbf{q}}' \sum_n \frac{1}{q^2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\eta}\right) |C(\mathbf{q})|^2 - \right. \\ \left. - 2c(1-c) \sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \right\} = \frac{1}{2} \sum_{\Delta \mathbf{q}} |C(\Delta \mathbf{q})|^2 V_{\text{es}}(\Delta \mathbf{q}), \quad (6.70)$$

где фурье-компоненту электростатической энергии $V_{\text{es}}(\Delta \mathbf{q})$ следует писать в виде:

$$V_{\text{es}}(\Delta \mathbf{q}) = \frac{4\pi}{\Omega} \left\{ \sum_n \frac{(\Delta Z^*)^2}{|g_n + \Delta \mathbf{q}|^2} \exp\left(-\frac{|g_n + \Delta \mathbf{q}|^2}{4\eta}\right) - \right. \\ \left. - \frac{1}{N} \sum_q \frac{(\Delta Z^*)^2}{q^2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\eta}\right) \right\}. \quad (6.71)$$

В результате выражение для всей конфигурационной энергии будет иметь вид:

$$U^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\Delta \mathbf{q}} |C(\Delta \mathbf{q})|^2 V(\Delta \mathbf{q}), \quad (6.72)$$

где

$$V(\Delta \mathbf{q}) = V_{\text{bs}}(\Delta \mathbf{q}) + V_{\text{es}}(\Delta \mathbf{q}). \quad (6.73)$$

Последнее выражение и является фурье-компонентой потенциала упорядочения. Вычисляя $V(\Delta \mathbf{q})$ для наиболее характерных точек или направлений в первой зоне Бриллюэна, а при необходимости — и во всей этой зоне, можно всегда найти положения минимумов $V(\Delta \mathbf{q})$, рассчитать величину $V(\Delta \mathbf{q})$ для тех значений векторов, которые должны соответствовать сверхструктурным узлам обратной решетки. Отметим, что сам потенциал упорядочения

$$V(\rho_i) = V_{AA}(\rho_i) + V_{BB}(\rho_i) - 2V_{AB}(\rho_i) \quad (6.74)$$

будет выглядеть следующим образом:

$$V(\rho_i) = \frac{2}{N} \sum_q' \mathcal{F}_P(q) e^{iq\rho_i}, \quad (6.75)$$

или

$$V(\rho_i) = \frac{\bar{\Omega}}{\pi^2} \int dq q^2 \mathcal{F}_P(q) \frac{\sin q\rho_i}{q\rho_i}, \quad (6.76)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_P(q) = & \frac{\bar{\Omega}}{8\pi} |\Delta W^b(q)|^2 q^2 \frac{1-\varepsilon(q)}{\varepsilon^*(q)} + \\ & + \frac{2\pi}{\bar{\Omega}} (\Delta Z^*)^2 \frac{1}{q^2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\eta}\right) = \mathcal{F}_{bs}(q) + \mathcal{F}_{es}(q). \end{aligned} \quad (6.77)$$

Легко видеть, что $V(\rho_i)$ может быть представлено в виде

$$\begin{aligned} V(\rho_i) = & \frac{\bar{\Omega}}{\pi^2} \int dq q^2 \frac{\sin q\rho_i}{q\rho_i} \left\{ \frac{\bar{\Omega}}{8\pi} q^2 \frac{1-\varepsilon(q)}{\varepsilon^*(q)} |W_B^b(q)|^2 + \right. \\ & + \frac{2\pi}{q^2} Z_B^{*2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\eta}\right) \left. \right\} - \frac{2\bar{\Omega}}{\pi^2} \int dq q^2 \frac{\sin q\rho_i}{q\rho_i} \left\{ \frac{\bar{\Omega}}{8\pi} q^2 \frac{1-\varepsilon(q)}{\varepsilon^*(q)} W_A^b(q) \times \right. \\ & \times W_B^b(q) + \frac{2\pi}{q^2} Z_A^* Z_B^* \exp\left(-\frac{q^2}{4\eta}\right) \left. \right\} + \frac{\bar{\Omega}}{\pi^2} \int dq q^2 \frac{\sin q\rho_i}{q\rho_i} \times \\ & \times \left\{ \frac{\bar{\Omega}}{8\pi} q^2 \frac{1-\varepsilon(q)}{\varepsilon^*(q)} |W_A^b(q)|^2 + \frac{2\pi}{q^2} Z_A^{*2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\eta}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (6.78)$$

Каждый из интегралов в (6.78) соответствует полному эффективному потенциалу межатомного взаимодействия и зависит от межатомного расстояния квазиосциллирующим образом. Для неперегородных металлов поведение этих потенциалов соответствует фриделевским осцилляциям. Очевидно, что аналогичным будет поведение и суммы этих интегралов, составляющей потенциал упорядочения.

Выражения типа (6.73) могут быть получены и для сплавов со сложной структурой. Соответствующие формулы могут быть найдены, например, в [30, 31].

2. Сплав с ближним порядком. Выражение для конфигурационной энергии сплавов с ближним порядком можно получить из (6.33) и (6.60), и оно записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} U_{\text{конф.бп}} = & \frac{1}{2} \left\{ Z^{*2} \left[\frac{4\pi}{\bar{\Omega}} \sum_{n,f}' \frac{1}{g_{n,f}^2} \exp\left(-\frac{g_{n,f}^2}{4\eta}\right) |S(g_{n,f})|^2 - \frac{\pi}{\eta\bar{\Omega}} - \right. \right. \\ & \left. \left. - 2 \sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \right] + \frac{\bar{\Omega}}{4\pi} \sum_{n,f}' g_{n,f}^2 \frac{1-\varepsilon(g_{n,f})}{\varepsilon^*(g_{n,f})} |S(g_{n,f})|^2 \overline{|W^b(g_{n,f})|^2} \right\} + \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{2} \left\{ \Delta Z^{*2} \left[\frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\mathbf{q}}' \frac{1}{q^2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\eta}\right) |C(\mathbf{q})|^2 - 2c(1-c) \sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \right] + \right. \\ \left. + \frac{\bar{\Omega}}{4\pi} \sum_{\mathbf{q}}' q^2 \frac{1-\varepsilon(\mathbf{q})}{\varepsilon^*(\mathbf{q})} |C(\mathbf{q})|^2 |\Delta W^b(\mathbf{q})|^2 \right\}. \quad (6.79)$$

Первая часть этого выражения отвечает, как и ранее, среднему кристаллу, и если при возникновении ближнего порядка не происходит изменения средних межатомных расстояний, то этот член формулы (6.79) не будет влиять на формирование ближнего порядка. Вопрос о влиянии изменения средних межатомных расстояний и энергии среднего кристалла на ближний порядок впервые был поставлен в [8].

Вторая часть формулы (6.79) определяет энергию сплава, обусловленную ближним порядком, и для случая, когда $\alpha(\rho_i)$ не зависит от ориентации ρ_i , ее удобно записать в виде

$$U_{\text{конф,бп}} = c(1-c) \sum_i C_i \alpha_i V(\rho_i). \quad (6.80)$$

Здесь $V(\rho_i)$ определяется по формуле (6.76).

Полученные соотношения позволяют рассчитывать энергию, обусловленную ближним порядком, однако для этого необходимо знать не только потенциалы упорядочения, причем в возможно большем числе координационных сфер, но и сами параметры ближнего порядка. Поэтому они не могут быть по существу использованы для предсказания ближнего порядка, а лишь для каких-то его оценок в тех случаях, когда вклад какой-либо сферы должен превалировать, и это известно из независимых соображений. Такая ситуация встречается весьма редко.

Более перспективным является несколько иной путь использования этих соотношений, предложенный в [9, 32—34]. Он основан на том, что равновесному ближнему порядку должен отвечать минимум свободной энергии (более полно — минимум термодинамического потенциала), и поэтому, чтобы получить равновесные значения параметров ближнего порядка, необходимо подставить найденные выше выражения для конфигурационной энергии сплава в формулу для свободной энергии и минимизировать свободную энергию по параметрам ближнего порядка. Полагая при этом параметры ближнего порядка независимыми, можно получить:

$$\frac{\alpha_1}{(1-\alpha_1)^2} = c(1-c) \left\{ \exp\left(\frac{V(\rho_i)}{k_B T}\right) - 1 \right\}. \quad (6.81)$$

Эта формула позволяет рассчитывать параметр ближнего порядка на первой координационной сфере, если его вклад в энер-

гию сплава значительно больше вкладов других координационных сфер. Это приближение нельзя считать достаточно строгим, хотя оно часто используется и сейчас при анализе экспериментальных данных [23]. Более последовательно использовать для расчета параметров ближнего порядка найденные по (6.75)–(6.76) значения $V(\rho_i)$, если их комбинировать с соотношениями, полученными в статистической теории ближнего порядка в [29, 35]:

$$\alpha(\rho_i) = \int \frac{e^{-iq\rho_i} dq}{1 - \frac{c(1-c)}{k_B T} \sum_{\rho \neq 0} V(\rho_i) e^{iq\rho_i}}. \quad (6.82)$$

Вид (6.82) показывает, что для нахождения параметров ближнего порядка этим методом необходимо суммирование по элементарной ячейке обратного пространства. Это означает, что вклад в $U_{\text{конф, об}}$ и $\alpha(\rho_i)$ будут давать и члены с весьма малыми q . Поэтому эта область зонной и электростатической энергий должна специально анализироваться.

3. Полностью неупорядоченный сплав. Конфигурационная энергия полностью неупорядоченного сплава может быть получена либо из (6.79), либо из более ранних выражений, и имеет вид

$$\begin{aligned} U_{\text{конф, хаот}} = & \\ & = \frac{1}{2} \left\{ \bar{Z}^{*2} \left[\frac{4\pi}{\bar{\Omega}} \sum'_{n,f} \frac{1}{g_{n,f}^2} \exp\left(-\frac{g_{n,f}^2}{4\eta}\right) |S(g_{n,f})|^2 - \frac{\pi}{\eta\bar{\Omega}} - \right. \right. \\ & - \left. \left. 2\sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \right] + \frac{\bar{\Omega}}{4\pi} \sum'_{n,f} \frac{1 - \varepsilon(g_{n,f})}{\varepsilon^*(g_{n,f})} |S(g_{n,f})|^2 |W^b(g_{n,f})|^2 \right\} + \\ & + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\bar{\Omega}}{4\pi N} c(1-c) \sum'_{\mathbf{q}} \mathbf{q}^2 \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{q})}{\varepsilon^*(\mathbf{q})} |\Delta W^b(\mathbf{q})|^2 \right\}. \quad (6.83) \end{aligned}$$

Как и выражения конфигурационной энергии сплавов с дальним и ближним порядком, она состоит из части, описывающей энергию среднего кристалла, а также из части, отвечающей флуктуациям состава сплава. Обе они могут давать заметный вклад в конфигурационную энергию, причем последняя из них — из-за больших матричных элементов псевдопотенциалов при малых \mathbf{q} и из-за расходимости электростатической энергии (также при малых \mathbf{q}). Анализ корректности вычисления флуктуационного члена всегда должен проводиться при вычислении конфигурационной энергии неупорядоченных сплавов — сплавов без ближнего порядка и с ним.

§ 21. Учет высших порядков теории возмущений

Существенный шаг в псевдопотенциальной теории сплавов сделан в [20, 21]. В [20] рассмотрен случай сплава с дальним порядком или соединения, а сплава с ближним порядком — в [21], где была предпринята попытка учесть высшие порядки теории возмущений. Отметим, что поскольку учет второго порядка теории возмущений эквивалентен модели парных взаимодействий, то учет более высоких порядков равносильен учету многоионных взаимодействий. Проведенный в [20] анализ показал, что вторым порядком можно ограничиться лишь, если выполнено условие

$$W(\mathbf{q})/E_F \ll 1. \quad (6.84)$$

При появлении упорядоченных фаз возникают сверхструктурные рефлексy обратной решетки при сравнительно малых \mathbf{q} , для которых формфакторы псевдопотенциалов и их разности могут не быть малыми. По оценкам авторов типичной оказывается ситуация, когда

$$\left(\frac{W(\mathbf{g}_{n,ss})}{E_F} \right)^2 \sim \left| \frac{W(\mathbf{g}_{n,f})}{E_F} \right|. \quad (6.85)$$

В связи с этим если для среднего формфактора компонент при наименьшем $\mathbf{g}_{n,f}$ достаточно учета вклада второго порядка теории возмущения, то для разностного, отвечающего сверхструктурному узлу $\mathbf{g}_{n,ss}$, необходим учет всех порядков, вплоть до четвертого. Это соответствует учету трех- и четырехчастичных взаимодействий. Основываясь на идеях работы [36], авторы [20] показали, что учет третьего и четвертого порядков можно в основном свести к замене обычного псевдопотенциала эффективным, но зависящим от \mathbf{k} :

$$\begin{aligned} \bar{W}(\mathbf{g}_n, \mathbf{k}) = & W(\mathbf{g}_n) + \sum'_{n \neq n'} \frac{W(\mathbf{g}_{n'}) W(\mathbf{g}_{n'} - \mathbf{g}_n)}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k} + \mathbf{g}_{n'}}^0} + \\ & + \sum'_{n \neq n'} \sum'_{n'' \neq n} \frac{W(\mathbf{g}_{n''}) W(\mathbf{g}_{n''} - \mathbf{g}_{n'}) W(\mathbf{g}_{n'} - \mathbf{g}_n)}{(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k} + \mathbf{g}_{n''}}^0) (E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k} + \mathbf{g}_{n'}}^0)}. \quad (6.86) \end{aligned}$$

Здесь под \mathbf{g}_n понимаются все узлы (структурные и сверхструктурные), для которых не выполняется условие (6.84), $E_{\mathbf{k}}^0$ — энергия свободного электрона. При этом авторы обращают внимание на то обстоятельство, что при выходе за третий порядок необходим учет отклонения формы ферми-поверхности от сферической, и предлагают процедуру такого учета. После перехода к эф-

фактивному псевдопотенциалу $\bar{W}(\mathbf{g}_n, \mathbf{k})$ энергия $E_{\mathbf{k}}$ примет вид

$$E_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}}^0 + \sum_n' \frac{W(\mathbf{g}_n) \bar{W}(\mathbf{g}_n, \mathbf{k})}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{g}_n}^0}. \quad (6.87)$$

Полная зонная энергия упорядоченного сплава может быть записана следующим образом:

$$U_{\text{bs}} = U_{\text{bs}}^{(2)} + \sum_{n,f} \Delta U_{\text{bs}}(\mathbf{g}_n, f) + \sum_{n,ss} \Delta U_{\text{bs}}(\mathbf{g}_n, ss). \quad (6.88)$$

Здесь $U_{\text{bs}}^{(2)}$ — зонная энергия во втором порядке, которую ранее обозначали просто U_{bs} ; $\Delta U_{\text{bs}}(\mathbf{g}_n, f)$ и $\Delta U_{\text{bs}}(\mathbf{g}_n, ss)$ — поправки третьего и четвертого порядков за счет структурных и сверхструктурных узлов, для которых не выполняется условие (6.84). Энергия кристалла, обусловленная одним лишь парным взаимодействием, характеризует, по мнению авторов [20], «металлическую» часть энергии связи, и она состоит из электростатической и зонной энергий:

$$U_{\text{met}} = U_{\text{es}} + U_{\text{bs}}^{(2)}. \quad (6.89)$$

Энергетические же добавки высших порядков характеризуют ковалентную часть энергии связи. Поскольку далее в [20] теория использовалась для расчета стабильности кристаллических фаз совместно с статистической теорией [6], было важно найти фурье-компоненту потенциала упорядочения $V(\rho)$ для характерных точек в первой зоне Бриллюэна. Она является суммой «металлической» и «ковалентной» частей

$$V(\mathbf{g}_n, ss) = V^{\text{met}}(\mathbf{g}_n, ss) + V^{\text{cov}}(\mathbf{g}_n, ss). \quad (6.90)$$

Здесь $V^{\text{met}}(\mathbf{g}_n, ss)$ соответствует ранее изложенной энергии парного взаимодействия, а

$$V^{\text{cov}}(\mathbf{k}) = \frac{\bar{\Omega}}{4\pi} \sum_{n_1} \frac{\bar{W}^b(\mathbf{g}_{n_1})}{\varepsilon(\mathbf{g}_{n_1})} \left\{ \sum_{n_2} \Phi(\mathbf{g}_{n_1}, \mathbf{k} + \mathbf{g}_{n_2}) - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \Phi(\mathbf{g}_{n_1}, \mathbf{q}) \right\} \quad (6.91)$$

(последний член в фигурной скобке появляется за счет исключения из конфигурационной энергии члена $V^{\text{cov}}(R=0)$, а

$$\Phi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \frac{\Delta W^b(\mathbf{q}_2) \Delta W^b(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1)}{\varepsilon(\mathbf{q}_2) \varepsilon(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1)} \left\{ \mathbf{q}_1^2 [\varepsilon(\mathbf{q}_1) - 1] [2\varepsilon(\mathbf{q}_1) + 1] I(\mathbf{q}_2) + \mathbf{q}_2^2 [\varepsilon(\mathbf{q}_2) - 1] [2\varepsilon(\mathbf{q}_2) + 1] [I(\mathbf{q}_1) + I(\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1)] \right\}. \quad (6.92)$$

Здесь

$$I(\mathbf{k}, \mathbf{g}_n) = (E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}+\mathbf{g}_n}^0)^{-1},$$

$$I(\mathbf{k}, \mathbf{g}_n', \mathbf{g}_n'') = (E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}+\mathbf{g}_n'}^0)^{-1} (E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}+\mathbf{g}_n''}^0)^{-1}. \quad (6.93)$$

При построении теории, учитывающей вклад третьего порядка в энергию ближнего порядка, авторы [21, 37] исходили из формализма, предложенного в [18]. Согласно [18] полная энергия кристалла в n -м порядке теории возмущений имеет вид

$$U = U^{(0)} + U^{(1)} + U_{\text{bs}}^{(2)} + \dots + U_{\text{bs}}^{(n)}. \quad (6.94)$$

Для третьего порядка

$$U_{\text{bs}}^{(3)} = \bar{\Omega} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} \frac{W_{\mathbf{q}_1}^b W_{\mathbf{q}_2}^b W_{\mathbf{q}_3}^b}{\varepsilon^*(\mathbf{q}_1) \varepsilon^*(\mathbf{q}_2) \varepsilon^*(\mathbf{q}_3)} \times$$

$$\times \Lambda^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) S(\mathbf{q}_1) S(\mathbf{q}_2) S(\mathbf{q}_3) \Delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3). \quad (6.95)$$

Здесь в (6.95) $\Delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3)$ описывает закон сохранения импульса; $\Lambda^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3)$ — неприводимый трехполюсник, отвечающий кольцевой диаграмме с тремя «хвостами» внешнего поля. Эти выражения для рассматриваемого случая имеют вид

$$\Delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) = \begin{cases} 1 & \text{при } \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 = 0, \\ 0 & \text{при } \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 \neq 0, \end{cases} \quad (6.96)$$

$$\Lambda^{(3)}(\mathbf{q}, |\mathbf{q} + \mathbf{g}_n|, \mathbf{g}_n) = \frac{2}{3} \frac{(m^*)^2}{\pi} [q^2 g^2 - (\mathbf{q}\mathbf{g})^2]^{-1/2} \times$$

$$\times \left\{ \frac{\mathbf{q}\mathbf{g} + g^2}{g|\mathbf{q} + \mathbf{g}|} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| - \frac{\mathbf{q}\mathbf{g}}{qg} \ln \left| \frac{2k_F + |\mathbf{q} + \mathbf{g}|}{2k_F - |\mathbf{q} + \mathbf{g}|} \right| + \right.$$

$$\left. + \frac{q^2 + \mathbf{q}\mathbf{g}}{q|\mathbf{q} + \mathbf{g}|} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| - D \left[\ln \frac{1 - DA}{1 + DA}, \quad q_R > k_F \right] \right\}. \quad (6.97)$$

Здесь m^* — эффективная масса,

$$D = \sqrt{\left(\frac{k_F}{q_R}\right)^2 - 1}, \quad q_R = \frac{1}{2} \frac{qg|\mathbf{q} + \mathbf{g}|}{\sqrt{q^2 g^2 - (\mathbf{q}\mathbf{g})^2}},$$

$$A = \frac{qg(\mathbf{q} + \mathbf{g})}{(2k_F)^2 \left[1 - \frac{1}{2} \frac{q^2 + g^2 + |\mathbf{q} + \mathbf{g}|^2}{(2k_F)^2} \right]}, \quad \pi \geq \arctg DA \geq 0.$$

Подставляя потенциал кристалла в форме (6.5)–(6.6) в (6.95) и переходя к фурье-образу совокупности операторов заполнения

c_v , можно получить следующее выражение для энергии зонной структуры в третьем порядке, в котором разделены вклады среднего кристалла и «разностного» члена:

$$\begin{aligned}
 U_{\text{hs}}^{(8)} = \bar{\Omega} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} \frac{\Lambda^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3)}{\varepsilon^*(\mathbf{q}_1) \varepsilon^*(\mathbf{q}_2) \varepsilon^*(\mathbf{q}_3)} \times \\
 \times \{ \overline{W^{-b}}(\mathbf{q}_1) \overline{W^b}(\mathbf{q}_2) \overline{W^b}(\mathbf{q}_3) S(\mathbf{q}_1) S(\mathbf{q}_2) S(\mathbf{q}_3) + \\
 + 3 \overline{W^{-b}}(\mathbf{q}_1) \overline{W^b}(\mathbf{q}_2) \Delta W^b(\mathbf{q}_3) S(\mathbf{q}_1) S(\mathbf{q}_2) C(\mathbf{q}_3) + \\
 + 3 \Delta W^b(\mathbf{q}_1) \Delta W^b(\mathbf{q}_2) \overline{W^b}(\mathbf{q}_3) C(\mathbf{q}_1) C(\mathbf{q}_2) S(\mathbf{q}_3) + \\
 + \Delta W^b(\mathbf{q}_1) \Delta W^b(\mathbf{q}_2) \Delta W^b(\mathbf{q}_3) C(\mathbf{q}_1) C(\mathbf{q}_2) C(\mathbf{q}_3) \} \Delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3)
 \end{aligned} \quad (6.98)$$

Анализ показывает, что первый член, стоящий в фигурной скобке, отвечает вкладу среднего кристалла, и его учет приводит лишь к появлению добавки к энергии среднего кристалла. Второй член пропорционален $S(\mathbf{q}_1)S(\mathbf{q}_2)C(\mathbf{q}_3)$ и обращается в нуль по следующим причинам.

Если $\Delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) = 1$, то $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 = 0$, и поскольку \mathbf{q}_1 и \mathbf{q}_2 — векторы обратной решетки, то и \mathbf{q}_3 будет также вектором обратной решетки, что обратит $S(\mathbf{q}_1)S(\mathbf{q}_2)C(\mathbf{q}_3)$ в нуль, так как $C(\mathbf{q}_3 = \mathbf{g}_n) = 0$. Если же $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 \neq 0$, то $\Delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) = 0$, и все равно второй член в (6.98) станет равным нулю.

Третий член (6.98) соответствует двукратному рассеянию электронов на парах ионов и должен дать некую добавку к энергии парного взаимодействия, а последний — пропорционален тройным корреляциям в твердых растворах, вероятность которых мала, и поэтому этим членом, по-видимому, можно пренебречь. В результате вклад ближнего порядка в энергию твердого раствора с учетом третьего порядка теории возмущений приобретет следующий вид:

$$\begin{aligned}
 U_{\text{hs}, 6\pi} = \frac{1}{N} c (1 - c) \sum_{\rho_i} \alpha(\rho_i) e^{-i\mathbf{q}\rho_i} \sum'_{\mathbf{q}} \left\{ |\Delta W^b(\mathbf{q})|^2 \frac{\chi(\mathbf{q})}{\varepsilon^*(\mathbf{q})} + \right. \\
 \left. + \frac{2\pi}{\Omega} \frac{\Delta Z^{*2}}{q^2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\eta}\right) + 3\bar{\Omega} \Delta W^b(\mathbf{q}) \times \right. \\
 \left. \times \left[\sum'_n \Delta W^b(|\mathbf{q} + \mathbf{g}_n|) W(\mathbf{g}_n) \frac{\Lambda^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q} + \mathbf{g}_n, \mathbf{g}_n)}{\varepsilon^*(\mathbf{q}) \varepsilon^*(\mathbf{q} + \mathbf{g}_n) \varepsilon^*(\mathbf{g}_n)} \right] \right\}, \quad (6.99)
 \end{aligned}$$

а потенциал упорядочения вместе с вкладом электростатической

энергии можно записать так:

$$V(\rho_i) = \frac{\bar{\Omega}}{\pi^2} \int \left[\frac{2\pi\Delta Z^{*2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\eta}\right)}{\bar{\Omega}q^2} + \frac{\bar{\Omega}}{8\pi} q^2 \frac{1 - \varepsilon(q)}{\varepsilon^*(q)} |\Delta W^b(q)|^2 + \right. \\ \left. + T(q) \right] \frac{\sin q\rho_i}{q\rho_i} q^2 dq. \quad (6.100)$$

Здесь

$$T(q) = 3\bar{\Omega} \frac{\Delta W^b(q)}{\varepsilon^*(q)} \sum'_n \frac{W^b(\mathbf{g}_n)}{\varepsilon^*(\mathbf{g}_n)} \frac{\Delta W^b(|\mathbf{q} + \mathbf{g}_n|)}{\varepsilon^*(|\mathbf{q} + \mathbf{g}_n|)} \Lambda^{(3)}[\mathbf{q}, (\mathbf{q} + \mathbf{g}_n), \mathbf{g}_n]. \quad (6.101)$$

Суммирование в (6.101) проводится по всем векторам обратной решетки, кроме $\mathbf{g}_n = 0$. Из последних выражений видно, что учет третьего порядка приводит к появлению дополнительного слагаемого $T(\mathbf{q})$ в выражении для полной энергии, которое может повлиять на величину потенциала упорядочения. Таким образом, третий порядок может влиять и на энергию упорядочения, и на вклад ближнего порядка в энергию сплава.

§ 22. ОПВ-нелокальная теория сплавов

Изложенные выше результаты были получены с использованием различных локальных и притом модельных потенциалов, и поэтому большой интерес представляют попытки вывода и применения для конкретных расчетов аналогичных соотношений на основе собственно псевдопотенциалов, построенных на базе приближения ортогонализированных плоских волн, так называемых ОПВ-псевдопотенциалов или «первопринципных» псевдопотенциалов.

Первой работой по псевдопотенциальной теории сплавов была работа Хейеса и др. [3], в которой была сформулирована ОПВ-нелокальная теория сплавов и рассчитаны характеристики упорядочения в сплавах $\text{Li} - \text{Mg}$. Затем последовала большая серия исследований на базе локальных модельных потенциалов, теоретическая часть которых в основном изложена выше.

Этот процесс, видимо, следует считать естественным, поскольку активное использование локальных псевдопотенциалов было связано с попытками заметно упростить вычислительную часть исследований и сделать более прозрачной физическую сущность результатов. На этом пути удалось получить ряд интересных данных. Однако поскольку до сих пор согласие расчета с экспериментом обнаруживалось не всегда, возникли предполо-

жения, что расхождения расчетов и экспериментов вызваны, в частности, излишней грубостью локальных потенциалов. Вследствие этого и возникла необходимость провести широкий цикл исследований в области теории сплавов с нелокальными ОПВ-псевдопотенциалами, что и реализуется, например, в работах Хаффера [38, 39]. В изложении основ ОПВ-теории сплавов мы будем следовать работе [39]. Исходное положение теории — подлежащий определению самосогласованный потенциал,

$$Y(\mathbf{r}) = \sum_{j(A)} Y_A(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) + \sum_{j(B)} Y_B(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (6.102)$$

подставляется в стандартное уравнение Шредингера.

Для обоих типов состояний остова ортогонализованная плоская волна с квазимпульсом \mathbf{k} ($OPW_{\mathbf{k}}$) имеет вид

$$\begin{aligned} |OPW_{\mathbf{k}}\rangle = & \mathbf{k} - \sum_{j(A)} \sum_t |r_j, At\rangle \langle r_j, At | \mathbf{k} \rangle - \\ & - \sum_{j(B)} \sum_s |r_j, Bs\rangle \langle r_j, Bs | \mathbf{k} \rangle = (1 - P_A - P_B) | \mathbf{k} \rangle. \end{aligned} \quad (6.103)$$

Здесь \mathbf{k} относится к нормированной плоской волне, P_A и P_B — проекционные операторы, а бра- и кет-векторы описывают состояние ионных остовов, центрированных в узлах \mathbf{r}_j , причем

$$\langle \mathbf{r} | r_j, At \rangle = \Psi_t^A(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad \langle \mathbf{r} | r_j, Bs \rangle = \Psi_s^B(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j). \quad (6.104)$$

Выразим теперь волновые функции $\Psi_{\mathbf{k}}$ через обобщенную ОПВ-волну (6.103):

$$|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) |OPW_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle = (1 - P_A - P_B) \Phi_{\mathbf{k}}, \quad (6.105)$$

где

$$\Phi_{\mathbf{k}} \equiv \sum_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle, \quad (6.106)$$

$\Phi_{\mathbf{k}}$ — псевдоволновая функция. Подставляя эти соотношения в уравнение Шредингера, получаем

$$(T + \mathcal{W}^p) |\Phi_{\mathbf{k}}\rangle = E_{\mathbf{k}} |\Phi_{\mathbf{k}}\rangle. \quad (6.107)$$

Здесь псевдопотенциал W имеет вид

$$\mathcal{W}^p = Y(\mathbf{r}) + (E_{\mathbf{k}} - H)(P_A + P_B). \quad (6.108)$$

Действуя гамильтонианом $H = T + Y$ на состояния остова, можно получить обобщенное на случай сплава выражение Филиппса — Клеймана для псевдопотенциала:

$$\begin{aligned} \mathcal{W}^p = & Y(\mathbf{r}) + \sum_{j(A)} \sum_t (E_{\mathbf{k}} - E_t^A) |r_j, At\rangle \langle r_j, At | + \\ & + \sum_{j(B)} \sum_s (E_{\mathbf{k}} - E_s^B) |r_j, Bs\rangle \langle r_j, Bs|. \end{aligned} \quad (6.109)$$

Далее, обобщив на случай сплава процедуру оптимизации, сформулированную в [40], и проведя линеаризацию, имеем

$$\mathscr{W} = (1 - P_A - P_B) Y + \frac{\langle \mathbf{k} | (1 - P_A - P_B) Y | \mathbf{k} \rangle}{\langle \mathbf{k} | (1 - P_A - P_B) | \mathbf{k} \rangle} (P_A + P_B). \quad (6.110)$$

Действуя оператором $Y = H - T$ на проекционные операторы, получим обобщенный на случай сплава оптимизированный псевдопотенциал Харрисона:

$$\begin{aligned} \mathscr{W} | \mathbf{k} \rangle = & Y | \mathbf{k} \rangle + \sum_{j(A)} \sum_t (k^2 + \langle \mathbf{k} | \mathscr{W} | \mathbf{k} \rangle - \\ & - E_t^A) | r_j, At \rangle \langle r_j, At | \mathbf{k} \rangle + \\ & + \sum_{j(B)} \sum_s (k^2 + \langle \mathbf{k} | \mathscr{W} | \mathbf{k} \rangle - E_s^B) | r_j, Bs \rangle \langle r_j, Bs | \mathbf{k} \rangle. \end{aligned} \quad (6.111)$$

После этого становится возможным расчет диагональных и недиагональных матричных элементов псевдопотенциала, которые могут быть выражены через псевдопотенциалы отдельных ионов. С помощью парциальных структурных факторов матричные элементы могут быть записаны следующим образом.

Недиагональные:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathscr{W} | \mathbf{k} \rangle = S_A(\mathbf{q}) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W_A | \mathbf{k} \rangle + S_B(\mathbf{q}) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W_B | \mathbf{k} \rangle, \quad (6.112)$$

где

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W_A | \mathbf{k} \rangle = & Y_A(\mathbf{q}) + \sum_t (k^2 + \langle \mathbf{k} | \mathscr{W} | \mathbf{k} \rangle - \\ & - E_t^A) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | 0, At \rangle \langle 0, At | \mathbf{k} \rangle, \end{aligned} \quad (6.113)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W_B | \mathbf{k} \rangle = & Y_B(\mathbf{q}) + \sum_s (k^2 + \langle \mathbf{k} | \mathscr{W} | \mathbf{k} \rangle - \\ & - E_s^B) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | 0, Bs \rangle \langle 0, Bs | \mathbf{k} \rangle. \end{aligned}$$

Диагональные:

$$\langle \mathbf{k} | \mathscr{W} | \mathbf{k} \rangle = (1 - c) \langle \mathbf{k} | W_A | \mathbf{k} \rangle + c \langle \mathbf{k} | W_B | \mathbf{k} \rangle. \quad (6.114)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} | W_A | \mathbf{k} \rangle = & Y_A(0) + (1 - \langle \mathbf{k} | P | \mathbf{k} \rangle)^{-1} \times \\ & \times \sum_t (k^2 + \bar{Y} - E_t^A) |\langle 0, At | \mathbf{k} \rangle|^2, \end{aligned} \quad (6.115)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} | W_B | \mathbf{k} \rangle = & Y_B(0) + (1 - \langle \mathbf{k} | P | \mathbf{k} \rangle)^{-1} \times \\ & \times \sum_s (k^2 + \bar{Y} - E_s^B) |\langle 0, Bs | \mathbf{k} \rangle|^2. \end{aligned}$$

Выше использованы следующие обозначения:

$$\bar{Y} = (1 - c) Y_A(0) + c Y_B(0), \quad (6.116)$$

$$\langle \mathbf{k} | P | \mathbf{k} \rangle = (1 - c) \sum_i |\langle \mathbf{k} | 0, A_i \rangle|^2 + c \sum_s |\langle \mathbf{k} | 0, B_s \rangle|^2.$$

Важный качественный вывод из этих соотношений, сделанный в [39], состоит в том, что оптимизированные формфакторы каждого компонента зависят и от другого компонента сплава и поэтому отличаются от формфакторов чистых компонентов. При этом отличие не сводится к простому изменению атомного удельного объема и плотности валентных электронов.

Поскольку самосогласованный потенциал кристалла неизвестен, расчеты ведут, начиная с электрон-ионных потенциалов, которые подставляют вместо $W_A(W_B)$ в полученные выше соотношения, и затем проводят линейное экранирование однородным электронным газом плотности $\rho = \bar{Z}\bar{\Omega}^{-1}$ (атомный объем $\bar{\Omega}$ предпочтительнее находить из условия термодинамической стабильности). В итоге матричный элемент самосогласованного потенциала примет вид

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W_{A,B} | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W_{A,B}^b | \mathbf{k} \rangle + W_{A,B}^{\text{экр}}(\mathbf{q}), \quad (6.117)$$

где

$$W_{A,B}^{\text{экр}}(\mathbf{q}) = \frac{4[1 - f(q)]}{\varepsilon^*(q) \pi^2 q^2} \int_{|\mathbf{k}| < k_F} \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W_{A,B}^b | \mathbf{k} \rangle}{k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2} d\mathbf{k}, \quad (6.118)$$

$$\varepsilon^*(q) = 1 + [1 - f(q)] [\varepsilon(q) - 1]. \quad (6.119)$$

Здесь $f(q)$ — функция, учитывающая поправки на обмен и корреляцию, причем в [39] использованы эти поправки в форме [41]. Отметим, что в [39] электрон-ионный потенциал строится, как и для чистых металлов, X_α -приближении. При этом обращается внимание на следующие обстоятельства.

1) При его построении используется всего один свободный параметр, описывающий многоэлектронные взаимодействия.

2) Нормализованная ОПВ-плотность состоит из постоянного $\Omega^{-1}(1 - \langle \mathbf{k} | P | \mathbf{k} \rangle)^{-1}$ и локализованных членов

$$N^{-1} \langle \mathbf{k} | P_A | \mathbf{k} \rangle (1 - \langle \mathbf{k} | P | \mathbf{k} \rangle)^{-1} \text{ и } N^{-1} \langle \mathbf{k} | P_B | \mathbf{k} \rangle (1 - \langle \mathbf{k} | P | \mathbf{k} \rangle)^{-1},$$

центрированных в узлах решетки и описывающих ортогонализа-
ционные дырки. Комбинация их с ионными зарядами дает

эффективные валентности:

$$Z_{A(B)}^* = Z_{A(B)} + \frac{1}{N} \sum_{|\mathbf{k}| < k_F} \frac{\langle \mathbf{k} | P_{A(B)} | \mathbf{k} \rangle}{1 - \langle \mathbf{k} | P | \mathbf{k} \rangle}, \quad (6.120)$$

которые отличаются от валентностей в чистых металлах.

3) Теория позволяет получить собственные значения энергии электронов ионных остовов:

$$\bar{Y} - E_{l(s)}^{A(B)} = -\frac{18}{5} \left(\frac{\bar{Z}^*}{r_0} \right) + \bar{Y}^b + \bar{Y}^{\text{ex}} + Y_{A(B)}^{\text{OPW}} - \varepsilon_{l(s)}^{A(B)}. \quad (6.121)$$

Здесь \bar{Y}^b и \bar{Y}^{ex} — средние (при $q = 0$) матричные элементы кулоновского (для электронов проводимости и остова) и обменного потенциалов, $\varepsilon_{l(s)}^{A(B)}$ — собственные значения для иона, Y^{OPW} — ортогонализационная дырка. Автор [39] специально указывает, что приведенные соотношения справедливы лишь для полностью неупорядоченных сплавов, поскольку в упорядоченных должно быть учтено влияние ближайших соседей того или иного сорта на состояния остова.

Полученные псевдопотенциалы далее были использованы для нахождения выражений полной энергии, которая, как и в локальной теории, является суммой энергии свободных электронов, зонной и электростатической энергии. Выражение для энергии свободных электронов имеет вид

$$U_0 = \frac{3}{5} \bar{Z} k_F^2 + Z U_{\text{xc}} + \bar{Z}^* (\bar{Y}^b + \bar{Y}^{\text{ex}}) + \\ + \frac{1-c}{N} \sum_{|\mathbf{k}| < k_F} \sum_t \left(k^2 + |\varepsilon_t^A| - \frac{1}{2} Y_A^{\text{OPW}} \right) \frac{|\langle \mathbf{k} | 0, At \rangle|^2}{1 - \langle \mathbf{k} | P | \mathbf{k} \rangle} + \\ + \frac{c}{N} \sum_{|\mathbf{k}| < k_F} \sum_s \left(k^2 + \varepsilon_s^B - \frac{1}{2} Y_B^{\text{OPW}} \right) \frac{|\langle \mathbf{k} | 0, Bs \rangle|^2}{1 - \langle \mathbf{k} | P | \mathbf{k} \rangle}. \quad (6.122)$$

Выражение для зонной энергии записывается следующим образом:

$$U_{\text{bs}} = \sum_{\mathbf{q}}' |S(\mathbf{q})|^2 \bar{\mathcal{F}}(\mathbf{q}) + \sum_{\mathbf{q}}' |C(\mathbf{q})|^2 \Delta \mathcal{F}(\mathbf{q}), \quad (6.123)$$

где

$$\bar{\mathcal{F}}(\mathbf{q}) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int_{|\mathbf{k}| < k_F} \frac{|\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \bar{W} | \mathbf{k} \rangle|^2}{k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2} d\mathbf{k} - \frac{q^2}{16\pi} \frac{|\bar{W}^{\text{экр}}(\mathbf{q})|^2}{1 - f(\mathbf{q})}, \quad (6.124)$$

$$\Delta \mathcal{F}(\mathbf{q}) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int_{|\mathbf{k}| < k_F} \frac{|\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \Delta W | \mathbf{k} \rangle|^2}{k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2} d\mathbf{k} - \frac{q^2}{16\pi} \frac{|\Delta W^{\text{экр}}(\mathbf{q})|^2}{1 - f(\mathbf{q})}. \quad (6.125)$$

Здесь стоит отметить, что структура формулы (6.123) сходна с аналогичными формулами, использующими локальные потенциалы. Отличие соотношений (6.123) и (6.125) от аналогичных соотношений локальной теории состоит в замене локального потенциала на нелокальный. Из (6.124) следует, что для полностью неупорядоченного сплава

$$\Delta U_{\text{bs}} = \frac{\bar{\Omega}}{(2\pi)^3} c(1-c) \int \Delta \mathcal{F}(\mathbf{q}) d\mathbf{q}. \quad (6.126)$$

Главным преимуществом соотношений, приведенных в этом параграфе, является их большая строгость, благодаря чему на их основе могут быть проведены более корректные и фундаментальные исследования. Очевидная возможность — путем перехода от нелокальных к локальным потенциалам прийти к формулам локальной теории — подтверждает правильность пути, по которому ранее шли исследователи в этой области.

Глава 7

ПРИМЕНЕНИЕ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ТЕОРИИ СПЛАВОВ ДЛЯ АНАЛИЗА СТАБИЛЬНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

§ 23. Объяснение границ фаз с помощью теории псевдопотенциала

Одну из первых попыток решить весьма важный вопрос теории стабильности кристаллических структур сплавов на основе теории псевдопотенциалов — найти четкое правило предсказания этих структур и областей их существования — предприняли авторы работы [48]. Понимая, что никакая корректная теория предсказания этих структур не может пройти мимо объяснения правила Юм — Розери (см. гл. 6), они посвятили свою работу именно попытке его объяснения.

Внутренняя конфигурационная энергия в [48] представлена, как и в других работах, в виде суммы электростатической и зонной энергий. Первая из них была записана в виде (в ридбергах на электрон)

$$U_{es} = \frac{1}{2N\bar{Z}} \sum_{v \neq v'} \frac{2 \langle Z_v Z_{v'} \rangle}{|t_v - t_{v'}|}, \quad (7.1)$$

где $\langle Z_v Z_{v'} \rangle$ означает конфигурационное усреднение распределения зарядов ионов по всем возможным конфигурациям атомов сортов A и B , которые предполагаются распределенными полностью неупорядоченно. Поэтому $\langle Z_v Z_{v'} \rangle = \bar{Z}^2$, и после перехода к Фурье-представлению в [48] было получено:

$$U_{es} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{8\pi\bar{Z}}{q^2} \{N |S'(\mathbf{q})|^2 \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}_n} - 1\}, \quad (7.2)$$

здесь $S'(\mathbf{q})$ — разделенный на число атомов ячейки рентгеновский структурный фактор.

Очевидно, что в [48] электростатическая энергия сплава представляется как электростатическая энергия среднего кристалла, а при суммировании по \mathbf{q} была опущена эвальдовская экспонента.

Зонная энергия в [48] вычислялась в виде

$$U_{bs} = \sum_n \frac{g_n^2}{8\pi Z} |\overline{W^b(\mathbf{q})}|^2 |S'(g_n)|^2 \left[\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q})} - 1 \right]. \quad (7.3)$$

Здесь также использовано приближение виртуального кристалла, кроме того, опущены обменно-корреляционные поправки. Указанные упрощения неудивительны, если учесть то время, когда рассматриваемая работа была выполнена. И тем не менее, в ней получены интересные качественные результаты. По (7.2)—(7.3) в [48] были рассчитаны разности энергий основных структур металлов (ГЦК, ОЦК, ГПУ с идеальным отношением c/a) сплавов Cu—Al, Li—Mg и Cu—Zn в зависимости от их состава. Использовались псевдопотенциалы двух типов: $W^b = 8\pi Z/g_1^2$ и $W^b = (8\pi Z/g_1^2) \cos g_1 r_c$, где r_c имеет смысл радиуса остова и находилось подгонкой по физическим свойствам.

Основной полученный авторами результат хорошо виден на рис. 2.9. Энергия соответствующей структуры быстро уменьшается по сравнению с энергиями других структур,

когда радиус ферми-сферы становится равным половине вектора обратной решетки. Иными словами, быстрое уменьшение энергии структуры кристалла происходит, когда ферми-сфера касается границы зоны Бриллюэна. Это явление наблюдается при переходе между несколькими парами фаз, а не при переходе из какой-то одной фазы в другую. И поэтому нельзя считать его просто случайным. Причина обнаруженного явления состоит, по-видимому, в том, что из-за разрывов в третьей производной энергии по электронной концентрации вблизи $g_n \sim 2k_F$ происходит быстрое уменьшение энергии соответствующей фазы, и это приводит к изменению знака разности энергии фаз. Развитие этих работ см. в [30].

Таким образом, прохождение ферми-сферы через границу зоны Бриллюэна вызывает фазовый переход, что согласуется с более

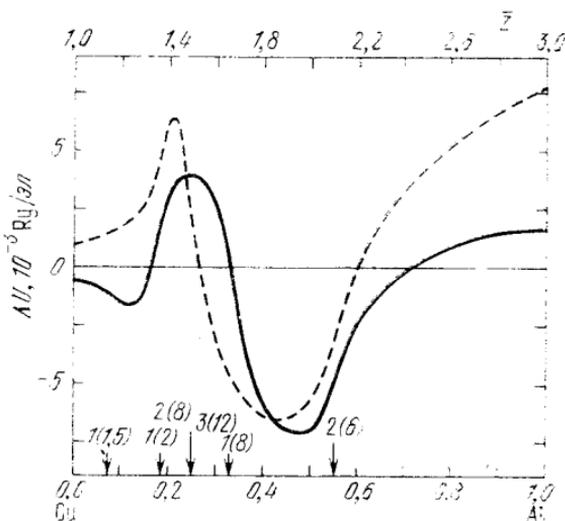


Рис. 2.9. Разности энергий структур ГПУ и ГЦК (сплошная) и ОЦК и ГЦК (штриховая) фаз для сплавов Cu—Al. Стрелками показаны g_n для ГПУ (1), ГЦК (2), ОЦК (3) фаз, в скобках указан структурный вес.

равными представлениями. Однако причина обнаруживаемого явления несколько отличается от предполагавшейся раньше, поскольку минимум в $U_{\text{вс}}$ вблизи $g_n \sim 2k_F$ не обнаруживается. Полученный авторами [48] результат интересен еще и тем, что при вычислении полной энергии ими учитывались до 160 векторов обратной решетки, и, тем не менее, вклад того из них, который отвечает прохождению через ферми-сферу, оказался в известной мере определяющим. Несмотря на достигнутый успех, работы по доказательству справедливости предлагаемого в [48] объяснения рассматриваемого правила Юм-Розери должны быть продолжены, поскольку использованный в этой работе математический аппарат, конечно, не является достаточно корректным.

Интересно, что с результатами [48] оказалась в согласии выполненная примерно в то же время работа [49]. В ней псевдопотенциальная теория сплавов была применена для исследования границ фаз и стабильности некоторых структур сплавов In — Mg и Al — Mg, все компоненты которых являются непреходными металлами, и это само по себе несколько повышает корректность работы [49] по сравнению с [48], где изучались в основном сплавы на основе благородных металлов. В то же время авторы [49] пренебрегли не только флуктуационным членом, но и различиями в электростатической энергии соседних фаз, считая их структуры заведомо простыми. При этом в формулах для энергии зонной структуры, как и в [49], отсутствуют поправки на обмен и корреляцию в диэлектрической проницаемости. Таким образом, в [49] численный анализ проводился аналогично однокомпонентным кристаллам, но учитывались изменения \bar{Z} и \bar{Q} при изменении концентрации компонент. Это позволило свести качественную сторону анализа в определенной мере к сопоставлению положения q_0 с положениями первых узлов обратной решетки.

Схемы изменения положения q_0 , $2k_F$ и структурных узлов ГЦК, ОЦК и ГПУ структур (с их весами) для сплавов In — Mg и Al — Mg приведены на рис. 2.10 — 2.11. Для первой из систем видно, что в отсутствие Mg величина q_0 оказывается близкой к структурным узлам плотноупакованных структур, вследствие чего стабильной оказывается тетрагонально искаженная структура In. При растворении Mg в In значение q_0 смещается в сторону меньших значений q , а узлы обратной решетки g_n — в сторону больших q . В результате степень тетрагональности при увеличении содержания Mg уменьшается, и не исключено появление ГЦК структуры при определенной концентрации Mg. Вблизи составов с 80—90 ат. % Mg узел (200) ГЦК структуры «уходит» в область $q > 2k_F$, и стабильной становится ГПУ структура, характерная и для чистого Mg.

Ситуация для системы Al — Mg отличается от рассмотренной тем, что значения g_n для всех основных структур больше, чем q_0 ,

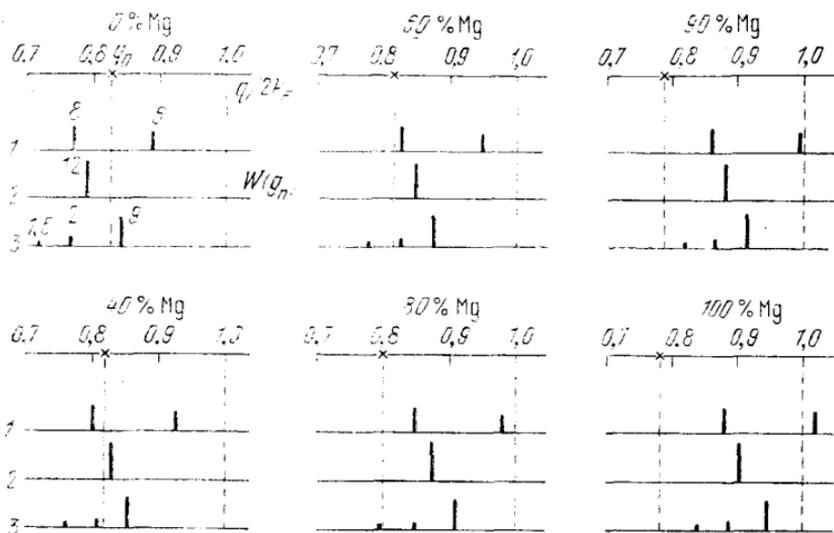


Рис. 2.10. Положения q_0 и g_n для ГЦК (1), ОЦК (2), ГПУ (3) фаз сплавов In — Mg.

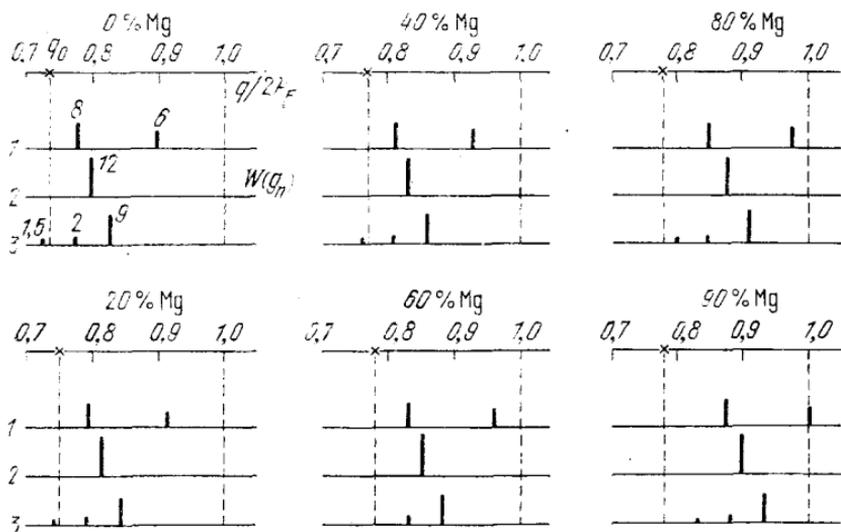


Рис. 2.11. Положения q_0 и g_n для ГЦК (1), ОЦК (2), ГПУ (3) фаз сплавов Al — Mg.

и при малом содержании Mg. Поэтому устойчивой при малой концентрации Mg оказывается одна из плотноупакованных структур, а именно — ГЦК структура, и лишь начиная с состава с 90 ат. % Mg, для которого $g_{(200)}$ становится больше $2k_F$, стабильной становится ГПУ структура.

«Обнаруженный» расчетом характер фазовых превращений в In — Mg и Al — Mg в основных чертах сходится с наблюдаемым в эксперименте, хотя сложные структуры подобным расчетом не выявляются. Таким образом, и в этой работе существенное влияние на положение границ фаз оказывает переход g_n через $2k_F$. Кроме того, на структуру фаз и точки фазовых переходов влияет положение g_n относительно q_0 .

§ 24. Анализ структуры упорядоченных фаз и областей их существования

Первые работы по использованию псевдопотенциальной теории для объяснения структуры упорядоченных фаз были выполнены с помощью локальных псевдопотенциалов (за исключением самой первой [3]) во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу. Тем не менее, их результаты оказались весьма обнадеживающими, что стимулировало расширение применения теории псевдопотенциалов для изучения упорядоченных сплавов, промежуточных фаз и т. д. Основы схемы рассуждений были даны уже в [4, 50—52].

Принятые в этих работах приближения были следующими: атомные объемы и валентности компонент можно считать одинаковыми; допустимо использование локального псевдопотенциала и второго порядка теории возмущений. В указанных предположениях энергия зонной структуры имела вид

$$U_{bs} = \frac{1}{N^2} \sum_n |S(g_n)|^2 |\bar{W}(g_n)|^2 \varepsilon(g_n) \chi(g_n) + \\ + \frac{1}{N^2} \sum_q \Phi_a(q) |cS_A(q) - (1-c)S_B(q)|^2, \quad (7.4)$$

где

$$S_A(q) = \sum_{v(A)} \exp[-iq \cdot t_{v(A)}], \quad S_B(q) = \sum_{v(B)} \exp[-iq \cdot t_{v(B)}]$$

— парциальные структурные факторы, $\Phi_a(q) = |\Delta W(q)|^2 \varepsilon(q) \chi(q)$ — характеристическая функция сплавления.

Стоит отметить, что обменно-корреляционные поправки здесь, как и в большинстве первых работ в этой области, не учитывались. Первая из сумм в (7.4) составляет энергию среднего кристалла и связана с взаимным расположением узлов кристаллической решетки. Вторая сумма в (7.4) определяется взаимным

расположением атомов разного сорта на узлах решетки. Например, для полностью неупорядоченного сплава она имеет вид

$$U_{\text{bs, хаот}} = \frac{1}{N} c (1 - c) \sum_{\mathbf{q}} \Phi_{\alpha}(\mathbf{q}). \quad (7.5)$$

Эффект сплавления должен определяться разностью энергии U_{bs} , рассчитанной по (7.4), и средним значением энергий чистых компонент

$$\Delta = U_{\text{bs, спл}} - cU_{\text{bs}}^B - (1 - c)U_{\text{bs}}^A. \quad (7.6)$$

Далее можно получить:

$$\begin{aligned} \Delta &= N^{-2} \sum_{\mathbf{q}} \Phi_{\alpha}(\mathbf{q}) |cS_A - (1 - c)S_B|^2 + \\ &\quad + N^{-2} \sum'_{\mathbf{n}} |S(\mathbf{g}_n)|^2 \varepsilon(\mathbf{g}_n) \chi(\mathbf{g}_n) [|\overline{W}(\mathbf{g}_n)|^2 - \\ &\quad - (1 - c)^2 |W_A(\mathbf{g}_n)|^2 - c^2 |W_B(\mathbf{g}_n)|^2] = \\ &= U_{\alpha} - N^{-2} c (1 - c) \sum'_{\mathbf{n}} |S(\mathbf{g}_n)|^2 |\Delta W(\mathbf{g}_n)|^2 \varepsilon(\mathbf{g}_n) \chi(\mathbf{g}_n). \quad (7.7) \end{aligned}$$

Первый из этих членов составляет энергию упорядочения, второй — описывает изменение энергии среднего кристалла для сплавления. Для неупорядоченного сплава Δ имеет вид

$$\Delta = \frac{1}{N} c (1 - c) \left\{ \sum_{\mathbf{q}} \Phi_{\alpha}(\mathbf{q}) - \frac{1}{N} \sum'_{\mathbf{n}} \Phi_{\alpha}(\mathbf{g}_n) \right\}. \quad (7.8)$$

Вид характеристической функции сплавления $\Phi_{\alpha}(\mathbf{q})$ для сплава HgMg вместе с положением сверхструктурных и структурных узлов обратной решетки (и их весами) представлен на рис. 2.12. Видно, что большие по модулю значения $\Phi_{\alpha}(\mathbf{q})$ отвечают положениям сверхструктурных узлов. Это приводит к увеличению энергии упорядочения в целом.

Представляет интерес и зависимость парного потенциала сплавления $\Phi_{\alpha}(\rho)$ от межатомного расстояния

$$\Phi_{\alpha}(\rho) = \frac{(Z_A - Z_B)^2}{4\rho} + \frac{2\overline{\Omega}}{(2\pi)^3} \int |\Delta W(\mathbf{q})|^2 \varepsilon(\mathbf{q}) \chi(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\rho) d\mathbf{q}, \quad (7.9)$$

через который также может быть выражена конфигурационная энергия сплава.

Первый потенциал сплавления $\Phi_{\alpha}(\rho)$ для HgMg показан на рис. 2.13 вместе с числом одноименных и разноименных соседних атомов для упорядоченных структур HgMg и Hg₂Mg₂. Видно, что максимум $\Phi_{\alpha}(\rho)$ расположен в области значений ρ , для которых при упорядочении повышается число разноименных соседей. Ясно, что при таком сочетании межатомных расстояний с миниму-

мами $\Phi_a(\rho)$ полная энергия должна уменьшаться при упорядочении, и это будет способствовать появлению упорядочения.

Весьма интересен дальнейший сравнительный анализ энергии упорядочения фаз CdMg, HgMg, CdHg эквипотомного состава, проведенный в [51]. При проведении этого анализа для вычисления матричных элементов $W(q)$ была использована модель псевдопотенциала в виде сферически-симметричной прямоугольной ямы

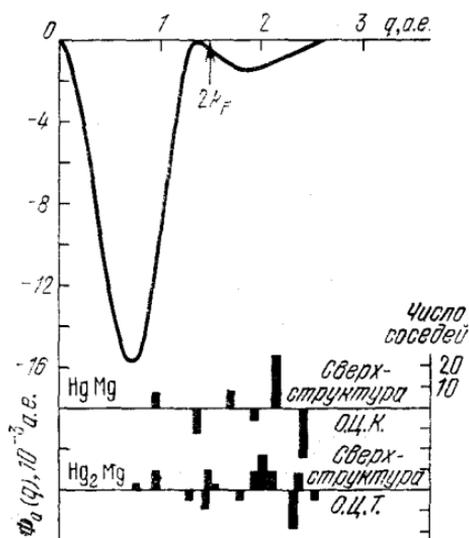


Рис. 2.12. Характеристическая функция сплавов $\Phi_a(q)$ для сплавов Hg—Mg, в нижней части рисунка — структурные и сверхструктурные узлы для ОЦК и ОЦТ структур.

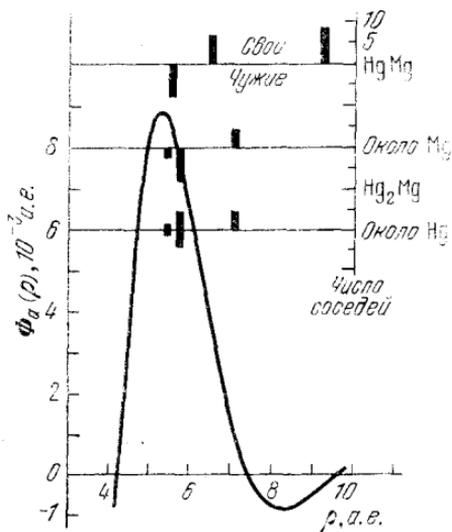


Рис. 2.13. Потенциал сплавления $\Phi_a(\rho)$ для Hg—Mg.

глубиной A и шириной R_m , где параметры R_m считались одинаковыми для всех систем ($R_m = 2,6$ а. е.), а глубина ямы A подбиралась так, чтобы глубина минимума $\Phi_a(q)$ была равна рассчитанной с помощью модельного потенциала [11]. В этом приближении значение Δ оказалось пропорциональным A^2 , а само значение A — пропорциональным разности электроотрицательности компонент по Полингу. Это дало основание в [51] предположить, что эффекты сплавления и упорядочения определяются величиной A^2 , т. е. различием в электроотрицательности компонент (если, конечно, сплав является существенно металлическим).

Расчет энергии упорядочения для рассматриваемых фаз привел к следующим значениям соответственно для HgMg, CdMg, CdHg: $3,8 \cdot 10^{-3}$; $0,8 \cdot 10^{-3}$; $0,5 \cdot 10^{-3}$ а. е./ион. Энергия упорядочения для HgMg оказалась заметно выше тепловой энергии при температуре плавления, что соответствует сохранению упорядо-

ченного состояния вплоть до температуры плавления в этом сплаве. Обнаружено удовлетворительное согласие между рассчитанной энергией упорядочения и экспериментально измеренной температурой упорядочения в MgCd. Сравнение рассчитанных эффектов в MgCd и CdHg показало, что в CdHg вблизи 300 К должен существовать фазовый переход порядок — беспорядок. Это позволило автору предположить, что наблюдающийся экспериментально в этой системе фазовый переход при 260 К и является переходом порядок — беспорядок.

При анализе структур упорядоченных фаз в [52] обращено внимание на то, что в модели сферически-симметричной прямоугольной ямы энергия сплава может быть представлена в виде

$$U = \bar{U} + A^2 \Delta_m. \quad (7.10)$$

Здесь \bar{U} — средневзвешенная энергия чистых компонентов $\Delta_m = \Delta/A^2$.

Очевидно, если A^2 весьма мало, полная энергия определяется энергией чистых компонент, и поэтому структура сплава будет близка к структуре исходных компонентов, а если A^2 велико, то будут возникать соединения, которые, по мнению автора [52], должны носить ионный характер.

В этой же серии работ [4, 50—52] сделана интересная попытка оценить ширину области существования упорядоченной фазы. Для этого было рассмотрено изменение энергии упорядочения при замещении $N\delta$ атомов сорта A таким же количеством атомов сорта B , размещенным произвольным образом на узлах, ранее занятых атомами A . Разность энергий упорядоченных фаз, содержащих $(1/2 + \delta)N$ атомов сорта B и $1/2N$ атомов этого же сорта, составляет

$$U_{a, \text{упор}+\delta} - U_{a, \text{упор}} = 4\delta[U_{a, \text{неуп}} - U_{a, \text{упор}}]. \quad (7.11)$$

Следовательно,

$$\frac{dU}{dc} = U_B - U_A \pm 4[U_{a, \text{неуп}} - U_{a, \text{упор}}]. \quad (7.12)$$

Таким образом, чем больше энергия упорядочения, тем сильнее сингулярность dU/dc при $c \sim 1/2$, и тем уже область существования упорядоченной фазы.

Дальнейшее развитие такое направление исследований в области применения псевдопотенциальной теории упорядоченных сплавов получило в серии работ [53—55], где эта теория была распространена на случай сплавов с компонентами, имеющими разные валентности.

В [53] были получены соотношения для расчета энергии упорядоченных фаз, содержащие компоненты с ионами, имеющими разные заряды и размеры. Эти формулы в основном аналогичны

приведенным в предыдущей главе. Укажем лишь на некоторые отличия.

Так, выражение для энергии зонной структуры в [53] приводится для сплава, в котором существуют ближний и дальний порядок. Это приводит к замене в (6.39) параметра ближнего порядка $\alpha(\rho_i)$ на величину

$$\varphi(\rho_m) = \alpha(\rho_m) + \frac{\xi_\alpha \xi_\beta}{c(1-c)} \eta^2 \sigma(\rho_m), \quad (7.13)$$

в которой $\alpha(\rho_m)$ — параметр ближнего порядка, а второй член характеризует распределение атомов разного сорта по узлам подрешеток α и β при наличии дальнего порядка со степенью η в предположении, что атомы A и B по узлам каждой подрешетки располагаются произвольным образом. Здесь ξ_α и ξ_β — концентрации узлов α и β ; σ_m — геометрический фактор, обусловленный структурой упорядоченного сплава.

Для сверхструктуры $\mathcal{L}1_0$:

$$\sigma(\rho_m) = e^{2\pi i m_3}, \quad (7.14)$$

для $\mathcal{L}1_2$ и $\mathcal{L}2_2$:

$$\sigma(\rho_m) = \frac{1}{3} (e^{2\pi i m_1} + e^{2\pi i m_2} + e^{2\pi i m_3}). \quad (7.15)$$

В обоих случаях m_1, m_2, m_3 — целые или полужелые числа. Для этих структур при наличии ближнего и частичного дальнего порядка (6.33) преобразуется в

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{bs}}^{(2)} = & \frac{\bar{\Omega}}{8\pi N} \sum_{\mathbf{q}}' \mathbf{q}^2 \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{q})}{\varepsilon^*(\mathbf{q})} |\Delta W^b(\mathbf{q})|^2 \times \\ & \times \left\{ \xi_\alpha \xi_\beta \eta^2 \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}_{n,ss}} + c(1-c) \sum_i C_i \alpha_i \frac{\sin q \rho_i}{q \rho_i} \right\}. \quad (7.16) \end{aligned}$$

Нужно только иметь в виду, что вместо традиционного введения весовых функций авторы положили $\sigma_{\mathbf{q}, \mathbf{g}_{n,ss}} = 1/3$ при $\mathbf{q} = \mathbf{g}_{n,ss}$ для сверхструктуры $\mathcal{L}1_2$. Стоит также указать, что по определению $\varphi(0) = 1$ и $\sigma(0) = 1$, откуда следует, что $\alpha_0 = 1 - \frac{\xi_\alpha \xi_\beta}{c(1-c)} \eta^2$.

Электростатическая энергия по [54] представляется в виде

$$\begin{aligned} U_{\text{es}} = N^{-2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{2\pi}{\Omega q^2} \left\{ \sum_{\mathbf{v}} \sum_{\mathbf{v}'} Z(\mathbf{t}_{\mathbf{v}}) Z(\mathbf{t}_{\mathbf{v}'}) \exp(-i\mathbf{q}, \mathbf{t}_{\mathbf{v}} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}'}) - \right. \\ \left. - \sum_{\mathbf{v}} |Z(\mathbf{t}_{\mathbf{v}})|^2 \right\}. \quad (7.17) \end{aligned}$$

Здесь $Z(\mathbf{t}_{\mathbf{v}})$ — заряд в точке $\mathbf{t}_{\mathbf{v}}$. Выделив члены, описывающие

энергию среднего кристалла, согласно [54] получим

$$U_{es} = \bar{U}_{es} + \Delta U_{es} = \sum'_{\mathbf{q}} \mathcal{F}_{es}(\mathbf{q}) \left\{ \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}_{n, f}} - \frac{1}{N} \right\} + \\ + \sum'_{\mathbf{q}} \mathcal{G}_{es}(\mathbf{q}) \left\{ \xi_{\alpha} \xi_{\beta} \eta^2 \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}_{n, ss}} + \frac{1}{N} c(1-c) \sum_i C_i \alpha_i \frac{\sin q \rho_i}{q \rho_i} - \frac{c(1-c)}{N} \right\}. \quad (7.18)$$

Здесь

$$\mathcal{F}_{es}(q) = \frac{2\pi}{\Omega} \frac{(\bar{Z})^2}{q^2} \quad \text{и} \quad \mathcal{G}_{es}(q) = \frac{2\pi}{\Omega} \frac{\Delta Z^2}{q^2}. \quad (7.19)$$

В целом связанная с появлением дальнего порядка энергия может быть записана, если пренебречь происходящими в ряде случаев объемными изменениями следующим образом:

$$U_{\text{упор}} = \Delta U_{es} + \Delta U_{bs} = \xi_{\alpha} \xi_{\beta} \eta^2_{\text{max}} \sum'_{\mathbf{q}} [\mathcal{G}_{bs}(\mathbf{q}) + \\ + \mathcal{F}_{es}(\mathbf{q})] \left\{ \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}_{n, ss}} - \frac{1}{N} \right\}. \quad (7.20)$$

Авторы отмечают, что величина ΔU_{es} всегда отрицательна и благоприятствует возникновению порядка в расположении атомов. В то же время ΔU_{bs} определяется в основном поведением $\mathcal{G}_{bs}(\mathbf{q})$ при \mathbf{q} , расположенных в области значений, меньших соответствующего появлению первого нуля функции $\mathcal{G}_{bs}(\mathbf{q})$. При этом $\mathcal{G}_{bs}(\mathbf{q}) \leq 0$ в достаточно широкой области значений \mathbf{q} .

Для сплавов с $Z_A = Z_B$ упорядоченное состояние может возникать, лишь если $\Delta U_{bs} < 0$, поскольку в этом случае $\Delta U_{es} = 0$. Однако и при $Z_A \neq Z_B$ значение $U_{\text{упор}}$ может быть положительным, если положительный вклад ΔU_{bs} превысит отрицательный, ΔU_{es} . Отметим, что приведенные выражения для энергии содержат некоторые упрощения: суммирование вкладов электростатической энергии проведено без учета эвальдовского члена, не вводились обменно-корреляционные поправки. Несмотря на это, численные оценки энергии упорядоченных фаз представляют определенный интерес.

Результаты расчета для сплавов In — Mg в области существования упорядоченных фаз $\text{InMg}(\mathcal{L}1_0)$ и $\text{InMg}_3(\mathcal{L}1_2)$, в котором использовался оптимизированный потенциал [12] и сумма $\frac{1}{N} \sum'_{\mathbf{q}} \mathcal{G}_{bs}(\mathbf{q})$ была заменена интегралом, представлены на рис. 2.14.

Они показывают, что упорядоченная фаза с структурой типа $\mathcal{L}1_0$ стабильна в интервале 40—65 ат. % Mg, а со структурой $\mathcal{L}1_2$ —

в интервале 65—80 ат. % Mg. В обоих случаях минимум энергии соответствует стехиометрическим составам.

Если учесть вклад энтропии по Горскому — Брэггу — Вильямсу для полностью упорядоченного состояния, то для температуры перехода T_c сплава InMg получим $T_c = -U_{\text{упор}}(k_B \ln 2)^{-1}$, а для InMg₃ $T_c = -U_{\text{упор}}[k_B(2 \ln 2 - 0,75 \ln 3)]^{-1}$. Соответственно полученные расчетом температу-

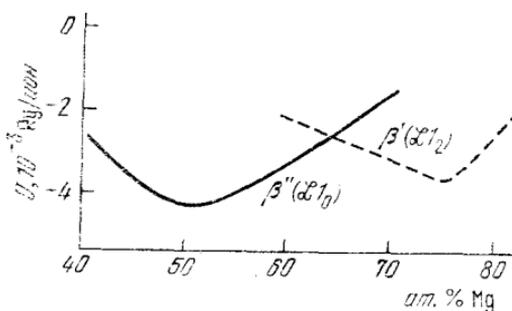


Рис. 2.14. Зависимость энергий β' - и β'' -фаз сплавов In — Mg от состава.

ры равны 1000 и 1200 К, а измеренные — 600 и 620 К. Расхождение данных расчета и эксперимента, по мнению авторов [53], не связано с погрешностями в выбранных потенциалах, поскольку при использовании потенциала, предложенного в [41], были получены значения, превышающие указанные еще на 10%. С этим утверждением автора, конечно,

безоговорочно согласиться нельзя. Однако точная причина расхождений не выявлена.

В работе [54] изложенная выше теория была распространена на сплавы со структурами, элементарная ячейка которых содержит более одного атома. Рассмотрение проведено на примере сплавов с ГПУ структурой. Полученные здесь формулы для зонной и электростатической энергии имеют вид

$$\bar{U}_{bs} = \sum_{\mathbf{q}}' \mathcal{F}_{bs}(\mathbf{q}) \sigma_n,$$

$$\Delta U_{bs} = \sum_{\mathbf{q}}' \mathcal{G}_{bs}(\mathbf{q}) \left\{ \xi_{\alpha} \xi_{\beta} \eta^2 \sigma' + \frac{c(1-c)}{N} \sum_i C_i \alpha_i \frac{\sin q \rho_i}{q \rho_i} \right\}, \quad (7.21)$$

$$\bar{U}_{es} = \sum_{\mathbf{q}}' \mathcal{F}_{es}(\mathbf{q}) \left\{ \sigma_n - \frac{1}{N} \right\},$$

$$\Delta U_{es} = \sum_{\mathbf{q}}' \mathcal{G}_{es}(\mathbf{q}) \left\{ \xi_{\alpha} \xi_{\beta} \eta^2 \sigma' - \frac{c(1-c)}{N} + \frac{c(1-c)}{N} \sum_i C_i \alpha_i \frac{\sin q \rho_i}{q \rho_i} \right\}. \quad (7.22)$$

Здесь

$$\sigma_n = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{1}{2} [\gamma(\mathbf{q}) + \gamma^*(\mathbf{q})] \right\} \delta(\mathbf{q}, \mathbf{g}_n), \quad (7.23)$$

$$\gamma(\mathbf{q}) = \exp \left[-i\mathbf{q} \left(\frac{2}{3} \mathbf{a}_1 + \frac{1}{3} \mathbf{a}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{a}_3 \right) \right]. \quad (7.24)$$

Вид записи σ' зависит от типа сверхструктуры. Например, для $\mathcal{A}19$

$$\sigma' = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{1}{2} [\gamma(\mathbf{q}) + \gamma^*(\mathbf{q})] \right\} \delta \left(\mathbf{q}, \mathbf{g}_n + \frac{\mathbf{a}_1^*}{2} \right) = \sigma_n^{(1)}. \quad (7.25)$$

Для сверхструктуры $\mathcal{D}O_{19}$:

$$\sigma' = \frac{1}{3} (\sigma_n' + \sigma_s^{(2)} + \sigma_s^{(1,2)}), \quad (7.26)$$

$$\sigma_s^{(2)} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{1}{2} [\gamma(\mathbf{q}) + \gamma^*(\mathbf{q})] \right\} \delta \left(\mathbf{q}, \mathbf{g}_n + \frac{\mathbf{a}_2^*}{2} \right), \quad (7.27)$$

$$\sigma_s^{(1,2)} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{1}{2} [\gamma(\mathbf{q}) + \gamma^*(\mathbf{q})] \right\} \delta \left(\mathbf{q}, \mathbf{g}_n + \frac{\mathbf{a}_1^* + \mathbf{a}_2^*}{2} \right). \quad (7.28)$$

Весьма интересными оказались результаты расчета энергии упорядочения для сплавов Mg — Cd. Выяснилось, что для сплавов составов Mg_3Cd и $MgCd_3$ минимальна энергия упорядочения структуры $\mathcal{D}O_{19}$, а для $MgCd$ — энергия $\mathcal{A}19$, что согласуется с экспериментом. Совпадают с экспериментом и рассчитанные границы устойчивости фаз, упорядоченных по указанным типам структур. Примечательно, что результаты расчетов энергии упорядочения сплава $MgCd$ эквиатомного состава в [54] совпали с данными соответствующего расчета в [51] с точностью 20%. Это указывает на согласованность данных, получаемых разными авторами.

Явления упорядочения широко распространены в сплавах на основе благородных металлов, поэтому неудивительно, что расширяя далее свои исследования, авторы [55] попытались применить теорию псевдопотенциала для изучения упорядочения в сплавах на основе благородных металлов. Объектами исследования в [55] стали твердые растворы Ag и Au с Mg и Al. Поскольку для численных расчетов были использованы псевдопотенциалы благородных металлов, предложенные в [44], которые содержат дополнительно потенциал отталкивания, обусловленный перекрытием волновых функций d -электронов, то оказалось необходимым ввести коррективы и в саму теорию.

Структурно-зависящая часть полной энергии с учетом вклада потенциала отталкивания имеет вид

$$U = U_{bs} + U_{es} + U_{rp}, \quad (7.29)$$

где энергия отталкивания U_{rp} для ГЦК и ОЦК структур может быть записана следующим образом:

$$U_{rp} = \frac{1}{2N} \sum_i \sum_{i \neq j} \{ P_A(t_i) P_A(t_j) W_{AA}(|t_i - t_j|) + P_B(t_i) P_B(t_j) W_{BB}(|t_i - t_j|) + [P_A(t_i) P_B(t_j) + P_B(t_i) P_A(t_j)] W_{AB}(|t_i - t_j|) \}. \quad (7.30)$$

В этом соотношении легко разделить эффекты среднего кристалла к флуктуационной части. Добавив их к уже известным выражениям для зонной и электростатической энергии, можно получить следующие выражения для энергии полностью неупорядоченного и упорядоченного кристаллов:

$$U_{\text{хаст}} = \sum_{\mathbf{q}}' \left\{ \mathcal{F}_{\text{bs}}(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}_{n, f}} + \mathcal{F}_{\text{es}}(\mathbf{q}) \left[\delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}_{n, f}} - \frac{1}{N} \right] \right\} + \sum_i \frac{1}{2} C_i \bar{W}(\rho_i), \quad (7.31)$$

$$U_{\text{упор}} = \xi_{\alpha} \xi_{\beta} \eta_{\text{max}}^2 \sum_{\mathbf{q}}' [\mathcal{G}_{\text{bs}}(\mathbf{q}) + \mathcal{G}_{\text{es}}(\mathbf{q})] \left[\delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}_{n, ss}} - \frac{1}{N} \right] + \sum_i \frac{C_i \alpha_{i \text{max}}}{2} \Delta W(\rho_i). \quad (7.32)$$

Здесь $\alpha_{i \text{max}}$ — предельные значения параметров ближнего порядка для i -й координационной сферы; $W_{AA}(\rho_i)$, $W_{BB}(\rho_i)$ и $W_{AB}(\rho_i)$ — потенциалы отталкивания при наличии на расстоянии ρ_i атомов AA , BB и AB ; $\Delta W(\rho_i) = W_{AA} + W_{BB} - 2W_{AB}$, $\bar{W} = (1-c)^2 W_{AA} + c^2 W_{BB} + 2c(1-c)W_{AB}$. При вычислении вклада потенциала отталкивания предполагалось, что он не меняется при сплавлении и существует лишь между атомами благородных элементов, причем учитывались вклады четырех первых координационных сфер.

Расчеты показали, что в соответствии с экспериментальными данными стабильной для Mg оказалась ГПУ, а для Al — ГЦК структура. При добавлении Ag или Au, начиная с некоторых концентраций второго компонента, стабильными становятся для Ag — Mg и Au — Mg — ОЦК, а Ag — Al — ГПУ структуры, и т. д. Однако при большом содержании благородных элементов энергетически выгодные и наблюдающиеся в эксперименте структуры становятся различными, и это согласуется с [44]. Таким образом, хотя псевдопотенциал, предложенный в [44], недостаточно корректен для получения правильной энергетически выгодной структуры чистых металлов или сплавов с превалирующим содержанием благородных металлов, все же он позволяет получить разумные результаты в сплавах благородных и переходных элементов, если концентрация благородных элементов не слишком велика.

Попытка расчета энергии упорядоченных фаз оказалась успешной лишь для Ag — Mg. В этом случае для сплавов, находящихся в области существования β' -фазы Ag — Mg, упорядоченной по типу $\mathcal{L}2_0$, расчет энергии показал, что упорядочение должно возникать за счет превышения отрицательного вклада энергии отталкивания и электростатической энергии над положительным вкладом зонной энергии.

В [55] отмечено, что сохранение упорядоченной фазы вплоть до температуры плавления нельзя объяснить без учета энергии отталкивания. Однако подобные расчеты для Au — Mg не привели к согласию с экспериментом. Энергия упорядочения оказалась положительной из-за превалирования положительного вклада зонной энергии, что указывает на невозможность возникновения упорядоченной фазы в Au — Mg. В то же время экспериментально установлено, что упорядоченная фаза наблюдается до температуры плавления.

Как уже указывалось в гл. 6, весьма перспективным может оказаться принципиально другой путь применения псевдопотенциалов в теории атомного упорядочения и вообще в теории сплавов, основанный на сочетании с статистико-термодинамической теорией атомного упорядочения. Рассмотрим некоторые его применения. Так, в [7] он был применен для анализа стабильности упорядоченной фазы в сплаве Ca — Ba эквиатомного состава. В расчете использовался предложенный в [56] модельный потенциал.

В неупорядоченной фазе наименьшей в согласии с экспериментом оказалась энергия ОЦК структуры. Далее вычислялась зависимость $V(\Delta\mathbf{q})$ от $\Delta\mathbf{q}$ в направлениях [100], [110], [111], поскольку анализ на основе статистико-термодинамической теории

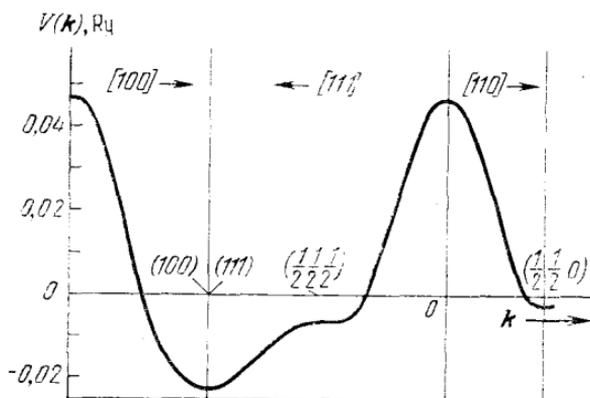


Рис. 2.15. Фурье-образ потенциала сплавления сплава CaBa в зависимости от вектора \mathbf{k} вдоль направлений [100], [111] и [110] в первой зоне Бриллюэна.

показал, что возможным для ОЦК структуры звездам сверхструктурных волновых векторов отвечают минимумы $V(\mathbf{g}_{n,ss})$ в (100) или (111) (сверхструктура типа CsCl), $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ (сверхструктура типа NaTl) и $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ (сверхструктура, аналогичная возникающей в фазах внедрения).

Результаты численного анализа представлены на рис. 2.15. Они показывают, что для Ca — Ba должна наблюдаться сверх-

структура типа CsCl, причем T_c , судя по величине $V(g_n, \dots)$, должна быть равна 890 К. В то же время экспериментально обнаруженный переход порядок — беспорядок в этой системе имеет место вблизи 400 К, причем возникающая сверхструктура скорее всего относится к типу NaCl.

Таким образом, полученные данные показывают, что предложенный в [6—7] вариант теории также позволяет объяснять часть экспериментальных данных. Его явным достоинством является то, что он нечувствителен к «расходимостям» при малых q , а поведение формфакторов при малых q (на что выше уже обращалось внимание) существенно сужает возможность использования псевдопотенциалов в теории сплавов. При этом известны опасения, что это сужение может стать чрезмерным. В то же время использование в [7] для численного анализа одного лишь модельного потенциала [56] существенно ограничивает широту выводов, которые можно сделать из этой работы.

Предложенная в [6—7] теория была развита в [31, 57—61] на случай сплавов со сложной структурой и затем применена для расчета различных характеристик ряда сплавов, связанных с полной энергией, причем сначала для определения равновесных значений параметров кристаллической решетки сплавов Mg — Cd и энергетически выгодных сверхструктур. Использовался модельный потенциал [56], параметры которого находились из условия обращения формфактора потенциала в нуль, равенства нулю производной энергии как по объему, так и по отношению осей c/a . В итоге для нахождения двух подгоночных параметров возникало три уравнения, что позволило принимать c/a также за неизвестный параметр и находить его равновесные значения. В расчетах использовали обменно-корреляционные поправки по [62].

Применение теории для расчета полной энергии, равновесного атомного объема и c/a чистых Mg, Cd и Zn показало, что в согласии с экспериментом для всех чистых металлов равновесной должна быть структура ГПУ. Близким к экспериментальным значениям оказался и равновесный объем, однако рассчитанное c/a совпало с экспериментом лишь для Mg. Как и в подавляющем большинстве работ, в [62] отношение c/a для Zn и Cd вместо $1,85 \div 1,89$ оказалось равным 1,63. Далее авторы рассчитали энергию смещения и получили, что при всех концентрациях компонент $\Delta U < 0$, и это согласуется с существованием неограниченной растворимости компонент в этой системе. Однако энергетически выгодную фазу удалось правильно рассчитать только для сплава эквивалентного состава.

В дальнейших работах этой серии, обобщенных в обзорной статье [61], иллюстрируются разнообразные возможности использования развитой теории. Так, численные расчеты конфигурационной энергии разупорядоченных твердых растворов Mg — Zn,

Cd — Zn, Ba — Cd и Mg — Cd [57] показали, что лишь в редких случаях концентрационная зависимость энергии смешения имеет параболический характер. Этот результат имеет принципиальное значение, указывая на то, что широко распространенная модель регулярных растворов весьма приближенна. Энергия смешения сплавов Mg — Zn, Cd — Zn, Ba — Cd оказалась положительной, откуда следует, что при низких температурах в указанных системах должен происходить распад твердых растворов (этот результат вполне соответствует эксперименту).

Авторы указывают, что, вообще говоря, все «компоненты» полной энергии могут давать заметный вклад в энергию смешения, и поэтому четкий критерий знака ΔU сформулировать не удастся. В этом они в известной мере расходятся с представлениями, развитыми в [48, 49]. В настоящее время еще рано делать определенный вывод о том, можно ли сформулировать четкий и широко применимый критерий знака ΔU , поскольку и в [48], и в [49] он проверен на весьма ограниченном материале. По-видимому, вопрос о наличии такого критерия следует считать открытым.

Интересным является вывод авторов, что энергетические параметры могут меняться не только при сплавлении, но и при упорядочении, по крайней мере за счет изменения в этом случае удельного атомного объема. Они также подтвердили полученный в [50, 51] результат, что повышение ΔU приводит к сужению области существования промежуточных фаз. Представляет общий интерес показанная в [31, 57—61] возможность расчета равновесного объема сплавов, энергии смешения и энергии упорядочения.

Кстати, авторы этих работ совершенно правильно обращают внимание на то, что энергия смешения не эквивалентна энергии упорядочения. Под энергией упорядочения они понимают разность энергий упорядоченной и неупорядоченной фаз, а под энергией смешения — разность энергий сплава и чистых компонент. В [61] указывается, что даже знаки $\Delta U_{см}$ и $\Delta U_{упор}$ могут быть разными. Здесь стоит воспроизвести взятую из [61] таблицу результатов расчета равновесного объема, энергии смешения и энергии упорядочения при нормальных условиях и при давлении в $5 \cdot 10^{10}$ Па для системы Mg — Zn (табл. 2.2).

Видно, что знаки энергий смешения и упорядочения различны, причем всестороннее сжатие увеличивает по абсолютной величине энергию упорядочения и уменьшает энергию смешения. Это указывает на возможность возникновения упорядоченных фаз в системах подобного типа при высоких давлениях. Таким образом, рассмотренный цикл исследований показывает многообразие возможностей метода псевдопотенциалов в теории металлических сплавов. В целом можно сказать, что рассмотренные в этом раз-

деле работы иллюстрируют определенные возможности использования локальной псевдопотенциальной теории сплавов во втором порядке теории возмущений для решения различных задач, связанных с расчетом характеристик упорядоченных и других фаз.

Т а б л и ц а 2.2. Равновесный объем, энергия смешения и энергия упорядочения в Mg—Zn (для сверхструктуры $\mathcal{B}19$) при давлении 0 Па (верхняя строка) и $5 \cdot 10^{10}$ Па (нижняя строка)

| c_{Mg} | 0 | 0,1 | 0,3 | 0,5 | 0,7 | 0,9 | 1,0 |
|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| Ω (а. е.) | 101,9 74,9 | 107,4 77,8 | 118,4 83,6 | 129,3 89,1 | 140,0 94,4 | 150,0 99,5 | 156,0 102,0 |
| $\Delta U_{\text{смеш}}$, (10^{-3}Ry) | — — | 3,12 2,71 | 6,61 6,30 | 7,23 7,10 | 5,61 5,53 | 2,32 2,21 | — — |
| $-\Delta U_{\text{упор}}$, (10^{-3}Ry) | — — | 0,21 0,28 | 1,63 2,41 | 3,96 6,35 | 1,25 2,17 | 0,12 0,22 | — — |

В этой связи представляет большой интерес применение для решения рассматриваемых здесь задач теории, учитывающей вклад высших порядков теории возмущений в энергию сплавов. Она была использована в [88] для анализа устойчивости кристаллических структур интерметаллических соединений LiAl, LiTl и NaTl [88].

Т а б л и ц а 2.3. Полные конфигурационные энергии соединений LiAl, LiTl и NaTl, рассчитанные с учетом второго и высших порядков теории возмущения

| Структура | $\mathcal{B}2$ | | | $\mathcal{B}32$ | | |
|-----------|-----------------------|--------------------------------|--|-----------------------|--------------------------------|--|
| | $U_{\text{bs}}^{(2)}$ | $U_{\text{bs}}^{(\text{cov})}$ | $U_{\text{bs}}^{(2)} + U_{\text{bs}}^{(\text{cov})}$ | $U_{\text{bs}}^{(2)}$ | $U_{\text{bs}}^{(\text{cov})}$ | $U_{\text{bs}}^{(2)} + U_{\text{bs}}^{(\text{cov})}$ |
| LiAl | -0,0027 | -0,0013 | -0,0040 | 0,0004 | -0,0049 | -0,0045 |
| NaTl | -0,0013 | -0,0079 | -0,0092 | -0,0011 | -0,0108 | -0,0119 |
| LiTl | -0,0048 | -0,0017 | -0,0065 | -0,0003 | -0,0029 | -0,0032 |

Для этих сплавов сначала был проведен расчет полной энергии с учетом только второго порядка теории возмущений и показано (табл. 2.3), что для LiAl и LiTl более стабильной должна быть сверхструктура $\mathcal{B}2$, а в NaTl должно реализоваться двухфазное состояние (кстати, если пренебречь поправками на обмен и корреляцию, то и для NaTl стабильной будет структура $\mathcal{B}2$). Экспериментальные же данные показывают, что стабильной явля-

ется для LiTl структура $\mathcal{B}2$, а для LiAl и NaTl — структура $\mathcal{B}32$. Отсюда следует, что во втором порядке согласующиеся с экспериментом данные получаются лишь для соединения Li — Tl.

В то же время учет третьего порядка, как видно из табл. 2.3, привел к согласующимся с экспериментом результатам. Правда, рассчитанные температуры «упорядочения» этих соединений оказались заметно отличающимися от реальных. В то же время улучшение качественного согласия расчета с экспериментом при учете третьего и четвертого порядков при анализе стабильности кристаллических структур не вызывает сомнений, что указывает на явное расширение возможностей псевдопотенциальной теории.

§ 25. Проблемы ближнего порядка

Взаимное расположение атомов разного сорта в твердых растворах практически всегда бывает нехаотическим. Природа этой нехаотичности, или, как обычно ее называют, — ближнего порядка, состоит в различии в силах взаимодействия между атомами разного сорта. Одна из важнейших задач, стоящих перед исследователями в области теории ближнего порядка, — установление факторов, определяющих появление ближнего порядка того или иного знака или типа¹⁾, поиск методов, позволяющих предсказать знак и тип ближнего порядка по характеристикам исходных компонент.

Решение всех указанных вопросов необходимо не только с чисто академической точки зрения, но и потому, что ближний порядок [23] существенно влияет на физические свойства — тепловые, механические, электрические и т. п., является причиной таких аномалий свойств, как рост электросопротивления при отжиге закаленных и деформированных сплавов (*K*-эффект) и сопутствующие этому аномалии других физических свойств. Ближний порядок, в отличие от дальнего, может существовать в сплавах любого состава, и без его учета во многих случаях невозможно объяснить поведение физических свойств при обработке.

Первые работы в области электронной теории ближнего порядка базировались либо на приближении свободных электронов [23, 63], либо на анализе одной лишь — внутренней энергии, рассчитанной методом псевдопотенциалов [3, 4, 53—55]. На этой основе удалось объяснить некоторые качественные закономерности в явлениях ближнего порядка.

Дальнейшее развитие теории ближнего порядка было проведено в [9, 32—34], где с привлечением условия минимума сво-

¹⁾ Знак ближнего порядка — это знак α_1 или α_2 , если $\alpha_1 = 0$; тип ближнего порядка определяется характером спектра параметров α_i , чередования их знаков и отношений α_i между собой.

бодной энергии было предложено использовать совокупность соотношений (6.79)–(6.81), позволяющую рассчитывать параметр α_1 по псевдопотенциалам и зарядам ионов исходных компонент. Кроме того, по сравнению с более ранними работами, в серии работ, начатых в [33, 34], была учтена эвальдовская поправка при расчете электростатической энергии, предложено вычислять $V(\rho)$ сразу для суммарного вклада зонной и электростатической частей, что уменьшило ошибки из-за расходимостей при малых q , проведен анализ роли обменно-корреляционных поправок [73] и вычислительной процедуры [74].

Поскольку ближний порядок широко распространен в сплавах благородных и переходных металлов, значительная часть упомянутых исследований была посвящена именно таким сплавам. В связи с этим использовался псевдопотенциал Анималу [69, 70], по параметрам которого в [71] для значительного числа элементов, в том числе и для переходных, были рассчитаны формфакторы. К настоящему времени это единственный псевдопотенциал, определенный для столь широкого круга элементов. Поэтому во избежание неясностей в интерпретации данных все численные расчеты в указанной выше серии работ были выполнены с потенциалами, предложенными в [69, 70], а для непереходных металлов — в [11, 72].

Рассмотрим основные результаты расчетов, начатых в [34, 64] с проверки предсказательной способности теории на примере трех сплавов пятивалентных металлов: V, Nb и Ta. Для этих сплавов экспериментально ближний порядок ранее изучался лишь в Nb — Ta и V — Nb, причем несмотря на близость электронной структуры этих сплавов, для сплава Nb — Ta было замечено, что значение $\alpha_1 > 0$, а для V — Nb значение $\alpha_1 < 0$. Теоретическое объяснение этих результатов отсутствовало, и поэтому заранее трудно было предугадать возможный знак α_1 для V — Ta. Результаты расчета знаков α_1 для сплавов V — Nb и Nb — Ta совпали с экспериментальными данными, а для V — Ta было предсказано $\alpha_1 < 0$. Выполненное затем экспериментальное исследование [64] подтвердило правильность предсказания теории.

Затем в единой схеме были выполнены расчеты возможных значений α_1 еще для более чем сорока систем [65–68], в которых ранее знак ближнего порядка устанавливался экспериментально и для которых известны псевдопотенциалы. Основные обнаруженные закономерности оказались следующими.

Показано, что в согласии с качественными соображениями об асимптотике $V(\rho)$ зависимость этой функции от межатомного расстояния для всех изученных систем является квазиосциллирующей. Существование осцилляций хорошо видно на рис. 2.16, где дан вид $V(\rho)$ для сплава Ni — Pt. Эти осцилляции не являются чисто фриделевскими [43, 75].

Данные, приведенные на рис. 2.16, показывают, что хотя общий характер зависимости $V(\rho)$ для Ni — Pt одинаков для сплавов разного состава, численные значения $V(\rho_1)$ при изменении концентрации компонент меняются.

Если соединить значения $V(\rho_1)$, взятые для каждой кривой при значении ρ_1 , равном радиусу первой координационной сферы

сплава соответствующего состава, то легко увидеть, что при увеличении концентрации Pt потенциал $V(\rho_1)$ растет, по крайней мере, в области от 11 до 50 ат. % Pt. Такой характер изменения $V(\rho_1)$ в зависимости от состава согласуется в общих чертах с экспериментом [76]. Это означает, что существовавшие ранее в статистической и термодинамической теориях сплавов точки зрения, согласно которым потенциал упорядочения определяется только характером компонент и не зависит от их концентрации, следует считать неправильными.

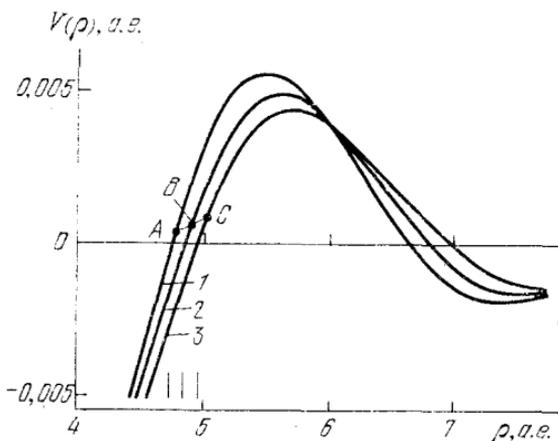


Рис. 2.16. Зависимость потенциала упорядочения для сплавов Ni — Pt от межатомного расстояния: 1, 2 и 3 — сплавы, содержащие 11, 31 и 50 ат. % Pt; A, B и C — величины $V(\rho)$ для первой координационной сферы, штрихи внизу — R_1 для 1, 2, и 3 соответственно.

Из приведенных данных также следует, что любые структурные изменения в сплавах, которым сопутствуют изменения межатомного расстояния, могут вызывать изменения и ближнего порядка. При этом очевидно, что $V(\rho)$ и $\alpha(\rho)$ наиболее чувствительны к изменениям межатомного расстояния в области, где значения $V(\rho)$ малы, а производные $dV/d\rho$ велики.

Факторами, приводящими к изменениям ближнего порядка за счет изменения межатомных расстояний, могут быть: температура, давление и приводящие к появлению дефектов возмущающие обработки (термическая, механическая или радиационная). Направление изменения ближнего порядка за их счет будет определяться знаком производной $dV/d\rho$ и $V(\rho)$ вблизи ρ_1 .

Поскольку за счет пластической деформации и возникновения дефектов межатомные расстояния могут в одних участках образца уменьшаться, а в других — увеличиваться, то потенциал упорядочения может оказаться различным в разных областях кристалла. Подобное же явление должно происходить и при радиационной обработке твердых растворов. В связи с этим после пла-

стической или радиационной обработки в сплавах может возникать неоднородный ближний порядок (локальный порядок [23]). Эти представления позволяют объяснить ряд экспериментально обнаруженных фактов и на базе электронной псевдопотенциальной теории [23, 77—84]. Так, в Ni — Pt [76], Cu — Al [77], Cu — Au [78] обнаружено изменение $V(\rho)$ с ростом температуры, причем в Cu — Al и Cu — Au — по измерениям, проведенным непосредственно при температуре исследования.

Ранее в [84] было указано, что возникновение неоднородного ближнего порядка, помимо кинетических факторов, может быть обусловлено различием потенциалов упорядочения вблизи дефектов. Развиваемые здесь представления показывают, что это может быть обусловлено особенностями косвенного взаимодействия через газ электронов проводимости. Тем не менее, даже качественное сходство расчета с экспериментом обнаруживается пока не всегда. Проведенные расчеты показывают, что лишь примерно в 2/3 систем измеренные и рассчитанные знаки α_1 совпадают. Сходство расчета и эксперимента растет при одинаковой валентности компонентов сплава. Поэтому предсказание знаков α_1 в тех или иных системах возможно лишь с какой-то степенью вероятности. При этом любопытно, что согласие расчета и эксперимента не наблюдается в системах переходных и благородных элементов с алюминием, в сплавах благородных элементов между собой. По-видимому, одна из основных причин указанных расхождений связана прежде всего с неадекватностью псевдопотенциалов Ани-малу, поскольку группы систем, для которых не наблюдается сходство расчета с экспериментом, весьма симптоматичны. Заметим все же, что доля систем, для которых проведенный расчет дал совпадение с экспериментом, выше, чем у теорий, предложенных в работах [85, 86] и основанных на приближении свободных электронов.

Выше приводились результаты расчета параметра α_1 с помощью теории псевдопотенциалов. В [87] на примере сплавов Ni — Fe и Ni — Pt проведен расчет параметров ближнего порядка на трех первых координационных сферах с использованием комбинации формул (6.76), (6.77) и (6.82). Во втором порядке теории возмущений знаки рассчитанных и измеренных параметров $\alpha_1 \div \div \alpha_3$ оказались одинаковыми (кроме случаев, когда измеренные значения параметров не превышали ошибок измерений), однако сходство численных значений этих параметров, как и при расчете одного лишь α_1 , оказалось не очень хорошим. Значительное более хорошее сходство в обоих случаях получено в третьем порядке теории возмущений.

В табл. 2.4 представлены результаты расчета с учетом второго и третьего порядков теории возмущений параметра α_1 , а в табл. 2.5 — параметров $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$.

Т а б л и ц а 2.4. Рассчитанные во втором и третьем порядках теории возмущений и измеренные значения α_1

| Сплав | $\alpha_1^{(2)}$ | $\alpha_1^{(3)}$ | $\alpha_1^{\text{эксп}}$ |
|---------------------|------------------|------------------|--------------------------|
| Al—Zn (10 ат. % Zn) | 0,04 | 0,04 | 0,08 |
| Mg—In (10 ат. % In) | -0,04 | -0,08 | -0,08 |
| Ni—Pt (31 ат. % Pt) | -0,03 | -0,11 | -0,135 |
| Ni—Pt (11 ат. % Pt) | -0,002 | -0,032 | -0,013 |
| Ni—Fe (25 ат. % Fe) | -0,040 | -0,055 | -0,098 |
| Co—Pt (50 ат. % Pt) | -0,06 | -0,18 | -0,14 |
| Ni—Pt (50 ат. % Pt) | -0,04 | -0,16 | -0,18 |
| Cu—Au (50 ат. % Au) | 0,28 | 0,15 | -0,16 |
| Ag—Au (20 ат. % Au) | 0,16 | 0,07 | -0,17 |
| Ti—Zr (50 ат. % Zr) | -0,26 | 0,24 | 0,05 |
| Zr—Hf (50 ат. % Hf) | 0,027 | 0,030 | 0,04 |
| Ti—Hf (50 ат. % Hf) | -0,43 | -0,12 | 0,02 |

Т а б л и ц а 2.5. Рассчитанные во втором и третьем порядках α_1 , α_2 , α_3 для сплавов Ni—Fe и Ni—Pt

| Сплав | $\alpha_1^{(2)}$ | $\alpha_2^{(2)}$ | $\alpha_3^{(2)}$ | $\alpha_1^{(3)}$ | $\alpha_2^{(3)}$ |
|---------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Ni—Fe (25 ат. % Fe) | -0,035 | 0,017 | 0,004 | -0,050 | 0,020 |
| Ni—Pt (11 ат. % Pt) | 0,003 | 0,018 | 0,015 | -0,033 | 0,019 |
| Ni—Pt (31 ат. % Pt) | -0,017 | 0,031 | 0,034 | -0,128 | 0,080 |
| Ni—Pt (50 ат. % Pt) | -0,042 | 0,035 | 0,033 | -0,239 | 0,196 |

| Сплав | $\alpha_3^{(3)}$ | $\alpha_1^{\text{эксп}}$ | $\alpha_2^{\text{эксп}}$ | $\alpha_3^{\text{эксп}}$ |
|---------------------|------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Ni—Fe (25 ат. % Fe) | 0,009 | -0,098 | 0,116 | — |
| Ni—Pt (11 ат. % Pt) | 0,011 | -0,013 | 0,06 | 0,02 |
| Ni—Pt (31 ат. % Pt) | 0,044 | -0,13 | 0,11 | 0,06 |
| Ni—Pt (50 ат. % Pt) | 0,086 | -0,18 | 0,31 | -0,01 |

Для большинства из изученных сплавов учет третьего порядка привел к сближению результатов расчета и эксперимента. Так, для Ti—Zr при учете третьего порядка совпали знаки α_1 , не совпадавшие, когда третьим порядком пренебрегали. Для сплавов Cu—Au, Ag—Au, Ti—Hf расхождение в знаках сохранилось, однако учет третьего порядка изменил значения $\alpha_1^{(2)}$ в сторону сближения с экспериментом. Для Mg—In, Ni—Pt, Co—Pt сблизились численные значения.

При расчете параметров порядка на трех первых координационных сферах также обнаружено, что рассчитанные и измеренные

ные значения сближаются при учете вклада третьего порядка. Это видно из табл. 2.5 [87].

Таким образом, все приведенные в этом разделе данные свидетельствуют о полезности учета вклада третьего порядка теории возмущений при анализе проблем ближнего порядка. В то же время есть основание полагать, что по крайней мере для некоторых сплавов, особенно состоящих из многовалентных компонент, необходим поиск дополнительных факторов, которые могут улучшить корректность объяснения равновесных структур и взаимных распределений атомов в сплавах. Об этом свидетельствует прежде всего чересчур большая величина эффектов третьего порядка, указывающая на необходимость учета по крайней мере четвертого порядка. Одновременно становится все более острой проблема построения более адекватных псевдопотенциалов и учета реальной формы ферми-поверхности. Важность учета этих факторов в теории атомного порядка обсуждалась, например, в [46, 63, 89, 90—92, 118].

§ 26. Анализ стабильности кристаллических структур сплавов на основе ОПВ-теории

Для получения границ стабильности фаз приведенные в § 22 формулы внутренней энергии должны быть подставлены в выражение для термодинамического потенциала $H = U + p\Omega - TS$. Расчеты стабильных кристаллических структур на основе ОПВ-теории сплавов были проведены для неупорядоченных сплавов Li—Mg [39] и для твердых растворов и соединений со сложной структурой [93].

Для сплавов Li—Mg были рассчитаны для всего диапазона составов (через 10%) характеристические функции $\overline{\mathcal{F}}$, $\Delta\mathcal{F}$ и удельный объем, и на этой основе — концентрационные зависимости внутренней энергии для ГЦК, ОЦК, ГПУ структур, равновесного атомного радиуса и энергии связи, изотермического модуля упругости, а также уравнения состояния. Методика построения уравнения состояния и изотермического модуля упругости была аналогична описанной в [94] для чистых металлов.

Сравним приведенные автором данные с экспериментальными. Так, значения атомного радиуса чистых компонент Li и Mg совпадают с измеренными с точностью $2 \div 3\%$. Обнаружено заметное отклонение (в сторону уменьшения) атомного радиуса твердых растворов от правила Вегарда. Это отклонение согласуется с экспериментальным по знаку, но превышает его вдвое по величине. Интересно, что, как и в [95], в [94] обнаружена особенность типа точки перегиба (при концентрациях, для которых вектор обратной решетки становится равным $2k_F$). Совпадает с измерениями при высоких давлениях и вид уравнения состояния

чистых Li и Mg и их сплавов. Измеренные и рассчитанные модули упругости различаются не более чем на 25%. Большой интерес представляет определение расчетом равновесных кристаллических структур.

На рис. 2.17 представлена приведенная в [39] кривая разности ГЦК и ГПУ фаз относительно ОЦК, причем стрелками показаны концентрации, при которых ферми-сфера касается границ зоны Бриллюэна (или Джонса). Видно, что в областях твердых растворов, богатых Li или Mg, энергетически более выгодной является ГПУ фаза, при концентрациях от 35 до 80 ат.% Mg — ОЦК фаза, а при концентрациях 15—35 ат.% Mg — ГЦК фаза.

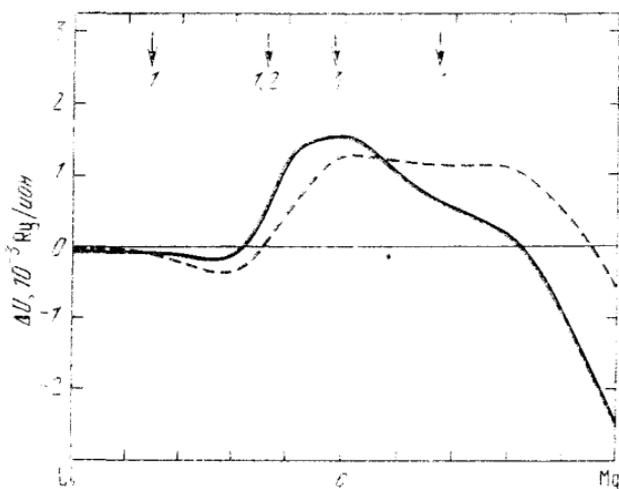


Рис. 2.17. Разность энергий ГПУ (1,— сплошная линия) и ГЦК (2,— штриховая) фаз относительно энергии ОЦК (3) фазы. Стрелки — точки касания ферми-сферы и границы зоны Бриллюэна.

За исключением ГЦК фазы, существующей только в метастабильном состоянии, остальные области существования равновесных фаз близки к экспериментально установленным. Области перехода из одной фазы в другую, соответствующие резким изменениям разностей энергии, близки к точкам касания ферми-сферой границ зон Бриллюэна (Джонса). Причина изменения энергии вблизи этих точек — сильный наклон функции экранирования, о чем уже шла речь ранее.

Для полноты анализа в [39] была построена концентрационная зависимость энтальпии $\Delta H(c) = U_{Li-Mg}(c) - (1-c)U_{Li} - cU_{Mg}$ для различных фаз, которая показала, что кривая $\Delta H(c)$ в области 8—53 ат.% Mg является выпуклой. Это означает, что энтальпия смеси ГПУ и ОЦК фаз меньше, чем какой-либо одной

(рис. 2.18). По этой причине в указанной области концентрации ГЦК фаза не может быть стабильной, хотя ее энергия и меньше, чем энергия других фаз. В то же время, именно потому, что энергия этой фазы меньше других, она может возникнуть при определенных условиях как метастабильная. Данные расчета вполне соответствуют результатам эксперимента, что убедительно доказывает работоспособность теории. Поэтому в [39] делается убедительный на наш взгляд вывод, что при обоснованном выборе псевдопотенциала расчеты во втором порядке теории возмущений могут быть достаточно успешными.

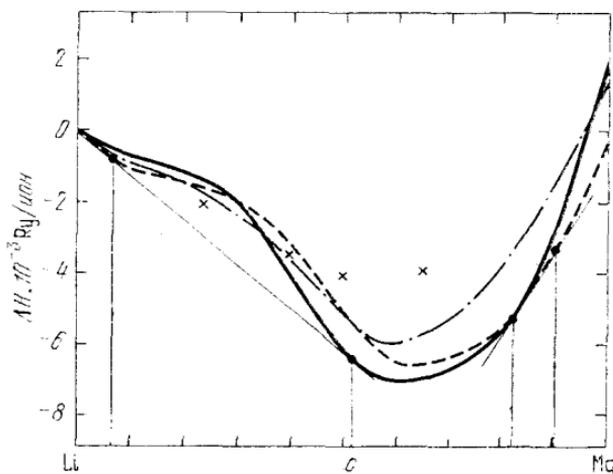


Рис. 2.18. Зависимость теплот образования фаз ОЦК (сплошная линия), ГПУ (штриховая) и ГЦК (штрихпунктирная) от состава для сплавов Li—Mg. Общие касательные дают области существования различных фаз, крестики — экспериментально измеренные значения энтальпий жидких сплавов.

В следующей работе этого же цикла были рассчитаны энтальпии образования интерметаллических соединений щелочных металлов со стехиометрией AB_2 , A_6B_7 и A_4B_3 со структурой, классифицированной в [96, 97], а также соответствующих твердых растворов. При этом, чтобы лучше понять механизм связи в этих соединениях, в расчете варьировались координаты атомов. Рассмотрение велось на основе изучения баланса вкладов зонной и электростатической энергии, в связи с чем определялись и эффективные межатомные потенциалы, описывающие силы взаимодействия между атомами пар $A-A$, $B-B$ и $A-B$.

Для твердых растворов Li—K, Na—Cs, Na—Rb, Li—Na, Na—K, K—Rb, Rb—Cs, K—Cs обнаружено, что рассчитанная энтальпия смешения согласуется с тем правилом Юм—Розери, которое указывает на невозможность неограниченного взаимного

растворения компонент, атомные размеры которых различаются более чем на 15%. Более того, в системах с малой энтропией, т. е. для почти идеальных твердых растворов, концентрационная зависимость периода решетки мало отличается от правила Вегарда. Такими растворами, в частности, являются $K - Rb$, $Rb - Cs$ и в какой-то мере $K - Cs$.

Особый интерес представляет та часть работы [94], которая посвящена фазам со сложными структурами, поскольку расчеты внутренней энергии для сплавов с подобными структурами проведены впервые. Здесь подробно рассмотрим полученные в этой работе результаты лишь по фазам Лавеса AB_2 , со структурой типа $\mathcal{C} 15$ ($MgCu_2$ — кубическая), $\mathcal{C} 14$ ($MgZn_2$ — гексагональная), $\mathcal{C} 36$ ($MgNi_2$ — многослойная). Электростатическая энергия этих фаз такова, что наиболее выгодной должна быть кубическая фаза. При учете же и вклада зонной энергии более выгодной становится гексагональная фаза, и это согласуется с экспериментом. Причина заключается в том, что гексагональная фаза характеризуется относительно более короткими векторами обратной решетки, для которых величина характеристической функции относительно больше, чем для других структур. Любопытно, что наибольший вклад дает взаимодействие одноименных соседей AA и BB , вклад же взаимодействия соседей типа AB примерно одинаков для всех рассматриваемых фаз. Отметим, что и в этой работе характеристики межатомных взаимодействий, скажем, между атомами AA , оказались зависящими от второго компонента.

Следует обратить внимание на то, что приведенные расчеты с довольно неплохой точностью позволили предсказать не только кристаллическую структуру, но и равновесные значения a , c , c/a , координаты атомов и энтальпию образования. Эти данные приведены в табл. 2.6 вместе с результатами эксперимента. Видно, что согласие расчета с экспериментом весьма удовлетворительно.

В работе [94] приведены вычисленные функции межатомного взаимодействия (рис. 2.19, 2.20). Легко видеть, что минимумы

Таблица 2.6. Равновесные значения a , c , c/a , координат атомов x и z , энтальпии образования ΔH интерметаллических соединений Na_2K и K_2Cs , рассчитанные в [94], вместе с результатами эксперимента

| Характеристики фаз | Na_2K | | K_2Cs | |
|------------------------|---------|---------|---------|---------|
| | теор. | эксп. | теор. | эксп. |
| a ($10^{-10}M$) | 7,62 | 7,50 | 9,56 | 9,07 |
| c ($10^{-10}M$) | 12,79 | 12,31 | 16,26 | 14,76 |
| c/a | 1,68 | 1,62 | 1,70 | 1,63 |
| x (доли периода) | 0,0635 | 0,0625 | 0,064 | 0,0625 |
| z (доли периода) | -0,1675 | -0,1667 | -0,167 | -0,1667 |
| ΔH (Дж/г-атом) | -522 | -605 | -751 | <0 |

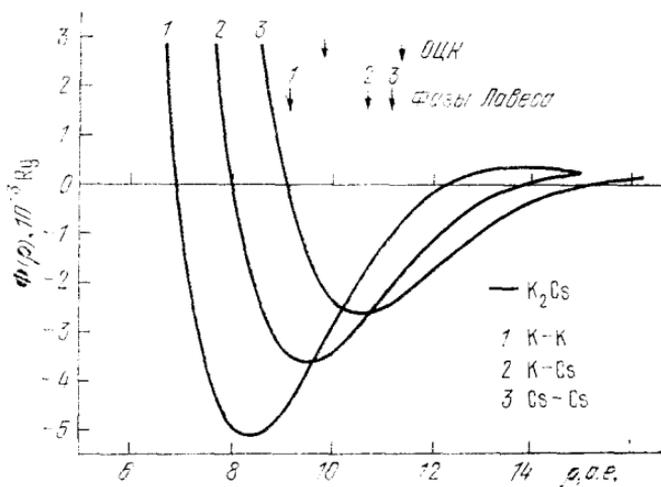


Рис. 2.19. Потенциал межатомного взаимодействия для сплавов состава K_2Cs , стрелками указаны значения R для твердых растворов и фаз Лавеса.

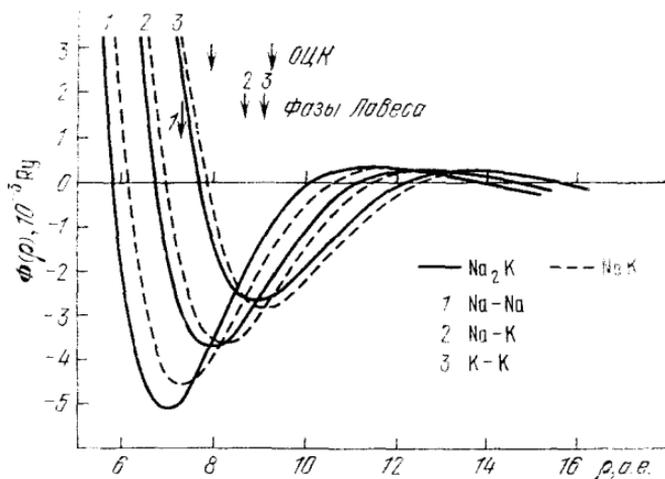


Рис. 2.20. Потенциал межатомного взаимодействия для сплавов состава NaK , стрелками указаны значения R для твердых растворов и фаз Лавеса.

этих функций для различных пар атомов в соединениях K_2Cs и Na_2K , образующих фазы Лавеса, лучше согласуются с наблюдающимися межатомными расстояниями R , чем в твердых растворах $Na - K$ и $K - Cs$. Подобная ситуация, как указано в [94], реализуется и для некоторых других структур, например, K_7Rb_6 , K_7Cs_6 и Rb_7Cs_6 .

Здесь следует указать, что выводы данного параграфа в какой-то мере расходятся с выводами § 24. В последнем на основе работ [20, 88] утверждалось, что для хорошего согласия расчета с экспериментом необходим учет третьего и даже четвертого порядков теории возмущений, сейчас же доказывается возможность подобных расчетов во втором порядке. Однако в действительности пока что между этими работами (и параграфами) фактического расхождения нет. Дело в том, что в [20, 88] и в [39, 94] расчеты проводятся с весьма неодинаковыми потенциалами. Поэтому различия в выводах о возможностях той или иной теории могут быть связаны в значительной мере с неодинаковостью использованных потенциалов, а не со специфическими свойствами использованной теории. Пока еще нет ясности в том, всегда ли можно ограничиться вторым порядком теории возмущений (если потенциал будет достаточно хорош) или все же имеются случаи, когда второй порядок вообще не может позволить получить корректные результаты. Этот вопрос подлежит пристальному изучению.

Тем не менее, на основе ОПВ теории сплавов удалось получить весьма обнадеживающие результаты даже при теоретическом изучении довольно сложных структур типа фаз Лавеса. Несомненно, в дальнейшем круг объектов применения рассмотренной в этом разделе теории будет расширяться. Здесь, пожалуй, следует обратить внимание на то обстоятельство, что между § 24 и данным параграфом есть не только различия, о которых уже говорилось, но и определенное сходство. Оно состоит в том, что в конечном счете хорошее сходство расчета с экспериментом наблюдается при использовании нелокальных потенциалов, которые нелокальны либо по своей природе, либо в силу учета высших порядков теории возмущений, превративших локальные потенциалы в нелокальные. Это, безусловно, симптоматично, поскольку показывает, что согласия между расчетом и экспериментом можно достигнуть, используя нелокальный псевдопотенциал, и, по-видимому, это сделать значительно сложнее, используя более простой, но и более грубый локальный модельный псевдопотенциал. Однако теории, основанные на использовании локальных потенциалов, игнорировать в настоящее время нельзя, поскольку при их применении заметно сокращается объем вычислительной работы.

Г л а в а 8

ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ — УЧЕТ В ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ТЕОРИИ

§ 27. Вводные положения

В предыдущих главах была изложена теория расчета полной энергии одно- и двухкомпонентных кристаллов, атомы которых неподвижны и располагаются строго в узлах трансляционной решетки. Однако такое представление о кристалле весьма идеализировано. На самом деле в реальных кристаллах всегда существуют дефекты, которые можно подразделить на динамические (смещения атомов вследствие тепловых колебаний) и статические (вакансии, межузельные атомы, скопления тех и других, дислокации, дефекты упаковки и т. д.). К статическим дефектам относят и примесные атомы (с этой точки зрения идеальные кристаллы обязательно однокомпонентны), причем они производят возмущающее действие как за счет замещения атомов основного компонента другими в узлах кристаллической решетки (этот эффект уже проанализирован в гл. 6—7), так и за счет смещений окружающих атомов.

Настоящая глава посвящена учету вклада дефектов в энергию кристалла, рассчитываемую в приближении псевдопотенциала. Ее главная задача — иллюстрация возможностей расчета ряда характеристик реальных кристаллов с использованием псевдопотенциала. При этом мы не ставим своей целью изложить все аспекты этой широкой проблемы, часть которых, кстати, уже изложена в известных книгах [1, 2], а хотим лишь показать читателю сущность проблемы учета дефектов в псевдопотенциальной теории твердого тела и указать на некоторые конкретные возможности расчета характеристик реальных кристаллов.

§ 28. Колебания атомов кристаллической решетки

Ранее было показано, что энергия кристалла складывается из не зависящей от структуры части энергии U_0 и зависящих от структуры энергии зонной структуры $U_{\text{вз}}$ и электростатической

энергии $U_{ес}$. При получении соответствующих выражений предположение о неподвижности атомов в кристалле, т. е. о пренебрежении эффектами колебаний атомов, отразилось лишь в том, что атомы располагались строго в узлах трансляционной решетки (при рассмотрении кристаллов со сложной структурой к ним добавлялись точки базиса). Поэтому для определения изменений в энергии кристалла, связанной с тепловыми колебаниями атомов, следует отказаться от этих указанных выше предположений и найти те изменения в энергии, которые будут связаны непосредственно с учетом смещений атомов при тепловых колебаниях. Сразу же отметим, что при решении этой задачи мы будем считать справедливым известное адиабатическое приближение, которое называют нередко приближением Борна — Оппенгеймера.

Рассмотрим сначала вклад тепловых колебаний атомов в энергию зонной структуры. Для этого следует учесть смещения атомов в выражениях для фактора псевдопотенциала кристалла $\mathcal{W}_{кр}^b(\mathbf{q})$. Чтобы сделать изложение более прозрачным, положим, что в ячейке содержится только один атом. Тогда в локальном (для простоты) приближении

$$\mathcal{W}_{кр}^b(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega} \int e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbf{r}} \mathcal{W}_{кр}^b(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (8.1)$$

где

$$\mathcal{W}_{кр}^b(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{v}} W^b(\mathbf{r} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}} - \mathbf{u}_{\mathbf{v}}). \quad (8.2)$$

Здесь $\mathbf{u}_{\mathbf{v}}$ — смещение атома из \mathbf{v} узла кристаллической решетки. Подставляя (8.2) в (8.1), получим

$$\mathcal{W}_{кр}^b(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{v}} W^b(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_{\mathbf{v}} + \mathbf{u}_{\mathbf{v}}}. \quad (8.3)$$

Считая смещения атомов малыми, разложим $e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_{\mathbf{v}} + \mathbf{u}_{\mathbf{v}}}$ в ряд и ограничимся первыми членами разложения:

$$\mathcal{W}_{кр}^b(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{v}} W^b(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_{\mathbf{v}}} \left\{ 1 - i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{v}} - \frac{1}{2} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{v}})^2 \dots \right\}. \quad (8.4)$$

Поскольку в выражение для δU_{bs} входит квадрат модуля матричного элемента, проведем рассмотрение сразу для $|\mathcal{W}_{кр}^b(\mathbf{q})|^2$. Имеем

$$\begin{aligned} |\mathcal{W}_{кр}^b(\mathbf{q})|^2 = \frac{|W^b(\mathbf{q})|^2}{N^2} \sum_{\mathbf{v}\mathbf{v}'} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_{\mathbf{v}} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}'}} \left\{ 1 - i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{v}} - \mathbf{u}_{\mathbf{v}'} - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} [\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{v}} - \mathbf{u}_{\mathbf{v}'}]^2 \dots \right\}. \quad (8.5) \end{aligned}$$

Среднее значение $\mathbf{u}_{\mathbf{v}}$ равно нулю, и поэтому

$$|\mathcal{W}_{кр}^b(\mathbf{q})|^2 = \frac{|W^b(\mathbf{q})|^2}{N^2} \sum_{\mathbf{v}\mathbf{v}'} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_{\mathbf{v}} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}'}} \left\{ 1 - \frac{1}{2} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{v}} - \mathbf{u}_{\mathbf{v}'})^2 \right\}. \quad (8.6)$$

Теперь удобно перейти к нормальным координатам. Это можно сделать, если перейти от рассмотрения совокупности колеблющихся атомов к совокупности волн. Тогда амплитуды этих волн (зависящие, как будет видно, от волновых векторов) и станут нормальными координатами. При таком рассмотрении

$$u_v = \sum_{Q=1}^N \sum_{j=1}^3 2a_Q e_Q \cos(\omega_{Q_j} t - Q_j t_v - \delta_{Q_j}), \quad (8.7)$$

где a_{Q_j} — половина амплитуды волны, имеющей волновой вектор Q и поляризацию j ; e_{Q_j} — орт, определяющий направление смещений атомов под действием этой волны, причем колебания будут продольными, если $e_{Q_j} \parallel Q$, и поперечными, если $e_{Q_j} \perp Q$; δ_{Q_j} — фаза волны.

При вычислении $(u_v - u_{v'})^2$ появляются члены вида

$$\cos^2(\omega_{Q_j} t - Q_j t_v - \delta_{Q_j}), \quad \cos^2(\omega_{Q'_j} t - Q'_j t_{v'} - \delta_{Q'_j})$$

и

$$2 \cos(\omega_{Q_j} t - Q_j t_v - \delta_{Q_j}) \cos(\omega_{Q'_j} t - Q'_j t_{v'} - \delta_{Q'_j}).$$

Величина $(u_v - u_{v'})^2$ является суперпозицией большого числа волн, и для ее оценки можно воспользоваться подсчетом средних значений каждой из входящих в нее величин.

Среднее значение квадрата косинуса равно $1/2$, а произведения косинусов зависят от того, будут ли одинаковыми или различными Q и Q' , j и j' . Если они различны, то отвечающие им волны независимы, и поэтому средние значения произведения косинусов обратятся в нуль. При $Q = Q'$ и $j = j'$

$$\begin{aligned} 2 \overline{\cos(\omega_{Q_j} t - Q_j t_v - \delta_{Q_j}) \cos(\omega_{Q_j} t - Q_j t_{v'} - \delta_{Q_j})} = \\ = \overline{\cos[2\omega_{Q_j} t - Q_j(t_v + t_{v'} - 2\delta_{Q_j})] + \cos Q_j(t_v - t_{v'})}. \end{aligned} \quad (8.8)$$

Очевидно, что последний член от времени не зависит.

Таким образом,

$$(q, u_v - u_{v'})^2 = 4 |q a_{Q_j} e_{Q_j}|^2 (1 - \cos Q_j(t_v - t_{v'})). \quad (8.9)$$

Этот же результат может быть получен и более строго, но здесь такое доказательство приводиться не будет. Подставляя (8.9) в (8.7) и (8.6), получим

$$\begin{aligned} |W_{\text{кр}}^b(q)|^2 = \frac{1}{N^2} |W^b(q)|^2 \sum_{v, v'} e^{-i q \cdot t_v - t_{v'}} \times \\ \times \left\{ 1 - \sum_Q \sum_j 2 |q e_{Q_j} a_{Q_j}|^2 (1 - \cos Q_j(t_v - t_{v'})) \right\}. \end{aligned} \quad (8.10)$$

Легко видеть, что $|\mathcal{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{q})|^2$ состоит из двух членов. Первый из них,

$$|\mathcal{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{q})|_{\text{ст}}^2 = \frac{1}{N^2} |W^b(\mathbf{q})|^2 \sum_{\mathbf{v}, \mathbf{v}'} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_{\mathbf{v}} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}'}} \quad (8.11)$$

отвечает ранее рассмотренному случаю кристалла, атомы которого неподвижны. Эффект же тепловых колебаний атомов описывается вторым членом

$$|\mathcal{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{q})|_{\text{дин}}^2 = \frac{1}{N^2} |W^b(\mathbf{q})|^2 \sum_{\mathbf{v}, \mathbf{v}'} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_{\mathbf{v}} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}'}} \times \\ \times \left(\sum_{\mathbf{Q}} \sum_j 2 |\mathbf{q}, \mathbf{e}_{\mathbf{Q}_j} a_{\mathbf{Q}_j}|^2 (\cos \mathbf{Q}_j \cdot \mathbf{t}_{\mathbf{v}} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}'} - 1) \right). \quad (8.12)$$

Заменив в (8.12) $\cos \mathbf{Q}_j \cdot \mathbf{t}_{\mathbf{v}} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}'}$ полусуммой экспонент с мнимым аргументом $\pm i\mathbf{Q}_j \cdot \mathbf{t}_{\mathbf{v}} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}'}$, получим

$$|\mathcal{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{q})|_{\text{дин}}^2 = \frac{1}{N^2} |W^b(\mathbf{q})|^2 \sum_{\mathbf{Q}} \sum_j |\mathbf{q}, \mathbf{e}_{\mathbf{Q}_j} a_{\mathbf{Q}_j}|^2 \times \\ \times \sum_{\mathbf{v}, \mathbf{v}'} \{ e^{-i(\mathbf{q} - \mathbf{Q}_j) \cdot \mathbf{t}_{\mathbf{v}} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}'}} + e^{-i(\mathbf{q} + \mathbf{Q}_j) \cdot \mathbf{t}_{\mathbf{v}} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}'}} - 2e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_{\mathbf{v}} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}'}} \} = \\ = |W^b(\mathbf{q})|^2 \sum_{\mathbf{Q}} \sum_j \sum_n \{ \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{Q}_j + \mathbf{g}_n} |(\mathbf{g}_n + \mathbf{Q}_j) \mathbf{e}_{\mathbf{Q}_j} a_{\mathbf{Q}_j}|^2 + \\ + \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}_n - \mathbf{Q}_j} |(\mathbf{g}_n - \mathbf{Q}_j) \mathbf{e}_{\mathbf{Q}_j} a_{\mathbf{Q}_j}|^2 - 2\delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}_n} |\mathbf{g}_n \mathbf{e}_{\mathbf{Q}_j} a_{\mathbf{Q}_j}|^2 \}. \quad (8.13)$$

Подставляя полученные здесь выражения (8.13) в (6.1), найдем для вклада \mathbf{Q} волны в энергию зонной структуры колебаний:

$$\delta U_{\text{bs}}(\mathbf{Q}) = \frac{\Omega}{8\pi} \sum_n \sum_j \{ |(\mathbf{g}_n + \mathbf{Q}_j) \mathbf{e}_{\mathbf{Q}_j} a_{\mathbf{Q}_j}|^2 \Phi(\mathbf{g}_n + \mathbf{Q}_j) + \\ + |(\mathbf{g}_n - \mathbf{Q}_j) \mathbf{e}_{\mathbf{Q}_j} a_{\mathbf{Q}_j}|^2 \Phi(\mathbf{g}_n - \mathbf{Q}_j) \} - \\ - \frac{\Omega}{4\pi} \sum_n \sum_j |\mathbf{g}_n \mathbf{e}_{\mathbf{Q}_j} a_{\mathbf{Q}_j}|^2 \Phi(\mathbf{g}_n). \quad (8.14)$$

Общее изменение зонной энергии за счет тепловых колебаний атомов будет суммой $\delta U_{\text{bs}}(\mathbf{Q})$ по всем \mathbf{Q} . Очевидно, для проведения этого расчета необходимо знать зависимость амплитуд тепловых волн $a_{\mathbf{Q}_j}$ от волнового вектора и поляризации.

Влияние тепловых колебаний атомов на электростатическую энергию находится аналогично. Нужно получить полное выражение для электростатической энергии и исключить члены, характеризующие энергию кристалла с неподвижными атомами. Легко убедиться в том, что для рассматриваемого здесь простого случая кристалла с примитивной элементарной ячейкой вклад Q -волны

будет равен

$$\delta U_{es}(\mathbf{Q}) = 2\pi Z^{*2} \sum_n \sum_j \left\{ \frac{|(g_n + Q_j) e_{Q_j}^{\alpha Q_j}|^2}{|g_n + Q_j|^2} e^{-\frac{(g_n + Q_j)^2}{4\eta}} + \frac{|(g_n - Q_j) e_{Q_j}^{\alpha Q_j}|^2}{|g_n - Q_j|^2} e^{-\frac{(g_n - Q_j)^2}{4\eta}} \right\} - 4\pi Z^{*2} \sum_n' \sum_j \frac{|g_n e_{Q_j}^{\alpha Q_j}|^2}{g_n^2} e^{-\frac{g_n^2}{4\eta}}. \quad (8.15)$$

Здесь, как и для $\delta U_{bs}(\mathbf{Q})$, в последней сумме члены с $g_n = 0$ опускаются. Очевидно, что суммарный вклад \mathbf{Q} тепловой волны в конфигурационную часть энергии определяется суммой выражений (8.14) и (8.15).

Приведенный анализ показывает, что с помощью псевдопотенциальной теории оказывается возможным рассчитывать \mathbf{Q} -компоненты изменения энергии кристалла за счет тепловых колебаний атомов за исключением амплитуд тепловых волн, которые должны быть найдены из независимых соображений. Именно по этой причине расчет полного эффекта тепловых колебаний оказывается достаточно затрудненным.

В то же время сравнение результатов псевдопотенциальной теории и выводов динамической теории кристаллической решетки показывает, что сравнительно просто рассчитываемые величины $\delta U_{bs}(\mathbf{Q}) + \delta U_{es}(\mathbf{Q})$ могут быть весьма эффективно использованы для вычисления фононных спектров, которые, как известно, могут надежно определяться современными экспериментальными методами. Для того чтобы обосновать эти утверждения, рассмотрим ряд положений динамической теории.

Поскольку δU является изменением потенциальной энергии решетки за счет колебаний его атомов, воспользуемся общим выражением для потенциальной энергии кристалла, которое может быть представлено в виде разложения в степенной ряд по отклонениям атомов от положения равновесия, т. е. по компонентам (j) векторов u_{vl}^j (v — индекс атома, l — ячейки):

$$V = V_0 + \sum_{vlj} u_{vl}^j \left[\frac{\partial V}{\partial u_{vl}^j} \right]_0 + \frac{1}{2} \sum_{vv', ll', jj'} u_{vl}^j u_{v'l'}^{j'} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial u_{vl}^j \partial u_{v'l'}^{j'}} \right]_0 + \dots \quad (8.16)$$

Здесь индекс 0 соответствует равновесному положению атомов. Потенциальную энергию основного состояния V_0 можно положить равной нулю (т. е. принять за начало отсчета). При $u_{vl}^j = 0$ по-

тенциальная энергия минимальна, и поэтому из условий экстремума имеем $[\partial V / \partial \mathbf{u}_{vl}^j] = 0$. В связи с этим первый существенный член разложения (8.16) квадратичен по смещениям, он соответствует гармоническим колебаниям атома. Легко видеть, что именно ему отвечает рассчитанная выше величина δU .

Кинетическая энергия решетки, состоящей из атомов массы M_v , смещения которых из положения равновесия составляют u_{vl}^j , равна

$$E_{\text{кин}} = \sum_{vlj} \frac{1}{2} M_v |\dot{\mathbf{u}}_{vl}^j|^2. \quad (8.17)$$

Сумма кинетической и потенциальной энергии постоянна, откуда вытекает уравнение

$$M_v \ddot{\mathbf{u}}_{vl}^j = - \sum_{v'l'j'} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial u_{vl}^j \partial u_{v'l'}^{j'}} \right] \mathbf{u}_{v'l'}^{j'}, \quad (8.18)$$

которое справедливо для всех узлов v в элементарной ячейке, всех ячеек l в решетке и каждой компоненты j вектора смещения. Очевидно, что (8.18) — система весьма большого числа связанных дифференциальных уравнений, и ее прямое решение нереально.

В соответствии с законами классической механики коэффициенты при компонентах смещений атомов в правой части уравнений системы (8.18) — компоненты тензора сил

$$G_{vv',ll'}^{jj'} = \left[\frac{\partial^2 V}{\partial u_{vl}^j \partial u_{v'l'}^{j'}} \right]_0. \quad (8.19)$$

Поскольку все ячейки одинаковы, тензор G должен зависеть не от положения l и l' в решетке, а лишь от их разности h . Отсюда следует, что

$$G_{vv',ll'}^{jj'} = G_{vv',l+l',l}^{jj'}(h). \quad (8.20)$$

Тогда (8.18) примет вид

$$M_v \ddot{\mathbf{u}}_{vl}^j = - \sum_{v',h,j'} G_{vv',h}^{jjj'} \mathbf{u}_{v',l+h}^{j'}. \quad (8.21)$$

Эта форма записи инвариантна относительно трансляций, и к ней применима теорема Блоха:

$$\mathbf{u}_{vl}^j(t) = e^{i\mathbf{Ql}} \mathbf{u}_{v0}^j(t). \quad (8.22)$$

Подставляя в (8.21), получим

$$M_v \ddot{\mathbf{u}}_{v0}^j e^{i\mathbf{Ql}} = - \sum_{v',j'} \left\{ \sum_h G_{vv',h}^{jjj'} e^{i\mathbf{Qh}} \right\} \mathbf{u}_{v',0}^{j'} e^{i\mathbf{Ql}}. \quad (8.23)$$

Выражение в фигурных скобках есть фурье-образ силового тензора G . Множитель $e^{i\mathbf{Ql}}$ может быть вынесен за знак суммы

и сокращен. В этом случае

$$M_{\nu} \ddot{u}_{\nu 0}^j = - \sum_{\nu' j'} G_{\nu \nu'}^{j j'}(\mathbf{Q}) u_{\nu' 0}^{j'}. \quad (8.24)$$

Здесь $G_{\nu \nu'}^{j j'}(\mathbf{Q})$ — фурье-образ выражения $\partial^2 V / \partial u_{\nu l}^j \partial u_{\nu' l'}^{j'}$. В связи с тем, что $G_{\nu \nu'}^{j j'}$ является функцией \mathbf{Q} , амплитуды тепловых (упругих) волн $u_{\nu 0}^j$ также будут функциями \mathbf{Q} , и их можно обозначить следующим образом:

$$u_{\nu 0}^j = u_{\nu \mathbf{Q}}^j. \quad (8.25)$$

Из теории колебаний следует, что уравнение (8.24) можно представить в виде

$$\sum_{\nu' j'} \{G_{\nu \nu'}^{j j'}(\mathbf{Q}) - \omega^2 M_{\nu} \delta_{\nu \nu'} \delta_{j j'}\} u_{\nu' \mathbf{Q}}^{j'} = 0. \quad (8.26)$$

Для любого нетривиального решения системы (8.26) детерминант матрицы коэффициентов при амплитудах $u_{\nu \mathbf{Q}}^j$ должен быть равен нулю. Это позволяет находить спектр частот $\omega(\mathbf{Q})$ при любых значениях \mathbf{Q} . Но из предыдущего рассмотрения видно, что сумма $\delta U_{\text{вс}}(\mathbf{Q}) + \delta U_{\text{ес}}(\mathbf{Q})$ равна квадратичному члену разложения (8.16). Поэтому расчет \mathbf{Q} -компонент изменения зонной и электростатической энергий позволяет найти коэффициенты при амплитудах упругих волн.

Число уравнений, входящих в систему (8.26), равно произведению числа поляризаций (3) на число атомов в элементарной ячейке. Это число в N (N — число ячеек в кристалле) раз меньше количества уравнений в (8.18), и легко видеть, что решение системы (8.26) вполне реально. Правда, формально рассуждая, эту систему следовало бы решать при всех (т. е. при N) значениях \mathbf{Q} . Однако в действительности ее можно решать лишь относительно некоторых значений \mathbf{Q} , находя остальные интерполяцией. При этом объем вычислительной работы оказывается значительно меньшим, чем при решении (8.18).

Изложенное выше показывает, что коэффициенты динамической матрицы (8.26) могут быть найдены методом псевдопотенциалов. Вычисление детерминантов этой матрицы дает возможность найти расчетом фононные спектры. Результаты таких расчетов интересны в нескольких отношениях. Так, сравнение рассчитанных фононных спектров с измеренными позволяет выявлять «работоспособность» использованных в расчете псевдопотенциалов, и при необходимости корректировать (или, как говорят в литературе — подгонять) псевдопотенциалы. Одновременно оказывается возможным судить о тех факторах, которые необходимо учитывать при построении правильных псевдопотенциалов, т. е. об электрон-электронных и электрон-ионных взаимодействиях в кристалле.

С другой стороны, сравнение рассчитанных и измеренных фононных спектров позволяет выявлять природу особенностей этих спектров, которые, в свою очередь, оказываются ответственными за те или иные атомные свойства.

Наконец, важной стороной теоретического (псевдопотенциального) расчета фононных спектров является возможность вычисления фононной составляющей свободной энергии (при давлении $p \neq 0$ — термодинамического потенциала), значение которой позволяет решать многие важнейшие задачи физики твердого тела: рассчитывать фононные части электросопротивления, термоэлектрических и гальваномагнитных характеристик, строить фазовые диаграммы и т. д.

Приведем для иллюстрации несколько примеров.

В работе Анималу [70] построенный им в [69] модельный потенциал для переходных металлов применялся для нахождения фононных спектров чистых металлов, взятых из $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -групп. Поскольку для чистых металлов в элементарной ячейке содержится только один атом, матрица в (8.26) станет матрицей (3×3) . Для кристаллов кубической сингонии в основных кристаллографических направлениях она может быть записана в виде:

$$\sum_{j'} [M\omega^2\delta_{jj'} - G^{jj'}(\mathbf{Q})] \mathbf{e}_{\mathbf{Q}j} = 0, \quad (8.27)$$

здесь $G^{jj'}$ — динамическая матрица, которая для рассматриваемого случая имеет вид

$$G^{jj'} = G_{es}^{jj'} + G_{BM}^{jj'} + G_{bs}^{jj'}. \quad (8.28)$$

Первый из этих членов отвечает электростатической энергии, второй — обязан потенциалу отталкивания Борна — Майера, а третий — энергии зонной структуры. Соответственно можно записать для частот колебаний:

$$\omega^2 = \omega_{es}^2 + \omega_{BM}^2 - \omega_{bs}^2, \quad (8.29)$$

где, например, $\omega_{es}^2 = G_{es}M^{-1}$ и т. д.

При проведении конкретных расчетов вклад электростатической энергии записывался в традиционной форме, борн-майеровский член был опущен, так как размеры ионов были малы, а отвечающий зонной энергии член ω_{bs}^2 имел вид

$$[\omega_{bs}^2(\mathbf{Q})]^{jj'} = \left(\frac{4\pi Z^2}{M\Omega} \right) \left\{ \sum_n \frac{(\mathbf{Q} + \mathbf{g}_n)^{(j)} (\mathbf{Q} + \mathbf{g}_n)^{(j')}}{|\mathbf{Q} + \mathbf{g}_n|^2} \Phi(\mathbf{Q} + \mathbf{g}_n) - \sum_{n \neq 0}' \frac{g_n^j g_n^{j'}}{|g_n|^2} \Phi(g_n) \right\}, \quad (8.30)$$

причем

$$\Phi(\mathbf{q}) = \left[\frac{4\pi Z(1 + \alpha_{eff})}{\Omega q^2} \right]^{-2} |W^b(\mathbf{q})|^2 \frac{\varepsilon(\mathbf{q}) - 1}{\varepsilon(\mathbf{q}) [1 - f(\mathbf{q})]}. \quad (8.31)$$

Результаты расчета для ГЦК металлов оказались достаточно близкими (по крайней мере для продольных волн) к экспериментально полученным фоновым спектрам, это хорошо видно из рис. 2.21. Сходство ухудшается при переходе к ОЦК металлам.

По мнению автора [70], одной из возможных причин расхождения расчета с экспериментом для ОЦК металлов могло быть

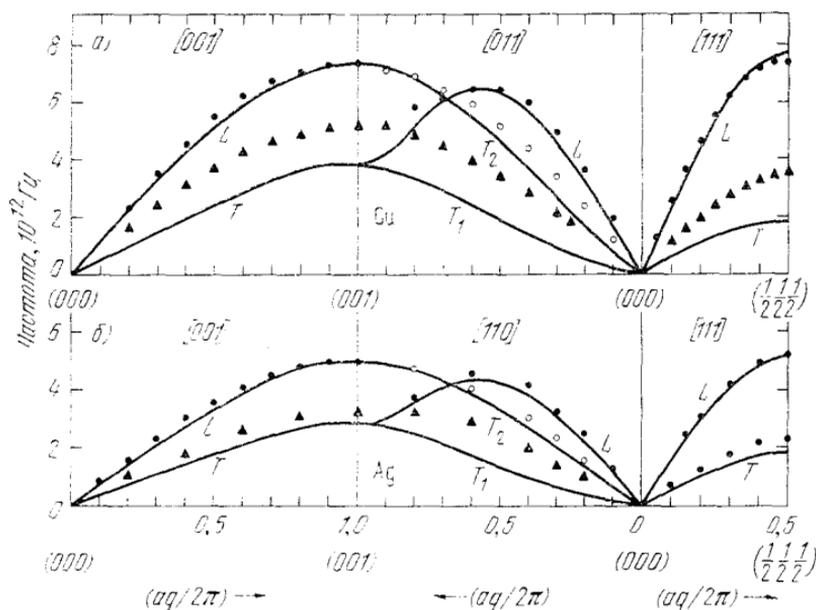


Рис. 2.21. Фоновые спектры Cu (а) и Ag (б), рассчитанные с помощью псевдопотенциала [69], в сравнении с экспериментом (L — продольные, T_2 и T_1 — поперечные волны; ●, ○ и ▲ — эксперимент).

использование локальных потенциалов. В одной из последующих работ этой же лаборатории [98] была реализована попытка рассчитать фоновые спектры типичного переходного металла V с ОЦК решеткой более точно. Авторы учли дополнительно ($s-d$)-гибридизацию в диэлектрической проницаемости в рамках резонансной модели потенциала металлов Анималу, нелокальные эффекты, а также борн-майеровское отталкивание.

Результирующие кривые $\omega(\mathbf{Q})$ для V представлены на рис. 2.22. Они показывают, что в направлении [100] и локальная, и нелокальная теории приводят к совпадающим с экспериментами результатам. В то же время рассчитанные частоты для продольных

волн в направлениях $[411]$ и $[110]$ заметно выше измеренных, а для поперечных — в направлении $[110]$ — ниже. Учет эффектов нелокальности приводит к улучшению согласия расчета с экспериментом для продольных волн. Этот результат, как считают авторы рассматриваемой работы, весьма существен для поиска факторов, объясняющих мягкость и размягчение мод. Использование нелокального резонансного потенциала [99—100] улучшило

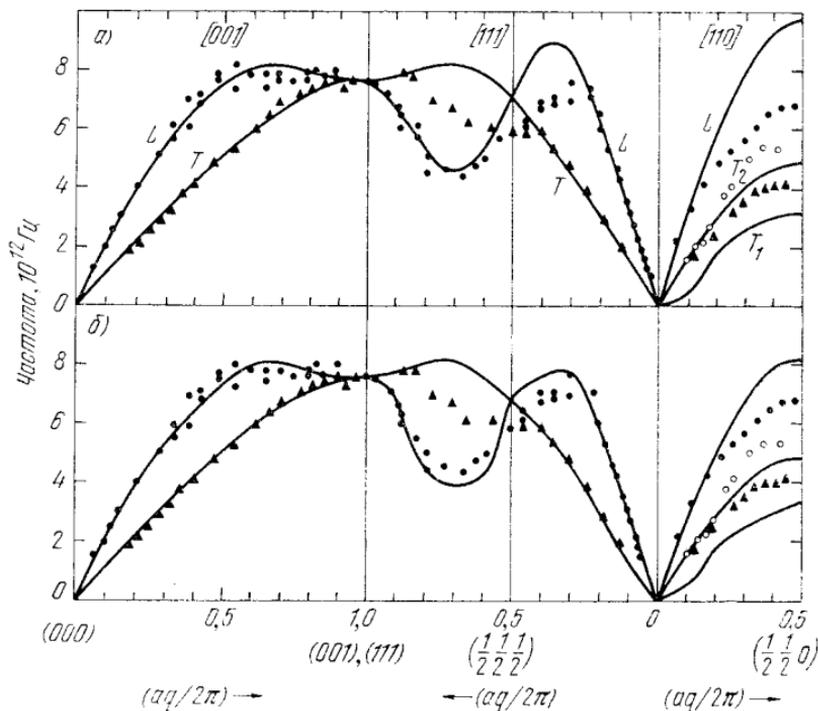


Рис. 2.22. Фононные спектры V, рассчитанные с помощью псевдопотенциала [98], в сравнении с экспериментом. а — расчет с локальным, б — с нелокальным псевдопотенциалом. Сплошные линии — расчет, ●, ○ и ▲ — экспериментальные данные для L , T_2 и T_1 волн соответственно.

согласие рассчитанных и измеренных фононных спектров для Cu (рис. 2.23).

Эти данные явно подтверждают приведенные выше суждения о том, что сравнение рассчитанных и измеренных фононных спектров действительно является одним из тестов при построении новых потенциалов. Обширный материал по этому поводу можно найти в [2]. Вместе с тем необходимо отметить, что подгонка по одним лишь фононным спектрам может оказаться недостаточной. В ряде случаев более адекватными оказываются модельные потенциалы, подогнанные по группе характеристик [101].

Выше проблема расчета фононных спектров рассматривалась преимущественно в плане оценки пригодности псевдопотенциалов

для такого расчета. Большое значение имеет решение этой проблемы и для расчета некоторых атомных свойств и характеристик материалов.

Так, в [102] построена электронная теория фазовых переходов в щелочно-земельных металлах, основанная на расчете фононных

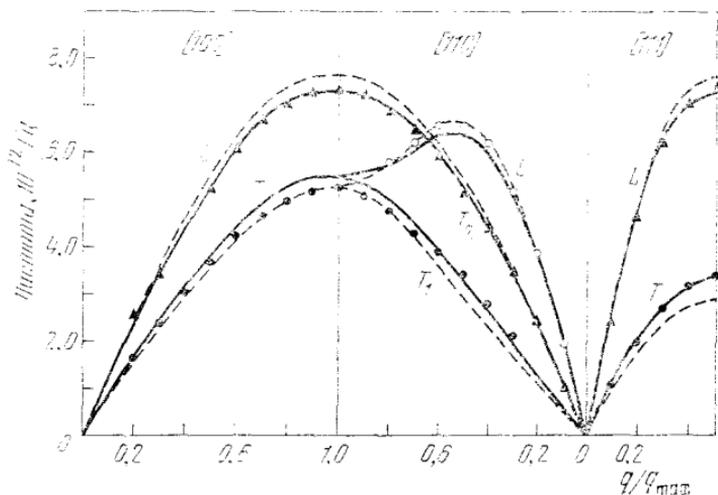


Рис. 2.23. Фононные спектры Si, рассчитанные с помощью псевдопотенциала [99] в локальном приближении (пунктир) и с учетом эффектов нелокальности (сплошные линии). Остальные обозначения — как на рис. 2.22.

спектров. Известно, что при любой конечной температуре фазовый переход происходит при равенстве термодинамических потенциалов (или свободной энергии, если давление $p = 0$) конкурирующих фаз. Помимо рассматривавшихся в предыдущих главах чисто конфигурационных вкладов (рассчитанных в предположении, что атомы неподвижны) и во внутреннюю энергию, и в энтропию, определенный вклад вносят фононные составляющие. Так, даже при 0 К фононная составляющая внутренней энергии отлична от нуля:

$$U_{\text{ph}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{qj}} \hbar \omega_{\mathbf{qj}}. \quad (8.32)$$

Фононная составляющая энтропии при конечных температурах равна

$$S_{\text{ph}} = -k_{\text{B}} \sum_{\mathbf{qj}} \ln \left[1 - \exp \left(- \frac{\hbar \omega_{\mathbf{qj}}}{k_{\text{B}} T} \right) \right] + \sum_{\mathbf{qj}} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{qj}}}{k_{\text{B}} T} \left[\exp \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{qj}}}{k_{\text{B}} T} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad (8.33)$$

а фононная составляющая свободной энергии при тех же темпе-

ратурах может быть записана следующим образом:

$$F_{ph} = k_B T \sum_{qj} \ln \left[2 \operatorname{Sh} \frac{\hbar \omega_{qj}}{2k_B T} \right]. \quad (8.34)$$

В [102] по приведенным выше формулам для Ca, Sr и Ba были найдены частоты фононов (с учетом вклада зонной и электростатической составляющих), а затем — фононная часть свободной энергии F_{ph} . Далее была вычислена внутренняя энергия $U = U_0 + U_{es} + U_{bs}$ и термодинамический потенциал

$$G(p, t) = U + F_{ph} + p\Omega. \quad (8.35)$$

Эти расчеты позволили построить фазовую диаграмму для Sr (рис. 2.24), которая достаточно хорошо совпадает с эксперимен-

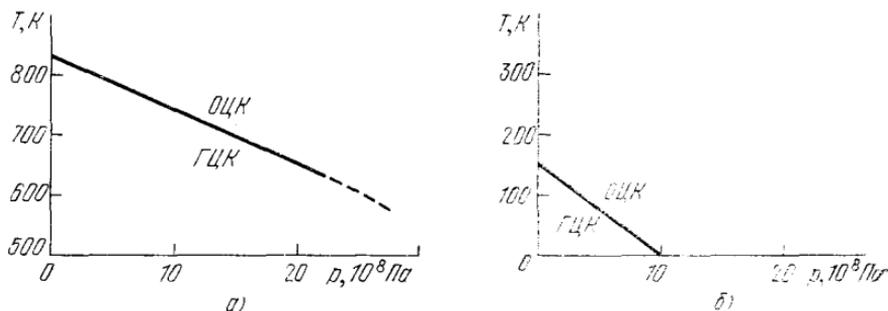


Рис. 2.24. Фазовая диаграмма Sr: а) эксперимент, б) теория.

том (особенно, если учесть время, когда эта работа была выполнена, и то, что прямая подгонка потенциала в ней почти не проводилась). Физическая причина перехода из ГЦК в ОЦК фазу при повышении температуры — это наличие низкочастотной поперечной ветви в фононном спектре ОЦК решетки, из-за которой при повышении температуры заметно растет фононная часть энтропии. Качественно верные результаты получены и для Ba. В то же время расчет для Ca не привел к согласию с экспериментом, по-видимому, из-за особой роли d -зоны.

Роль тепловых колебаний атомов в рассматриваемой теории не исчерпывается приведенными выше результатами.

Перегруппировка членов между $|W_{кр}^b(\mathbf{q})|_{ст}^2$ и $|W_{кр}^b(\mathbf{q})|_{дин}^2$ дает:

$$\begin{aligned} |W_{кр}^b(\mathbf{q})|^2 = & \frac{1}{N^2} |W^b(\mathbf{q})|^2 \sum_{vv'} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_v - \mathbf{t}_{v'}} \left\{ 1 - \right. \\ & \left. - 2 \sum_{Q,j} |q e_{Qj} a_{Qj}|^2 \right\} + \frac{1}{N^2} |W^b(\mathbf{q})|^2 \sum_{vv'Qj} 2 |q e_{Qj} a_{Qj}|^2 \times \\ & \times e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_v - \mathbf{t}_{v'}} \cos(\mathbf{Q}_j \cdot \mathbf{t}_v - \mathbf{t}_{v'}). \quad (8.36) \end{aligned}$$

Если сравнить это выражение с формулами теории дифракции излучения на кристалле с колеблющейся решеткой [14], то легко увидеть, что выражение в фигурной скобке (8.36) соответствует фактору Дебая — Валлера [14, 103] e^{-2M} , где

$$2M = 2 \sum_{\mathbf{Q}_j} |q e_{\mathbf{Q}_j} a_{\mathbf{Q}_j}|^2. \quad (8.37)$$

Как известно из рентгеноструктурного анализа, этот фактор приводит к ослаблению рентгеновских максимумов, причина которого состоит в том, что за счет тепловых колебаний атомов происходит своеобразное «размазывание» электронной плотности по периферии атома. Очевидно, что в псевдопотенциальной теории кристаллов тепловые колебания атомов приводят к ослаблению факторов псевдопотенциалов:

$$|W_T^b(\mathbf{q})|^2 = |W_0^b(\mathbf{q})|^2 e^{-2M}. \quad (8.38)$$

Здесь $W_T^b(\mathbf{q})$ — матричный элемент при конечной температуре, $W_0^b(\mathbf{q})$ — в предположении, что атомы неподвижны. Основы теории фактора M можно найти, например, в [14, 103]. Здесь остановимся лишь на следующих моментах.

При достаточно высокой температуре ($T \gg \Theta$) в дебаевском приближении

$$M = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2 g_n^2 T}{M_{\text{ат}} k_B \Theta^2}, \quad (8.39)$$

где $M_{\text{ат}}$ — масса атома, Θ — дебаевская характеристическая температура, величина которой обычно находится в пределах от 100 до 600 К. Величина $2M$ для типичных металлов и полупроводников и наименьших векторов g_n при комнатных температурах оказывается порядка $(4 - 8) \cdot 10^{-2}$. Особенно быстрый рост $2M$ отмечается с ростом модуля вектора обратной решетки (как g_n^2). При повышении температуры величина M растет как за счет роста T , так и за счет уменьшения характеристической температуры Θ . При низких температурах формула (8.39) усложняется, но при $T \rightarrow 0$ можно получить в предельном переходе простое выражение

$$M \sim \frac{3}{8} \frac{\hbar^2 g_n^2}{M_{\text{ат}} k_B \Theta}. \quad (8.40)$$

Указанная величина M при самых низких температурах всего в 4 раза меньше значения M , отвечающего температуре, равной характеристической. Это означает, что в принципе при проведении любых псевдопотенциальных расчетов фактор псевдопотенциала должен содержать поправку на дебаевский фактор в виде (8.38). Конечно, эта поправка не всегда может быть большой, однако ее роль каждый раз следует оценивать.

Полученный результат можно считать фундаментальным, поскольку формфакторы псевдопотенциалов определяют многие важнейшие характеристики кристаллов, такие, как особенности зонной структуры, ширины запрещенных зон и их зависимости от температуры, многие физические свойства. В этой связи представляет интерес работа [104], авторы которой изучили особенности зонной структуры ряда ионно-ковалентных соединений, используя расчет энергетических уровней в точках высокой симметрии, рассчитали производные ширины энергетических щелей в зависимости от температуры для Si, Ge, GaAs, InSb, GaSb, построили $(p - T)$ -диаграммы для Si, InSb, CdTe, ZnSe, фазовую диаграмму Ge — Si. Учет температуры осуществлялся умножением формфакторов псевдопотенциалов на фактор Дебая — Валлера, учет давления — изменением параметров решетки.

Анализируя особенности зонной структуры указанных выше полупроводников и соединений, авторы [104] предложили определять границы устойчивости полупроводниковых соединений по моменту захлопывания не прямых щелей реальной зонной структуры. Они показали, что для рассмотренного ряда соединений оценки с помощью указанного критерия достаточно хорошо согласуются с экспериментом.

Таким образом, приведенные в этом разделе данные показывают, что эффекты тепловых колебаний атомов могут быть учтены в псевдопотенциальной теории кристаллов и существенно расширяют ее возможности в плане расчета и анализа важнейших характеристик и атомных свойств.

§ 29. Статические дефекты

Понятие статических дефектов включает: замещение одних атомов другими; появление атомов там, где их не было, и исчезновение из мест, где они были; смещение атомов, окружающих «возмущенное» место. Обычно предполагают, что остовы атомов в возмущенном кристалле не отличаются от остовов в невозмущенной матрице. Это означает, что статические дефекты принимаются за «замороженные» колебания атомов, для которых справедливо адиабатическое приближение (разумеется, при этом учитываются эффекты изменения средних межатомных расстояний, средней плотности распределения зарядов и т. п.). Вследствие этого изменения в энергии кристалла, обусловленные дефектами, могут быть сведены к изменениям в структурном факторе кристалла, и задача расчета энергии кристаллов, содержащих дефекты, оказывается во многом аналогичной ранее рассмотренным задачам расчета энергии сплавов и учета тепловых колебаний.

В качестве примеров здесь мы получим и обсудим формулы для расчета энергии однокомпонентных кристаллов с точечными дефектами замещения и внедрения.

Начнем, как и ранее, с выражения для энергии зонной структуры. Для его получения следует определить матричный элемент $\mathcal{W}_{\text{кр.д}}^b(\mathbf{q})$ с учетом изменения факторов в дефектных узлах и смещений ионов, окружающих дефекты. Рассмотрим кристалл, содержащий Nc неупорядоченно расположенных дефектов (c — концентрация дефектов). Введем по аналогии со слагаемыми операторы заполнения c_v , равные единице, если в v -м узле есть дефект, и нулю, если его там нет. Тогда

$$\mathcal{W}_{\text{кр.д}}^b(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_v \{ (1 - c_v) W_{\mathbf{M}}^b(\mathbf{r} - \mathbf{t}_v - \mathbf{u}_v) + c_v W_{\mathbf{D}}^b(\mathbf{r} - \mathbf{t}_v - \mathbf{u}_v) \}. \quad (8.41)$$

Здесь $W_{\mathbf{M}}^b(\mathbf{r} - \mathbf{t}_v - \mathbf{u}_v)$ и $W_{\mathbf{D}}^b(\mathbf{r} - \mathbf{t}_v - \mathbf{u}_v)$ — псевдопотенциалы соответственно атома матрицы и дефекта, расположенного в точке с координатами $\mathbf{t}_v + \mathbf{u}_v$, где \mathbf{t}_v — положение соответствующего узла в трансляционной решетке, \mathbf{u}_v — смещение из этого узла.

Переходя к фурье-компонентам, получим

$$\mathcal{W}_{\text{кр.д}}^b(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_v \{ (1 - c_v) W_{\mathbf{M}}^b(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_v + \mathbf{u}_v} + c_v W_{\mathbf{D}}^b(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{t}_v + \mathbf{u}_v} \}. \quad (8.42)$$

Рассмотрим теперь изменения в энергии однокомпонентного кристалла при возникновении Nc вакансий, не смещающих окружающие атомы. Введем для этого матричные элементы псевдопотенциала «среднего» и «разностного» ионов такого кристалла:

$$\overline{W}^b(\mathbf{q}) = (1 - c) W_{\mathbf{M}}^b(\mathbf{q}) + 0, \quad \Delta W^b(\mathbf{q}) = 0 - W_{\mathbf{M}}^b(\mathbf{q}). \quad (8.43)$$

В этом приближении с учетом формул (6.5)–(6.13)

$$|\mathcal{W}_{\text{кр.д}}^b(\mathbf{q})|^2 = (1 - c)^2 |W_{\mathbf{M}}^b(\mathbf{q})|^2 \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}_n} + \frac{c(1 - c)}{N} |W_{\mathbf{M}}^b(\mathbf{q})|^2. \quad (8.44)$$

Энергия зонной структуры для этого случая может быть записана в виде

$$U_{\text{bs,д}} = \frac{\Omega_0}{8\pi} \sum_n' g_n^2 (1 - c)^2 \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{g}_n)}{\varepsilon^*(\mathbf{g}_n)} |W_{\mathbf{M}}^b(\mathbf{g}_n)|^2 + \frac{\Omega_0 c (1 - c)}{8\pi N} \sum_q'' q^2 \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{q})}{\varepsilon^*(\mathbf{q})} |W_{\mathbf{M}}^b(\mathbf{q})|^2. \quad (8.45)$$

В первой сумме отсутствует член с $\mathbf{g}_n = 0$, а во второй — члены с $\mathbf{q} = \mathbf{g}_n$.

Если допустить, что период решетки при образовании дефектов в нашем случае не меняется (поскольку $c \leq 10^{-3}$, такое до-

пущение не столь уж грубо), то

$$U_{\text{bs,л}} - U_{\text{bs,ид}} = \frac{\Omega_0}{8\pi} \sum_n' (-2c + c^2) g_n^2 \frac{1 - \varepsilon(g_n)}{\varepsilon^*(g_n)} |W_{\text{м}}^b(g_n)|^2 + \\ + \frac{\Omega_0 c (1 - c)}{8\pi N} \sum_q'' q^2 \frac{1 - \varepsilon(q)}{\varepsilon^*(q)} |W_{\text{м}}^b(q)|^2. \quad (8.46)$$

Во второй сумме число членов в N раз больше, чем в первой, и поэтому можно утверждать, что суммы сравнимы по величине. Поскольку знаки этих сумм различны, только конкретный расчет обеих сумм может выявить для каждого случая знак разности $U_{\text{bs,л}} - U_{\text{bs,ид}}$ в рассматриваемой модели. Конечно, при проведении таких расчетов следует учесть также изменение среднего атомного объема и связанных с ним характеристик.

Интересен другой аспект использования выражения (8.46). Первый из его членов отвечает переходам электронов между состояниями, разность между которыми равна векторам обратной решетки, а второй — произвольным векторам обратного пространства. Поэтому первый член, отличающийся от аналогичного выражения для идеального кристалла только постоянным коэффициентом $(-2c + c^2)$, не будет вносить вклад в такие транспортные атомные свойства, как электросопротивление, термо-э. д. с. и т. п., и остаточное сопротивление кристалла, содержащего дефекты, будет определяться только вторым членом. Как указано в [1], расчеты электросопротивления ряда материалов по формуле (8.47) (здесь $x = q/2k_F$):

$$\rho = 3\pi m \frac{\Omega_0 N}{8E_F} \int_0^2 |s(q)|^2 |W(q)|^2 x^3 dx \quad (8.47)$$

качественно согласуются с экспериментом.

Учтем теперь эффекты смещений атомов. Исходным будет соотношение (8.42), смещения атомов \mathbf{u}_v в котором можно выразить через сумму вкладов всех смещающих дефектов. Каждый из таких вкладов будет произведением оператора заполнения узла дефектом $c_{v'}$ на функцию смещения $\mathbf{A}_{v-v'}$, зависящую от расстояния от дефекта, расположенного в узле v' , до смещающегося атома, который находится в v -м узле. В итоге

$$\mathbf{u}_v = \sum_{v'} c_{v'} \mathbf{A}_{v-v'}. \quad (8.48)$$

Поскольку это соотношение является сверткой функций $c(\mathbf{r})$ и $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, то далее удобно перейти к фурье-компонентам (напомним, что фурье-трансформанта свертки функций есть произведение

фурье-трансформант этих же функций):

$$U_{\mathbf{Q}} = C_{\mathbf{Q}} A_{\mathbf{Q}}. \quad (8.49)$$

Здесь $C_{\mathbf{Q}}$ определяется по формуле (6.9), а коэффициенты $A_{\mathbf{Q}}$ находятся [29] из условий равновесия относительно смещений атомов. Так, для упругого изотропного континуума

$$A_{\mathbf{Q}} = \frac{1 + \sigma}{3(1 - \sigma)} \frac{1}{V} \frac{dV}{dc} \frac{\mathbf{Q}}{Q^2}, \quad (8.50)$$

где σ — модуль Пуассона, $\frac{1}{V} \frac{dV}{dc}$ — зависимость удельного объема кристалла от концентрации дефектов. В упруго-анизотропных кристаллах и тем более в микроскопической теории выражение для $A_{\mathbf{Q}}$ усложняется. Например, для ГЦК решетки в направлении [100]

$$A_{\mathbf{Q}} = \frac{1}{2} d (c_{11} + 2c_{12}) c_{11}^{-1} \frac{1}{V} \frac{dV}{dc} \left(\operatorname{ctg} \frac{Qd}{4} \right) \mathbf{Q}. \quad (8.51)$$

Здесь c_{11} , c_{12} — модули упругости, d — период решетки.

Знание величин $A_{\mathbf{Q}}$ позволяет найти и смещения ионов в зависимости от расстояния от дефекта (примесного атома) по формуле

$$\mathbf{u}_v(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{Q}} A_{\mathbf{Q}} \sin \mathbf{Q}\mathbf{r}, \quad (8.52)$$

и средние квадраты статических смещений ионов:

$$\overline{\mathbf{u}_v^2} = \sum_{\mathbf{Q}} \overline{|c_{\mathbf{Q}}|^2} A_{\mathbf{Q}}^2. \quad (8.53)$$

Если дефекты расположены неупорядоченно, то

$$\overline{\mathbf{u}_v^2} = \frac{3}{4\pi^2} c(1 - c) d^2 M^0, \quad (8.54)$$

где $M^0 = b \left(\frac{1}{V} \frac{dV}{dc} \right)^2$. В приближении Борна и Бегби [105] (принимая во внимание взаимодействие только между ближайшими соседями, но с учетом нецентральных сил), для типичных металлов Ag, Al, Ni... величина $b \sim 0,25 \div 0,45$.

Рассмотрим теперь вклад смещений атомов в квадрат модуля матричного элемента $|\mathcal{W}_{\text{кр.д}}^b(\mathbf{q})|^2$. Аналогия с эффектами тепловых колебаний показывает, что выражение для $|\mathcal{W}_{\text{кр}}^b(\mathbf{q})|^2$ будет состоять из двух частей. Первая из них может быть записана следующим образом:

$$|\mathcal{W}_{\text{кр.д}}^{b(1)}(\mathbf{q})|^2 = |W^b(\mathbf{q})|^2 e^{-2M_{\text{ст}} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}'_n}}. \quad (8.55)$$

Здесь \mathbf{g}'_n — векторы обратной решетки, измененные при появлении дефектов, по сравнению с идеальным бездефектным кристаллом, $M_{ст} = 1/2 (\mathbf{q}\mathbf{u}_v)^2$.

Соответственно энергия зонной структуры, отвечающая этой части матричного элемента, будет иметь вид

$$U_{bs, д}^{(1)} = \frac{\Omega'_0}{8\pi} \sum_n (g_n^{(1)})^2 \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{g}'_n)}{\varepsilon^*(\mathbf{g}'_n)} |W^b(\mathbf{g}'_n)|^2 e^{-2M_{ст}} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}'_n}. \quad (8.56)$$

Из (8.55) — (8.56) видно, что за счет взаимодействия электронного газа с дефектами кристаллической решетки, вызывающими смещения атомов из идеальных положений, изменяются матричные элементы перехода электронов из одного состояния в другое. Если эффекты изменения Ω'_0 при возникновении дефектов несущественны, то абсолютная величина $U_{bs}^{(1)}$ будет меньше, чем в идеальном кристалле. Поскольку $U_{bs} < 0$, возникновение дефектов, смещающих атомы, приводит за счет рассматриваемой части $U_{bs, д}$ к понижению устойчивости кристаллической решетки. При этом, разумеется, для проведения реальных оценок необходим учет и вклада электростатической энергии, который можно получить, если в (8.56) заменить

$$\frac{\Omega'_0}{8\pi} (g_n')^2 \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{g}'_n)}{\varepsilon^*(\mathbf{g}'_n)} |W^b(\mathbf{g}'_n)|^2 \rightarrow \frac{2\pi}{\Omega'_0 (g_n')^2} Z^{*2} e^{-\frac{(g_n')^2}{4\eta}}. \quad (8.57)$$

Вторая часть квадрата модуля матричного элемента дефектного кристалла имеет вид

$$|W_{кр. д}^{b(2)}(\mathbf{q})|^2 = \frac{c(1-c)}{2N} |W^b(\mathbf{q})|^2 \{ |A_{\mathbf{Q}, \mathbf{g}_n + \mathbf{Q}}|^2 \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}_n + \mathbf{Q}} + |A_{\mathbf{Q}, \mathbf{g}_n - \mathbf{Q}}|^2 \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{g}_n - \mathbf{Q}} \}. \quad (8.58)$$

Подстановка этого выражения в формулы для энергии зонной структуры позволяет найти добавку к этой энергии, знак которой будет совпадать со знаком U_{bs} . Поэтому и величина, и знак изменения полной энергии (к (8.58) при этом следует добавить электростатическую энергию, для чего нужно воспользоваться заменой (8.57)) могут быть получены лишь строгим расчетом.

Расчетные значения внутренней энергии дефектного кристалла могут быть использованы для определения свободной энергии, минимизация которой дает принципиальную возможность определить равновесные концентрации дефектов.

Выше при получении коэффициентов $A_{\mathbf{Q}}$ использовалось либо приближение упругого изотропного континуума, либо приближение Борна — Бегби [105]. Теория псевдопотенциалов предоставляет новые возможности, поскольку с ее помощью могут быть

найлены потенциалы межатомного взаимодействия для любого расстояния от дефекта.

Используя формализм, предложенный в [29, 106], α -компонента смещения иона матрицы, расположенного в t_v -м узле (дефект в $T_{v'}$ -м узле), может быть записана в виде

$$u_{\alpha}(t_v) = -i \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \sum_{\beta=1}^3 g_{\alpha\beta} \left\{ \sum_n (\mathbf{q}_{\beta} + \mathbf{g}_{n\beta}) \mathcal{F}(\mathbf{q} + \mathbf{g}_n) \right\} e^{-i\mathbf{q} \cdot t_v - T_{v'}}. \quad (8.59)$$

В (8.59) интегрирование проводится по зоне Бриллюэна, $g_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ — фурье-трансформанта решеточной функции Грина [107]

$$g_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = D^{-1}(\mathbf{q})_{\alpha\beta} = \sum_{\lambda=1}^3 \frac{e_{\alpha}^*(\mathbf{q}, \lambda) e_{\beta}(\mathbf{q}, \lambda)}{M\omega_{\mathbf{q}, \lambda}^2}. \quad (8.60)$$

Здесь D — динамическая матрица, $e(\mathbf{q}, \lambda)$ — вектор поляризации с индексом поляризации λ , M — масса иона матрицы, атом примеси расположен в $T_{v'}$ -м узле. В скобке содержится фурье-компонента силы — $\mathcal{F}(t_v)$, действующей на атом матрицы в узле t_v со стороны примесного атома:

$$\mathcal{F}(t_v) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} \mathcal{F}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot t_v - T_{v'}}. \quad (8.61)$$

Указанные выше выражения могут быть получены, если полную энергию системы матрица — примесь записать в виде

$$U = U(\Omega_0) + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{v}} \mathcal{F}(t_{\mathbf{v}}) u_{\mathbf{v}} + \frac{1}{2N} \sum_{\substack{\mathbf{v}\alpha \\ \mathbf{v}'\alpha'}} D_{\mathbf{v}\alpha\mathbf{v}'\alpha'} u_{\mathbf{v}\alpha} u_{\mathbf{v}'\alpha'}, \quad (8.62)$$

где $U(\Omega_0)$ — энергия кристалла с периодическим расположением атомов, $D_{\mathbf{v}\alpha\mathbf{v}'\alpha'}$ — динамическая матрица чистого кристалла в узельном представлении:

$$D_{\mathbf{v}\alpha\mathbf{v}'\alpha'} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} D(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot t_{\mathbf{v}} - t_{\mathbf{v}'}}. \quad (8.63)$$

В (8.62) использовано гармоническое приближение.

С другой стороны, как уже указывалось, для сплавов полную энергию можно представить в виде ряда:

$$U = U_{es} + U_0(\Omega_0) + U^{(1)}(\Omega_0) + U^{(2)} + U^{(3)} + \dots \quad (8.64)$$

Зависящими от структуры здесь будут, как и ранее, U_{es} , $U^{(2)}$ и

$U^{(3)}$. Общий их вид указан выше. Например,

$$U^{(2)} = \frac{\Omega_0}{8\pi} \sum_{\mathbf{q}}' \mathbf{q}^2 |f(\mathbf{q})|^2 \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})}, \quad (8.65)$$

где

$$f(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} W_{\mathbf{m}}(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{v}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_{\mathbf{v}}} + \frac{1}{N} \Delta W(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{T}_{\mathbf{v}'}}. \quad (8.66)$$

Здесь $\Delta W(\mathbf{q}) = W_{\mathbf{d}}(\mathbf{q}) - W_{\mathbf{m}}(\mathbf{q})$. Положив $\mathbf{r}_{\mathbf{v}} = \mathbf{t}_{\mathbf{v}} + \mathbf{u}_{\mathbf{v}}$, можно разложить (8.66) в ряд по $\mathbf{u}_{\mathbf{v}}$ и, подставив в (8.62), найти $\mathcal{F}(\mathbf{t})$ и $D_{\nu\alpha\nu'\alpha'}$. Так, во втором порядке теории возмущений [108]

$$\mathcal{F}^{(2)}(\mathbf{k}) = -W_{\mathbf{m}}(\mathbf{k}) \Delta W(\mathbf{k}) \Omega_0 \frac{k^2}{4\pi} [1 - \varepsilon^{-1}(\mathbf{k})]. \quad (8.67)$$

В принципе можно учесть поправки и третьего порядка теории возмущений. С учетом приведенных соотношений (и некоторых следствий из них) в [109] были рассчитаны смещения вблизи растворенных атомов и в асимптотическом приближении для разбавленных сплавов щелочных металлов. Показано, что смещения атомов весьма анизотропны, и асимптотическое приближение справедливо начиная с 8—10 координационной сферы.

Выше были обсуждены вопросы, связанные с расчетами на основе теории псевдопотенциалов эффектов, обусловленных точечными статическими дефектами кристаллической решетки при замещении ими атомов матрицы.

В [110] было рассмотрено с аналогичной точки зрения деформационное взаимодействие внедренных атомов. Исходными при выводе выражений для энергии зонной структуры принимались формулы (6.1) и (6.2), в которых псевдопотенциал кристалла записывался в виде

$$\mathcal{W}_{\text{кр.д}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{v}} [W_{\mathbf{m}}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}} - \mathbf{u}_{\mathbf{v}}) + c_{\mathbf{v}} W_{\mathbf{d}}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_{\mathbf{v}} - \boldsymbol{\alpha})], \quad (8.68)$$

где $\boldsymbol{\alpha}$ — вектор, характеризующий положение узлов z-решетки междоузлий относительно узлов матрицы. После перехода к фурье-компонентам для матричного элемента $W(\mathbf{q})$ в линейном приближении по смещениям атомов было найдено

$$W(\mathbf{q}) = W_{\mathbf{m}} \mathbf{q} \left[S(\mathbf{q}) - i \sum_{\mathbf{Q}_j} U_{\mathbf{Q}_j}(\mathbf{q}\mathbf{e}_j(\mathbf{Q})) S(\mathbf{q} + \mathbf{Q}) \right] + \\ + W_{\mathbf{d}}(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{Q}} C_{\mathbf{Q}} S(\mathbf{q} + \mathbf{Q}) e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\alpha}}. \quad (8.69)$$

Здесь суммирование по \mathbf{Q} проводится по зоне Бриллюэна, а по j — по поляризациям, определяемым векторами $\mathbf{e}_j(\mathbf{Q})$.

После подстановки (8.69) в (6.1) было получено выражение для энергии зонной структуры, в котором вклад рассеяния элект-

ронов на атомах примеси и на потенциале деформации решетки имел вид

$$U_{bs,d} = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{Q}, \mathbf{n}} \Phi_{bs,d}(\mathbf{q}) S(\mathbf{q} + \mathbf{n}) \{-i(\mathbf{q} \mathbf{U}_Q) c_{\mathbf{n}}^* e^{-i\mathbf{q}\alpha} + \text{к.с.}\}, \quad (8.70)$$

где

$$\Phi_{bs,d} = W_d W_m \chi(\mathbf{q}) \varepsilon(\mathbf{q}).$$

Учитывая, что структурный фактор отличен от нуля только при равенстве его аргумента вектору обратной решетки, и произведя в комплексно-сопряженном слагаемом ряд преобразований, находим

$$U_{bs,d} = -2i \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{n}} \Phi_{bs,d}(|\mathbf{g}_n + \mathbf{Q}|) ((\mathbf{g}_n + \mathbf{Q}) \mathbf{U}_{-Q}) C_Q e^{-i, \mathbf{g}_n + \mathbf{Q}, \alpha}. \quad (8.71)$$

Выражение для электростатической энергии может быть получено из (8.71) заменой $\Phi_{bs,d}$ на $2\pi Z_M Z_d / \Omega q^2$, где Z_M и Z_d — валентности матрицы и примеси. Для того чтобы фурье-образ полного эффективного межатомного взаимодействия в пределе $\mathbf{q} \rightarrow 0$ не раскололся, необходима перенормировка экранированного формфактора примеси:

$$W_d(\mathbf{q}) \rightarrow \widetilde{W}_d(\mathbf{q}) = W_d(\mathbf{q}) \frac{\varepsilon_d(\mathbf{q}) \Omega_d}{\varepsilon(\mathbf{q}) \Omega}. \quad (8.72)$$

В результате часть полной энергии, учитывающая деформационное взаимодействие атомов примеси, записывается следующим образом:

$$U_d = -2i \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{n}} \Phi_d(|\mathbf{g}_n + \mathbf{Q}|) ((\mathbf{g}_n + \mathbf{Q}) \mathbf{U}_{-Q}) C_Q e^{-i(\mathbf{g}_n + \mathbf{Q}, \alpha)}, \quad (8.73)$$

где

$$\Phi_d = \Phi_{es,d} + \Phi_{bs,d} (W_d \rightarrow \widetilde{W}_d).$$

Сравнение этого выражения с формулами феноменологической теории деформационного взаимодействия внедренных атомов для упругой энергии кристалла с примесью [6] позволяет получить соотношение, связывающее фурье-образ квазиупругой силы \mathcal{F}_Q с микроскопическими параметрами системы:

$$\mathcal{F}_Q = -i \sum_{\mathbf{n}} (\mathbf{g}_n + \mathbf{Q}) \Phi_d(|\mathbf{g}_n + \mathbf{Q}|) e^{-i(\mathbf{g}_n + \mathbf{Q}, \alpha)}. \quad (8.74)$$

Зная \mathcal{F}_Q , можно найти и потенциал эффективного деформационного взаимодействия [6] V_Q (с точностью до константы):

$$V_Q = - \sum_{j=1}^3 \frac{|e_j(\mathbf{Q}) \mathcal{F}_Q|^2}{m \omega_j^2(\mathbf{Q})}, \quad (8.75)$$

где m и $\omega_j(\mathbf{Q})$ — масса атома и частоты фононов матрицы.

Формулы (8.74) и (8.75) были использованы в [110] при вычислении квазиупругой силы и потенциала эффективного взаимодействия для растворов внедрения углерода и фосфора в α -Fe. Значения формфакторов Fe, C и P брались из [69], поправки на обмен и корреляцию — по Хаббарду — Шему.

Расчеты показали, что квазиупругая сила существенно анизотропна, и ее z -составляющая значительно превышает x - и y -компоненты. Этот результат отличается от эмпирических данных и может быть следствием сильного электростатического отталкивания между атомами примеси и ближайшими к ним атомами матрицы, находящимися на оси z (напомним, что компоненты вектора α : 0, 0, $a/2$). Не исключено, что указанное различие связано с более сильной, чем учтенная, экранировкой примесных атомов или образованием ковалентных связей примесь — матрица. Для корректного описания этих эффектов необходим выход за второй порядок теории возмущений.

Сопоставление вычисленных значений V_Q для атомов P и C в α -Fe показало, что кривые V_Q для фосфора лежат ниже, чем для углерода. Поведение V_Q в области сверхструктурного узла ($0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) для двух твердых растворов указывает на несколько большую тенденцию к образованию метастабильной упорядоченной фазы в случае раствора фосфора. Поскольку псевдопотенциал фосфора аналогичен псевдопотенциалу азота, автор обсуждаемой работы [110] указывает, что полученный выше результат согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, в [110] показано, что хотя при использовании рассмотренного здесь простого варианта псевдопотенциальной теории получить согласующиеся с экспериментом количественные данные вряд ли возможно, этот вариант вполне может применяться для проведения качественного анализа.

В заключение следует указать, что теория псевдопотенциала все шире используется для анализа роли различных (не только рассмотренных в данной монографии) дефектов в формировании реальной структуры кристаллов, вычисления энергии образования дефектов, решения проблемы их устойчивости, влияния дефектов на различные физические свойства. С некоторыми результатами подобных исследований можно познакомиться, например, в [1, 2, 111—117].

В целом затронутая в последней части книги теория реальных кристаллов в приближении псевдопотенциала уже безусловно стала одним из важнейших разделов современной теории твердого тела.

К Введению

1. *Киреев П. С.* Физика полупроводников.— М.: Высшая школа, 1975.
2. *Ансельм А. И.* Введение в теорию полупроводников.— М.: Наука, 1978.
3. *Займан Дж.* Принципы теории твердого тела.— Пер. с англ.— 2-е изд.— М.: Мир, 1974.
4. *Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г.* Физика полупроводников.— М.: Наука, 1977.
5. *Бете Г., Зоммерфельд А.* Электронная теория металлов.— М.— Л.: ОНТИ, 1938.
6. *Давыдов А. С.* Квантовая механика.— 2-е изд.— М.: Наука, 1973.
7. *Фок В. А.* Начала квантовой механики.— 2-е изд.— М.: Наука, 1976.
8. *Киттель Ч.* Квантовая теория твердых тел.— Пер. с англ.— М.: Мир, 1978.
9. *Джонс Г.* Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах.— М.: Мир, 1968.
10. *Каллуэй Дж.* Теория энергетической зонной структуры.— Пер. с англ./Под ред. Вонсовского С. В.— М.: Мир, 1969.
11. *Slater J. C.* Quantum Theory of Molecules and Solids.— N. Y.: McGraw-Hill, 1965, v. 2.
12. *Löwdin P.-O.*— Adv. Phys., 1956, v. 5, p. 1.
13. *Займан Дж.* Вычисление блоховских функций.— Пер. с англ./Под ред. Каганова М. И.— М.: Мир, 1973.
14. *Дьюар М.* Теория молекулярных орбиталей в органической химии.— Пер. с англ.— М.: Мир, 1972.
15. *Марч Н., Янг У., Сампангхар С.* Проблема многих тел в квантовой механике.— Пер. с англ.— М.: Мир, 1969.
16. *Brooks H.*— Nuovo Cimento, Suppl., 1958, v. 7, p. 165.
17. *Хейне В., Коэн М., Уэйр Д.* Теория псевдопотенциала.— Пер. с англ./Под ред. Бонч-Бруевича В. Л.— М.: Мир, 1973.
18. *Хейне В.*— В сб.: Физика металлов. I. Электроны.— Пер. с англ.— М.: Мир, 1971.
19. *Гурский З. А.*— Укр. физ. ж., 1979, т. 24, с. 466.

К части I

1. *Арфкен Г.* Математические методы в физике.— Пер. с англ.— М.: Атомиздат, 1970.
2. *Шифф Л.* Квантовая механика.— Пер. с англ.— М.: ИЛ, 1959.
3. *Мак-Вини Р., Сатклиф Б.* Квантовая механика молекул.— Пер. с англ.— М.: Мир, 1972.
4. *Мессиа А.* Квантовая механика.— Пер. с англ.— М.: Наука, 1978, т. I.
5. *Коренев Б. Г.* Введение в теорию бесселевых функций.— М.: Наука, 1971.
6. *Lloyd P., Smith P. V.*— Adv. Phys., 1972, v. 21, p. 69.
7. *Johnson K. H.*— Adv. Quant. Chem., 1973, v. 7, p. 143.

8. *Бабиков В. И.* Метод фазовых функций в квантовой механике.— 2-е изд.— М.: Наука, 1976.
9. *Калоджеро Ф.* Метод фазовых функций в теории потенциального рассеяния.— М.: Мир, 1972.
10. *Займан Дж.* Принципы теории твердого тела.— Пер. с англ.— 2-е изд., доп.— М.: Мир, 1974.
11. *Демков Ю. Н.* Вариационные принципы в теории столкновений.— М.: Физматгиз, 1958.
12. *Nesbet R. K.*— *Computer Phys. Commun.*, 1979, v. 17, p. 163.
13. *Darewych J. W., Sokoloff J.*— *J. Math. Phys.*, 1979, v. 20, p. 736.
14. *Tietz T.*— *Nuovo Cimento*, 1967, v. 50A, p. 923.
15. *Bolsterli M.*— *Phys. Rev. Lett.*, 1974, v. 32, p. 436.
16. *Stern M. S.*— *J. Comput Phys.*, 1977, v. 25, p. 56.
17. *Rudge M. R. H.*— *J. Phys. B*, 1977, v. 10, p. 2451.
18. *Lee P. A., Beni G.*— *Phys. Rev. B*, 1977, v. 15, p. 2862.
19. *Коулсон Ч.* Валентность.— Пер. с англ.— М.: Мир, 1965.
20. *Ситенко А. Г.* Теория рассеяния.— 2-е изд., доп.— Киев: Наукова думка, 1975.
21. *Фок В. А.* Начала квантовой механики.— 2-е изд.— М.: Наука, 1976.
22. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика.— 3-е изд.— М.: Наука, 1974.
23. *Смирнов В. М.* Курс высшей математики.— М.: Гостехиздат, 1958, т. 3, ч. II.
24. *Levinson N.*— *Danske Vidensk. Selsk. Math.-Fys. Meddr.*, 1949, v. 25, No. 9.
25. *Ньютон Р.* Теория рассеяния волн и частиц.— Пер. с англ.— М.: Мир, 1969.
26. *Тейлор Дж.* Теория рассеяния.— Пер. с англ.— М.: Мир, 1975.
27. *Burke P. G.* Potential scattering in atomic physics.— N. Y.: L.: Plenum Press, 1976.
28. *Clement D., Schmid E. W., Teufel A. G.*— *Phys. Lett.*, v. 49B, p. 308, 1974.
29. *Englefield M. J., Shourky H. S. M.*— *Progr. Theor. Phys.*, 1974, v. 52, p. 1554.
30. *Kermode M. W.*— *J. Phys. A*, 1976, v. 9, p. L47.
31. *Newton R. G.*— *J. Math. Phys.*, 1977, v. 18, p. 1348.
32. *Newton R. G.*— *J. Math. Phys.*, 1977, v. 18, p. 1582.
33. *Wigner E.*— *Phys. Rev.*, 1955, v. 98, p. 145.
34. *Baudoing R.*— *Solid St. Commun.*, 1971, v. 9, p. 1231.
35. *Anderson O. K.*— *Phys. Rev. B*, 1970, v. 2, p. 883.
36. *Blatt F. J.*— *Phys. Rev.*, 1957, v. 108, p. 285.
37. *Kohn W., Vosko S. H.*— *Phys. Rev.*, 1960, v. 119, p. 912.
38. *Alfred L. C. R., van Ostenburg D. O.*— *Phys. Rev.*, 1967, v. 161, p. 3.
39. *Hurd C. M., Gordon E. M.*— *J. Phys. Chem. Solids*, 1968, v. 29, p. 2205.
40. *Prakash S.*— *J. Phys. F*, 1978, v. 8, p. 1653.
41. *Хейне В.*— В кн.: Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала.— Пер. с англ.— М.: Мир, 1973.
42. *Gshneider K. A.*— In: *Solid State Physics/Eds. Seitz F., Turnbull D.*— N. Y.: Academic Press, 1964, v. 16, p. 275.
43. *Регель А. Р., Глазов В. М.* Периодический закон и физические свойства электронных расплавов.— М.: Наука, 1978.
44. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела.— Пер. с англ.— М.: Наука, 1978.
45. *Убеллоде М.* Теория плавления и кристаллическая структура.— Пер. с англ.— М.: Мир, 1965.
46. *Коэн М., Хейне В.*— В кн.: Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала.— Пер. с англ.— М.: Мир, 1973, с. 55.
47. *Pendry J. B.*— *J. Phys. C*, 1971, v. 4, p. 427.
48. *Rasolt M., Taylor R.*— *J. Phys. F*, 1972, v. 2, p. 270.
49. *Rasolt M., Taylor R.*— *J. Phys. F*, 1973, v. 3, p. 67.

50. Фридель Ж.— В кн.: Физика металлов. I. Электроны./Под ред. Займа-на Дж.— Пер. с англ.— М.: Мир, 1972.
51. Davis J. H., Heine V.— J. Phys. C, 1978, v. 11, p. 4957.
52. Morr H. Ф., Messu Г. Теория атомных столкновений.— 2-е изд.— Пер. с англ.— М.: Мир, 1969.
53. v. Haeringen H.— Nuovo Cimento, 1976, v. 34B, p. 53.
54. Займан Дж. Вычисление блоховских функций.— Пер. с англ.— М.: Мир, 1972.
55. Lloyd P.— Proc. Phys. Soc., 1965, v. 86, p. 825.
56. Ziman J. M.— Proc. Phys. Soc., 1965, v. 86, p. 337.
57. Елютин П. В., Кривченко В. Д. Квантовая механика.— М.: Наука, 1976.
58. Давыдов А. С. Квантовая механика.— 2-е изд.— М.: Наука, 1973.
59. Austin V. J., Heine V., Sham L. J.— Phys. Rev., 1962, v. 127, p. 276.
60. Харрисон У. Метод псевдопотенциалов в теории металлов.— Пер. с англ.— М.: Мир, 1968.
61. Cohen M., Heine V.— Phys. Rev., 1961, v. 122, p. 1821.
62. Lin P. J., Phillips J. C.— Adv. Phys., 1965, v. 14, p. 257.
63. Watson R. E., Perlman M. L., Herbst J. F.— Phys. Rev. B, 1976, v. 13, p. 2358.
64. Shirley D. A., Martin R. L., Kowalczyk S. P., McFeely F. R., Ley L.— Phys. Rev. B, 1977, v. 15, p. 544.
65. Williams A. R., Lang N. D.— Phys. Rev. Lett., 1978, v. 40, p. 954.
66. Pendry J. B.— J. Phys. C, 1968, v. 1, p. 1065.
67. Krasko G. L.— Phys. St. Sol. (b), 1973, v. 60, p. 71.
68. Хейне В., Уэйр Д.— В кн.: Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала.— Пер. с англ.— М.: Мир, 1973.
69. Hubbard J.— Proc. Phys. Soc., 1967, v. 92, p. 921.
70. Kapur P. L., Peierls R. E.— Proc. Roy. Soc., 1938, v. A116, p. 277.
71. Wigner E. P.— Phys. Rev., 1946, v. 70, p. 15.
72. Ву Т. Ю., Омура Т. Квантовая теория рассеяния.— Пер. с англ.— М.: Мир, 1969.
73. Burke P. G., Robb W. D.— Adv. Atom. Molec. Phys., 1975, v. 11, p. 143.
74. Бете Г. Квантовая механика.— Пер. с англ.— М.: Мир, 1965.
75. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля в теории атомов, молекул и твердых тел.— Пер. с англ.— М.: Мир, 1978.
76. Koortmans T. A.— Physica, 1933, v. 1, p. 104.
77. Харрисон У. Теория твердого тела.— Пер. с англ.— М.: Мир, 1972.
78. Sen K. D.— Phys. Lett., 1978, v. 69A, p. 85.
79. Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев Ю. А., Поганов В. К., Ходеев Ю. С.— Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону.— М.: Наука, 1974.
80. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия.— Пер. с англ.— М.: Мир, 1969, т. I.
81. Slater J. C.— Phys. Rev., 1951, v. 81, p. 385.
82. Gaspar R.— Acta Phys. Hung, 1954, v. 3, p. 263.
83. Kohn W., Sham L. I.— Phys. Rev., 1965, v. 140A, p. 1133.
84. Slater J. C., Wood J. H.— Intern. J. Quantum Chem., 1974, v. 4S, p. 3.
85. Slater J. C., Johnson K. H.— Phys. Rev. B, 1972, v. 5, p. 844.
86. Herman F., Callaway J., Acton F. S.— Phys. Rev., 1954, v. 95, p. 371.
87. Latter R.— Phys. Rev., 1955, v. 99, p. 510.
88. Liberman D., Batra I. P. Multiple scattering program descriptions. IBM Research Laboratory, San Jose, California, USA, 1973, RJ 4224 (№ 19467).
89. Herman F., Skillmann J. Atomic Structure Calculations.— New Jersey: Englewood Cliffs, 1963.
90. Gopinathan M. S.— J. Phys. B, 1979, v. 12, p. 521.
91. Wood J. H.— Intern. J. Quant. Chem., 1970, v. 3S, p. 747.
92. Kmetko E. A.— Phys. Rev. A, 1970, v. 1, p. 37.

93. Schwarz K.—Phys. Rev. B, 1972, v. 5, p. 2466.
94. Schwarz K.—Theor. Chim. Acta (Berlin), 1974, v. 34, p. 225.
95. Gopinathan M. S., Whitehead M. A., Bogdanović R. R.—Phys. Rev. A., 1976, v. 14, p. 1.
96. Lindgren I., Schwarz K.—Phys. Rev. A, 1972, v. 5, p. 542.
97. Gaspar R.—Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 1974, v. 35, p. 213.
98. Snow E. C.—Phys. Rev., 1968, v. 171, p. 785.
99. Rudge W. E.—Phys. Rev., 1969, v. 181, p. 1033.
100. Yasui M., Hagashi E., Shimizu M.—J. Phys. Soc. Jap., 1970, v. 29, p. 1446.
101. Borghese F., Denti P.—Nuovo Cimento, 1971, v. 3B, p. 34.
102. Ramchadani M. G.—J. Phys. F, 1971, v. 1, p. 169.
103. Boring M., Snow E. C.—Phys. Rev. B, 1972, v. 5, p. 1221.
104. Papaconstantopoulos D. A., Anderson J. R., McCaffrey J. W.—Phys. Rev. B, 1972, v. 5, p. 1214.
105. Neto J. R. P., Ferreira L. G.—J. Phys. C, 1973, v. 6, p. 3430.
106. Jennison D. R., Kunz A. B.—Phys. Rev. Lett., 1977, v. 39, p. 418.
107. Boyer L. L., Papaconstantopoulos D. A., Klein B. M.—Phys. Rev. B, 1977, v. 15, p. 3685.
108. Averill F. W.—Phys. Rev. B, 1972, v. 6, p. 3637.
109. Inoue S. T., Asano S., Yamashita J. J.—Phys. Soc. Jap., 1971, v. 30, p. 1546.
110. Herman F., van Dyke J. P., Ortenburger I. B.—Phys. Rev. Lett., 1969, v. 22, p. 807.
111. Herman F., van Dyke J. P., Ortenburger I. B.—Int. J. Quant. Chem., 1970, v. 35, p. 827.
112. Boring A. M.—Phys. Rev. B, 1971, v. 3, p. 3093.
113. Clementi E., Roetti C.—Atomic Data Nucl. Data Tables, 1974, v. 14, p. 177.
114. Mattheiss L. F.—Phys. Rev., 1964, v. 134A, p. 970.
115. Rennert P.—Acta Physica Academiae Scientiarum Hung., 1974, v. 37, p. 219.
116. Messmer R. P.—Modern Theoretical Chemistry/Ed. Segal G. A.—N. Y.: Plenum Press, 1977, v. 8, p. 215.
117. Liberman D.—Phys. Rev., 1968, v. 171, p. 1.
118. Leite J. R., Ferreira L. G., Pereira J. R.—Phys. Lett., 1972, v. 40A, p. 315.
119. Dagens L.—Phys. St. Solidi (b), 1974, v. 65, p. 481.
120. Talman J. D., Shadwick W. F.—Phys. Rev. A, 1976, v. 14, p. 36.
121. Gopinathan M. S.—Phys. Rev. A, 1977, v. 15, p. 2135.
122. Gazquer J. L., Keller J.—Phys. Rev. A, 1977, v. 16, p. 1358.
123. Wimmer E.—Theoret. Chem. Acta (Berlin), 1979, v. 51, p. 339.
124. Berrondo M., Gosinski O.—Chem. Phys. Lett., 1979, v. 62, p. 31.
125. Berrondo M., Daudey J. P., Gosinski O.—Chem. Phys. Lett., 1979, v. 62, p. 34.
126. Bennett M., Inkson J. C.—J. Phys. C, 1977, v. 10, p. 987.
127. Pasemann L.—Phys. St. Sol. (b), 1977, v. 84, p. 175.
128. Viefhues H., Falter C., Ludwig W., Monkenbusch M., Selmke M., Zierau W.—Phys. Lett., 1978, v. 66A, p. 404.
129. Lindhard J.—K. Danske Vidensk. Selsk. Mat.-Fys., 1954, v. 28, No. 8.
130. Bardeen J.—Phys. Rev., 1937, v. 52, p. 688.
131. Пайнс Д., Нозьер Ф. Теория квантовых жидкостей.—Пер. с англ.—М.: Мир, 1967.
132. Вопросы квантовой теории многих тел. Сб. статей.—Пер. с англ./Под ред. Бонч-Бруевича В. Л.—М.: ИЛ, 1959.
133. Hubbard J.—Proc. Roy. Soc., 1957, v. A240, p. 539. (Имеется русский перевод в [132].)
134. Hubbard J.—Proc. Roy. Soc., 1957, v. A243, p. 336. (Имеется русский перевод в [132].)
135. Nozières P., Pines D.—Phys. Rev., 1958, v. 109, p. 741.
136. Sham L. J.—Proc. Roy. Soc., 1965, v. A283, p. 3.
137. Geldart D. J. W., Vosko S. H.—J. Phys. Soc. Jap., 1965, v. 70, p. 20.

138. *Geldart D. J. W., Vosko S. H.*— *Canad. J. Phys.*, 1966, v. 44, p. 2137.
139. *Crowel J., Anderson V. E., Ritchie R. H.*— *Phys. Rev.*, 1966, v. 150, p. 243.
140. *Kleinman L.*— *Phys. Rev.*, 1967, v. 160, p. 585, и развивающая данный аппарат работа: *Langreth D. C.*— *Phys. Rev.*, 1969, v. 753. В литературе эта форма так и называется: «по Клейману — Лангрету».
141. *Ho P. S.*— *Phys. Rev.*, 1968, v. 169, p. 523.
142. *Shaw R. W., Jr.*— *J. Phys. C*, 1969, v. 2, p. 2335 и работа того же автора в: *J. Phys. C*, 1970, v. 3, p. 1140.
143. *Singwi K. S., Sjölander A., Tosi M. P., Land R. H.*— *Phys. Rev. B*, 1970, v. 1, p. 1044. См. также поправку к данной работе в: *Vashista P., Singwi K. S.*— *Phys. Rev. B*, 1972, v. 6, p. 875.
144. *Scheider T.*— *Physica*, 1971, v. 52, p. 481.
145. *Toigo F., Woodruff T. O.*— *Phys. Rev. B*, 1970, v. 2, p. 3958. Исправления к этой работе: *Geldart D. J. W., Richard T. G., Rasolt M.*— *Phys. Rev. B*, 1972, v. 5, p. 2740.
146. *Taylor R.*— *J. Phys. F*, 1978, v. 8, p. 1699.
147. *Ухов В. Ф., Варолин Н. А., Гельчинский Б. Р., Бескачко В. П., Есин О. А.* Межчастичное взаимодействие в жидких металлах.— М.: Наука, 1979.
148. *Morita A., Soma T., Takeda T.*— *J. Phys. Soc. Jap.*, 1972, v. 32, p. 29.
149. *Benckert S.*— *Phys. St. Sol. (b)*, 1975, v. 71, p. K161.
150. *Singh S. P., Marwaha G. L.*— *Ind. J. Pure Appl. Phys.*, 1977, v. 15, p. 509.
151. *Ball M. A., Islam M. M.*— *Phys. St. Sol. (b)*, 1978, v. 87, p. 145.
152. *Khwaha F. A., Katsnelson A. A., Silonov V. M.*— *Phys. St. Sol. (b)* 1978, v. 88, p. 477.
153. *Sinha N. N., Srivastava P. L.*— *Phys. St. Sol. (b)*, 1978, v. 90, p. 369.
154. *Вакс В. Г., Крачук С. П., Трефилов П. С.*— ФММ, 1977, т. 44, с. 1451.
155. *Ziman J. M.*— *Adv. Phys.*, 1964, v. 13, p. 89.
156. *Rennert P.*— *Phys. St. Sol. (b)*, 1972, v. 50, p. K37.
157. *Prakash S., Joshi S. K.*— *Phys. Rev. B*, 1970, v. 2, p. 915.
158. *Prakash S., Joshi S. K.*— *Phys. Rev. B*, 1971, v. 4, p. 1770.
159. *Hankee W.*— *Phys. Rev. B*, 1973, v. 8, p. 4585.
160. *Singh N., Prakash S.*— *Phys. Rev. B*, 1973, v. 8, p. 5532.
161. *Singh N., Singh J., Prakash S.*— *Phys. Rev. B*, 1975, v. 12, p. 1076.
162. *Singh J., Singh N., Prakash S.*— *Phys. Rev. B*, 1975, v. 12, p. 3166.
163. *Singh N., Singh J., Prakash S.*— *Phys. Rev. B*, 1975, v. 12, p. 5415.
164. *Singh J., Singh N., Prakash S.*— *Phys. Lett.*, 1976, v. 58A, p. 59.
165. *Ball M. A.*— *J. Phys. C*, 1969, v. 2, p. 1248.
166. *Ball M. A., Islam Md. M.*— *Phil. Mag.*, 1970, v. 22, p. 1227.
167. *Islam Md. M., Ball M. A.*— *Phil. Mag.*, 1971, v. 23, p. 1329.
168. *Dagens L.*— *J. Phys. C*, 1972, v. 5, p. 2333.
169. *Moriarty J. A.*— *Phys. Rev. B*, 1974, v. 10, p. 3075.
170. *Moriarty J. A.*— *Phys. Rev. B*, 1977, v. 16, p. 2537.
171. *Natapoff M.*— *Phys. Lett.*, 1971, v. 35A, p. 111.
172. *Shaw R. W., Jr.*— *Phys. Rev. B*, 1972, v. 5, p. 4742.
173. *Meyer A., Young W. H.*— *J. Phys. C, Suppl.*, p. 348.
174. *Rasolt M., Tawil R. A., Taylor R.*— *Solid St. Commun.*, 1976, v. 48, p. 461.
175. *von Weizacker C. F.*— *Z. Phys.*, 1935, v. 96, p. 431.
176. *Куржниц Д. А.* Теоретико-полевые методы в системах многих частиц.— М.: Гос. издат. по атомной науке и технике, 1963.
177. *Natapoff M.*— *J. Phys. Chem. Sol.*, 1976, v. 37, p. 59.
178. *Natapoff M.*— *J. Phys. Chem. Sol.*, 1975, v. 36, p. 53.
179. *Natapoff M.*— *J. Phys. Chem. Sol.*, 1978, v. 39, p. 1119.
180. *Resta R.*— *Phys. Rev. B*, 1977, v. 16, p. 2717.
181. *Пайнс Д.* Элементарные возбуждения в твердых телах.— Пер. с англ.— М.: Мир, 1965.
182. *Иверонова В. И., Кацнельсон А. А.*— *Изв. вузов, Физика*, 1976, т. 8, с. 40.

183. Appelbaum J. A., Hamann D. R.—Phys. Rev. B, 1973, v. 8, p. 1777.
184. Shindo K., Ohkoshi I.—J. Phys. Soc. Jap., 1977, v. 42, p. 1432.
185. Ohkoshi I., Shindo K.—J. Phys. Soc. Jap., 1977, v. 43, p. 1879.
186. Shindo K.—J. Phys. Soc. Jap., 1978, v. 45, p. 699.
187. Chelikowsky J. R.—Sol. St. Commun., 1977, v. 22, p. 351.
188. Ihm J., Cohen M. L.—Sol. St. Commun., 1979, v. 29, p. 711.
189. Ho K. M., Louie S. G., Chelikowsky J. R., Cohen M. L.—Phys. Rev. B, 1977, v. 15, p. 1755.
190. Zunger A., Cohen M. L.—Phys. Rev. B, 1978, v. 18, p. 5449.
191. Zunger A., Cohen M. L.—Phys. Rev. B, 1979, v. 19, p. 568.
192. Louie S. G., Ho K. M., Cohen M. L.—Phys. Rev. B, 1979, v. 19, p. 1774.
193. Kerker G. P., Ho K. M., Cohen M. L.—Phys. Rev. B, 1978, v. 18, p. 5473.
194. Pickett W. E., Ho K. M., Cohen M. L.—Phys. Rev. B, 1979, v. 19, p. 1734.
195. Ho K. M., Pickett W. E., Cohen M. L.—Phys. Rev. Lett. 1978, v. 41, p. 580.—Phys. Rev. B, 1979, v. 19, p. 1751.
196. Appelbaum J. A., Hamann D. R.—Rev. Mod. Phys., 1976, v. 48, p. 479.
197. Appelbaum J. A., Baraff G. A., Hamann D. R.—Phys. Rev. B, 1976, v. 14, p. 588.
198. Appelbaum J. A., Baraff G. A., Hamann D. R.—Phys. Rev. B, 1977, v. 15, p. 2403.
199. Schlüter M., Chelikowsky J. R., Louie S. G., Cohen M. L.—Phys. Rev. B, 1975, v. 12, p. 4200.
200. Chelikowsky J. R., Schlüter M., Louie S. G., Cohen M. L.—Sol. St. Commun. p. 1975, v. 17, p. 1103.
201. Louie S. G., Cohen M. L.—Phys. Rev. B, 1976, v. 13, p. 2461.
202. Louie S. G., Chelikowsky J. R., Cohen M. L.—J. Vac. Sci. Technol., 1976, v. 13, p. 790.
203. Chelikowsky J. R.—Phys. Rev. B, 1977, v. 16, p. 3618.
204. Pickett W. E., Louie S. G., Cohen M. L.—Phys. Rev. B, 1977, v. 17, p. 815.
205. Pickett W. E., Cohen M. L.—Phys. Rev. B, 1978, v. 18, p. 939.
206. Ihm J., Louie S. G., Cohen M. L.—Phys. Rev. B, 1978, v. 17, p. 769.
207. Kerker G. P., Louie S. G., Cohen M. L.—Phys. Rev. B, 1978, v. 17, p. 706.
208. Louie S. G., Ho K. M., Chelikowsky J. R., Cohen M. L.—Phys. Rev. B, 1977, v. 15, p. 5627.
209. Slater J. C.—Phys. Rev., 1937, v. 51, p. 846.
210. Löwdin P.-O.—Adv. Phys., 1956, v. 5, p. 1.
211. Mattheiss L. F.—Phys. Rev., 1965, v. 139A, p. 1893.
212. Loucks T. L. Augmented Plane Wave Method.—N. Y.: Benjamin W. A., Inc., 1967.
213. Papaconstantopoulos D. A., Slaughter W. R.—Computer Phys. Commun., 1974, v. 7, p. 207.
214. Rao R. S., Majumdar C. K., Shastry B. S., Singh R. P.—Pramana, 1975, v. 4, p. 45.
215. Iyakutti K., Majumdar C. K., Rao R. S., Devanathan V.—J. Phys. F, 1976, v. 6, p. 1639.
216. Iyakutti K., Asokamani R., Devanathan V.—J. Phys. F, 1977, v. 7, p. 2307.
217. Asokamani R., Iyakutti K., Rao R. S., Devanathan V.—J. Phys. F, 1978, v. 8, p. 2323.
218. Asokamani R., Iyakutti K., Devanathan V.—Sol. St. Commun., 1979, v. 30, p. 385.
219. Harford R. C.—J. Phys. F, 1972, v. 2, p. 1055.
220. Altmann S. L., Harford R. C., Blake R. G.—J. Phys. F, 1972, v. 2, p. 1062.
221. Yasuhara N., Watabe M.—J. Phys. C, 1975, v. 8, p. 4183.
222. Gunnarsson O., Lundqvist B. I.—Phys. Rev. B, 1976, v. 13, p. 4274. Исправление ошибки в: Phys. Rev. B, 1977, v. 15, p. 6006.
223. Mokhracheva L. P., Tskhai V. A., Geld P. V.—Phys. St. Sol. (b), 1976, v. 78, p. 465.

224. *Dyakin V. V., Egorov R. V., Schirchkovskii V. P.*—Phys. St. Sol. (b), 1969, v. 36, p. 447.
225. *Дякин В. В., Егоров Р. Ф., Кулакова З. В., Широковский В. П.*—ФММ, 1971, т. 32, с. 691.
226. *Вольф Г. В., Дякин В. В., Широковский В. П.*—ФММ, 1974, т. 38, с. 949.
227. *Tosi M. P.*—Sol. St. Phys. (b), 1964, v. 16, p. 1.
228. *Mattheiss L. F.*—Phys. Rev., 1964, v. 133A, p. 1399.
229. *Mattheiss L. F.*—Phys. Rev., 1965, v. 138A, p. 112.
230. *Earn V., Switendick A. C.*—Phys. Rev., 1965, v. 137A, p. 1927.
231. *Snow E. C., Waber J. T.*—Phys. Rev., 1967, v. 157, p. 570.
232. *Grant I. P., Whittehead M. A.*—Mol. Phys., 1976, v. 32, p. 1181.
233. *Anderson O. K.*—Sol. St. Commun., 1973, v. 13, p. 133.
234. *Anderson O. K., Kasowski R. V.*—Phys. Rev. B, 1971, v. 4, p. 1064.
235. *Schlosser H., Marcus P. M.*—Phys. Rev., 1963, v. 131, p. 2529.
236. *De Cicco P. D.*—Phys. Rev., 1967, v. 153, p. 931.
237. *Koelling D. D.*—Phys. Rev., 1969, v. 188, p. 1049.
238. *Koelling D. D., Freeman A. J., Mueller F. M.*—Phys. Rev. B, 1970, v. 1, p. 1318.
239. *Rudge W. E.*—Phys. Rev., 1969, v. 181, p. 1020.
240. *Rudge W. E.*—Phys. Rev., 1969, v. 181, p. 1024.
241. *Kane E. O.*—Phys. Rev. B, 1971, v. 4, p. 1917.
242. *Kleinman L., Shurtleff R.*—Phys. Rev., 1969, v. 188, p. 1111.
243. *Kleinman L., Shurtleff R.*—Phys. Rev. B, 1971, v. 4, p. 3284.
244. *Shurtleff R., Kleinman L.*—Phys. Rev. B, 1971, v. 3, p. 2418.
245. *Wakoh S., Yamashita J.*—J. Phys. Soc. Jap., 1973, v. 35, p. 1394.
246. *Ketterson J. B., Koelling D. D., Shaw J. C., Windmiller L. R.*—Phys. Rev. B, 1975, v. 11, p. 1447.
247. *Evans R., Keller J.*—J. Phys. C, 1971, v. 4, p. 3155.
248. *Inoue M., Okazaki M.*—J. Phys. Soc. Jap., 1971, v. 30, p. 1575.
249. *Painter G. S.*—Phys. Rev. B, 1973, v. 7, p. 3521.
250. *Williams A. R., Morgan J. v. W.*—J. Phys. C, 1972, v. 5, p. L293.
251. *Williams A. R., Morgan J. v. W.*—J. Phys. C, 1974, v. 7, p. 37.
252. *John W., Ziesche P.*—Phys. St. Sol. (b), 1971, v. 47, p. K83.
253. *John W., Lehmann G., Ziesche P.*—Phys. St. Sol. (b), 1972, v. 53, p. 287.
254. *Ziesche P.*—J. Phys. C, 1974, v. 7, p. 1085.
255. *Цуше П., Ен В. В.* сб.: Электронная структура переходных металлов, их сплавов и соединений.— Киев: Наукова думка, 1974.
256. *Lehmann G.*—Phys. St. Sol. (b), 1975, v. 70, p. 737.
257. *Dy K. S.*—Phys. St. Sol. (b), 1977, v. 81, p. K111.
258. *Koelling D. D., Shaw J. C., Windmiller L. R.*—Phys. Rev. B, 1975, v. 11, p. 1147.
259. *Демков Ю. Н., Рудаков В. С.*—ЖЭТФ, 1970, т. 59, с. 2035.
260. *Painter G. S., Faulkner J. S., Stocks G. M.*—Phys. Rev. B, 1974, v. 9, p. 2448.
261. *Elyashar N., Koelling D. D.*—Phys. Rev. B, 1976, v. 13, p. 5362.
262. *Elyashar N., Koelling D. D.*—Phys. Rev. B, 1977, v. 15, p. 3620.
263. *Ament M. A. E., de Vroomen A. R.*—J. Phys. F., 1974, v. 4, p. 1359.
264. *Бровман Е. Г., Каган Ю. М.*—УФН, 1974, т. 112, с. 369.
265. *Elliot M., Ellis T., Springford M.*—Phys. Rev. Lett., 1978, v. 41, p. 709.
266. *Raasch G., Woittenneck H.*—Phys. St. Sol. (b), 1974, v. 65, p. 493.
267. *Вонсовский С. В., Егоров Р. Ф., Широковский В. П.* В сб.: Электронная структура переходных металлов, их сплавов и соединений.— Киев: Наукова думка, 1974, с. 38.
268. *Егоров Р. Ф., Широковский В. П.*—ФММ, 1975, т. 40, с. 500.
269. *Ганин Г. В., Кузнецов Е. В., Широковский В. П.*—ФММ, 1976, т. 41, с. 910.
270. *Шилкова Н. А., Широковский В. П., Ганин Г. В.*—ФММ, 1977, т. 43, с. 685.

271. *Rösch N.*— In: *Electrons in Finite and Infinite Structures*/Ed. Phariseau P., 1977.
Жидомиров Г. М., Ястребов Л. П.— В сб.: *Методы квантовой химии. Материалы Всесоюзного симпозиума по квантовой химии.*— Черноголовка: 1978, с. 47.
272. *Johnson K. H.*— *J. Chem. Phys.*, 1966, v. 45, p. 3085; *Intern. J. Quant. Chem.*, 1967, v. 18, p. 367.
273. *Альперович Г. П., Гегузин И. П., Никольский А. В., Кочегов В. Г., Никуфоров И. Я.*— Изв. АН СССР, сер. физич., 1976, т. 40, с. 251.
274. *Нажалов А. П., Егорушкин В. Е., Няеро В. Ф., Попов В. А., Фадин В. П.*— Изв. вузов. Физика, 1975, № 9, с. 87.
275. *Нажалов А. П., Попов В. А., Егорушкин В. Е., Фадин В. П.*— В кн.: *Методы расчета энергетич. зонной структуры и физические свойства кристаллов.*— Киев: Наукова думка, 1977.
276. *Landau M. A.*— В сб.: *Научные основы подбора катализаторов.*— М.: Наука, 1966, с. 175.
277. *Hodges L., Watson R. E., Ehrenreich H.*— *Phys. Rev. B*, 1972, v. 5, p. 3953.
278. *Егорушкин В. Е., Нажалов А. П., Фадин В. П.*— Изв. вузов, Физика, 1975, с. 22.
279. *Heine V., Lee M. J. G.*— *Phys. Rev. Lett.*, 1971, v. 37, p. 811.
280. *Lee M. J. G., Heine V.*— *Phys. Rev. B*, 1972, v. 5, p. 3839.
281. *Heine V., Shively J. E.*— *J. Phys. C*, 1971, v. 4, p. L269.
282. *Lee M. J. G.*— *Phys. Rev.*, 1969, v. 178, p. 953.
283. *Mrosan E., Lehmann G., Woittenneck H.*— *Phys. St. Sol. (b)*, 1974, v. 64, p. 131.
284. *Mrosan E., Lehmann G., Woittenneck H.*— *Phys. St. Sol. (b)*, 1974, v. 64, p. K1.
285. *Mrosan E., Lehmann G.*— *Phys. St. Sol. (b)*, 1975, v. 71, p. K13.
286. *Mrosan E., Lehmann G.*— *Phys. St. Sol. (b)*, 1976, v. 77, p. 607.
287. *Mrosan E., Lehmann G.*— *Phys. St. Sol. (b)*, 1976, v. 77, p. K161.
288. *Mrosan E., Lehmann G.*— *Phys. St. Sol. (b)*, 1976, v. 78, p. 159.
289. *Дьюар М.* Теория молекулярных орбиталей в органической химии.— М.: Мир, 1972.
290. *Базь А. И., Зельдович Я. Б., Переломов А. М.* Рассеяние, реакции и распады в квантовой механике.— М.: Наука, 1971.
291. *Dagens L.*— *J. Phys. F*, 1976, v. 6, p. 1801.
292. *Hering C.*— *Phys. Rev.*, 1940, v. 57, p. 1169.
293. *Phillips J. C., Kleinman L.*— *Phys. Rev.*, 1959, v. 116, p. 287.
294. *Heine V.*— *Phys. Rev.*, 1967; v. 157, p. 673.
295. *Hubbard J., Dalton N. W.*— *J. Phys. C*, 1968, v. 1, p. 1637.
296. *Hubbard J.*— *J. Phys. C*, 1969, v. 2, p. 1222.
297. *Harrison W. A.*— *Phys. Rev.*, 1969, v. 181, p. 1036.
298. *Woodruff T. O.*— *Solid State Physics*/Ed. Seitz P., Turnbull D.— N. Y., Academic Press, 1957, v. 4, p. 367.
299. *Резер Б. П., Широковский В. П.*— ФММ, 1971, т. 32, с. 934.
300. *Moriarty J. A.*— *Phys. Rev. B*, 1970, v. 1, p. 1363.
301. *Moriarty J. A.*— *Phys. Rev. B*, 1972, v. 5, p. 2066.
302. *Moriarty J. A.*— *Phys. Rev. B*, 1972, v. 6, p. 1239.
303. *Moriarty J. A.*— *Phys. Rev. B*, 1972, v. 6, p. 4445.
304. *Moriarty J. A.*— *Phys. Rev. B*, 1973, v. 8, p. 1338.
305. *Moriarty J. A.*— *Phys. Rev. B*, 1977, v. 16, p. 2537.
306. *Moriarty J. A.*— *Phys. Rev. B*, 1979, v. 19, p. 609.
307. *Энштейн С.* Вариационные методы в квантовой химии.— Пер. с англ.— М.: Мир, 1977.
308. *Perdew J. P., Vosko S. H.*— *Phys. St. Sol. (b)*, 1974, v. 63, p. K47.
309. *Hodges L., Ehrenreich H., Lang N. D.*— *Phys. Rev.*, 1966, v. 152, p. 505.
310. *Mueller F. M.*— *Phys. Rev.*, 1967, v. 153, p. 659.
311. *Deegan R. A., Twose W. D.*— *Phys. Rev.*, 1967, v. 164, p. 993.

312. *Kunz A. B.*— Phys. Lett., 1968, v. 27A, p. 401.
 313. *Kunz A. B.*— Phys. Rev., 1969, v. 180, p. 934.
 314. *Euwema R. N.*— Phys. Rev. B, 1971, v. 4, p. 4332.
 315. *Euwema R. N.*— Intern. J. Quant. Chem., 1971, v. 5, p. 61.
 316. *Abarenkov I. V.*— Phys. St. Sol. (b), 1972, v. 50, p. 465.
 317. *Euwema R. N., Stukel D. J.*— Phys. Rev. B, 1970, v. 1, p. 4670.
 318. *Reser B. I., Dyakin V. V., Shirokovski V. P.*— Phys. St. Sol. (b), 1971, v. 44, p. 425. Исправление ошибки см. в: Phys. St. Sol. (b), 1971, v. 47, p. 703.
 319. *Dyakin V. V., Reser B. I., Shirokovski V. P.*— Phys. St. Sol. (b), 1971, v. 50, p. 459.
 320. *Reser B. I., Dyakin V. V.*— Phys. St. Sol. (b), 1978, v. 87, p. 41.
 321. *Meyer A., Young W. H.*— Phys. Rev., 1965, v. 135A, p. 1363.
 322. *Hafner J.*— J. Phys. F, 1975, v. 5, p. L150.
 323. *Day R. S., Sun F., Cutler P. H., King W. F.*— J. Phys. F, 1976, v. 6, p. L137.
 324. *Girardeau M. D.*— J. Math. Phys., 1971, v. 12, p. 165.
 325. *Juras G. E., Monahan J. E., Shakin C. M., Thaler R. M.*— Phys. Rev. B, 1972, v. 5, p. 4000.
 326. *Гурский Б. А., Гурский З. А.*— Укр. физ. ж., 1976, т. 21, с. 1603.
 327. *Sakakura A. Y., Brittin W. E., Girardeau M. D.*— Phys. Rev. A, 1978, v. 18, p. 2412.
 328. *Гурский Б. А., Гурский З. А.*— УФЖ, 1976, т. 21, с. 1609.
 329. *Гурский Б. А., Гурский З. А.*— УФЖ, 1978, т. 23, с. 19.
 330. *Гурский З. А., Гурский Б. А.*— ФММ, 1978, т. 46, с. 903.
 331. *Гурский Б. А., Гурский З. А.*— Препринт Института теоретич. физики АН УССР ИТФ-76-54Р, 1976.
 332. *Гурский Б. А., Гурский З. А.*— Препринт Института теоретич. физики АН УССР ИТФ-77-43Р, 1977.
 333. *Shaw R. W., Harrison W. A.*— Phys. Rev., 1967, v. 163, p. 604.
 334. *Animalu A. O. E.*— Phys. Rev. B, 1973, v. 8, p. 3542.
 335. *Day R. S., Sun F., Cutler P. H.*— J. Phys. F, 1976, v. 6, p. L297.
 336. *Немошкаленко В. В., Алешин В. Г.* Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии.— Киев: Наукова думка, 1974.
 337. *Маттис Л., Вуд Дж., Свейгендик А.* В сб.: Вычислительные методы в теории твердого тела.— Пер. с англ./Под ред. Овчинникова А. А.— М.: Мир, 1975, с. 75.
 338. *Lawrence M. J.*— J. Phys. C, 1971, v. 4, p. 1737.
 339. *Каллуэй Дж.* Теория энергетической зонной структуры.— Пер. с англ./Под ред. Вонсовского С. В.— М.: Мир, 1969.
 340. *Dimmock J. O.* Solid State Physics/Eds. Seitz F., Turnbull D.— N. Y.: Acad. Press, 1971, v. 26, p. 103.
 341. *Veljković V., Slavić I.*— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 29, p. 105.
 342a. *Terrell J. H.*— Phys. Rev., 1966, v. 149, p. 526.
 b. *Loucks T. L.*— Phys. Rev., 1967, v. 159, p. 544.
 343. *Andersen O. K.*— Phys. Rev. Lett., 1971, v. 27, p. 1211.
 344. *Ziman J. M.*— Proc. Phys. Soc., 1967, v. 91, p. 701.
 345. *Lee M. J. G.*— Phys. Rev., 1969, v. 187, p. 901. См. дискуссию: *Cooke J. F., Davis H. L., Wood R. F.*— Phys. Rev. Lett., 1970, v. 25, p. 28.
 Lee M. J. G.— Phys. Rev. Lett., 1971, v. 26, p. 501.
 346. *Lee M. J. G.*— In: Computational Methods in Band Theory/Eds. Marcus P. M., Janak J. F., Williams A. R.— N. Y.: Plenum Press, 1971, p. 63.
 347. *Devillers M. A. C., de Vroomen A. R.*— Sol. St. Communs, 1971, v. 9, p. 1939.
 348. *Devillers M. A. C.*— Sol. St. Communs, 1972, v. 11, p. 395.
 349. *Coenen N. J., de Vroomen A. R.*— J. Phys. F, 1972, v. 2, p. 487.
 350. *Devillers M. A. C., de Vroomen A. R.*— J. Phys. F, 1974, v. 4, p. 711.

351. *Devillers M. A. C., Matthey M. M. P., de Vroomen A. R.*—Phys. St. Sol. (b), 1974, v. 63, p. 471.
Matthey M. M. P., Devillers M. A. C., de Vroomen A. R.—Phys. St. Sol. (b), 1974, v. 63, p. 279.
352. *de Groot D. G., Rijsenbrij D. B. B., van Weeren J. H. P., Lodder A.*—Sol. St. Communs., 1976, v. 19, p. 203.
353. *Soven P.*—Phys. Rev., 1967, v. 156, p. 809.
354. *Soven P.*—Phys. Rev., 1969, v. 178, p. 1136.
355. *Veličky B., Kirkpatrick S., Ehrenreich H.*—Phys. Rev., 1968, v. 175, p. 747.
356. *Bass R.*—Phys. Lett., 1973, v. 46A, p. 189.
357. *Ehrenreich H., Schwartz L. M.*—Sol. State Physics/Eds. Seitz F., Turnbull D.—N. Y.: Acad. Press, 1976, v. 31, p. 149.
358. *Gyorffy B. L., Stocks G. M.*—In: *Electrons in Finite and Infinite Structures*/Ed. Phariseau P., Scheire L.—N. Y., L.: Plenum Press, 1977, p. 144.
359. *Korringa J.*—Physica, 1947, v. 13, p. 392.
360. *Kohn W., Rostoker N.*—Phys. Rev., 1954, v. 94, p. 1111.
361. *Дякин В. В., Егоров Р. Ф., Кулакова З. В., Широковский В. П.*—ФММ, 1970, т. 30, с. 1291.
362. *Ham F. S., Segall B.*—Phys. Rev., 1961, v. 124, p. 1786.
363. *Дякин В. В., Егоров Р. Ф., Звездин В. К., Кулакова З. В., Широковский В. П.* Методика вычисления структурных констант для расчета электронных спектров твердых тел методом функции Грина.—ВИНИТИ, 1970, № 1869-70 Дец.
364. *Нажалов А. И., Егорушкин В. Е., Попов В. А., Фадин В. П.*—ВИНИТИ, 1974, № 2825-74 Дец.
365. *Segall B., Ham F. S.*—General Electric Research Laboratory, 1961, Rep. N 61-RL-2876G, October.
366. *Дякин В. В., Егоров Р. Ф., Звездин В. К., Кулакова З. В., Широковский В. П.*—ВИНИТИ, 1970, № 1870-70 Дец.
367. *Jacobs R. L.*—J. Phys. C, 1968, v. 1, p. 492.
368. *Pettifor D. G.*—J. Phys. C, 1969, v. 2, p. 1051.
369. *Hum D. M., Wong K. C.*—J. Phys. C, 1969, v. 2, p. 833.
370. *Moriarty J. W.*—J. Phys. F, 1975, v. 5, p. 873.
371. *Slater J. C., Koster G. F.*—Phys. Rev., 1954, v. 94, p. 1498.
372. *Deegan R. A.*—Phys. Rev., 1968, v. 171, p. 659.
373. *Jacobs R. L.*—J. Phys. C, 1969, v. 2, p. 1206.
374. *Jacobs R. L.*—J. Phys. C, 1968, v. 1, p. 1307.
375. *Pettifor D. C.*—J. Phys. C, 1970, v. 3, p. 367.
376. *Pettifor D. G.*—Phys. Rev. B, 1970, v. 2, p. 3031.
377. *Pettifor D. G.*—J. Phys. C, 1972, v. 5, p. 97.
378. *Koelling D. D.*—J. Phys. Chem. Solids, 1972, v. 33, p. 1335.
379. *Kaga H.*—Phys. Lett., 1971, v. 37A, p. 373.
380. *Donà dallo Rose L. F., Radicchio G. M.*—Sol. St. Communs., 1974, v. 14, p. 869.
381. *Куликов Н. И.*—Изв. вузов, черная металлургия, 1975, т. 7, с. 128.
382. *Куликов Н. И.* Автореферат канд. дисс., МИСНС, 1976.
383. *Kulikov N. I., Borzunov V. N., Zvonkov A. D.*—Phys. St. Sol. (b), 1978, v. 86, p. 83.
384. *Andersen O. K.*—In: *Comput. Methods in Band Theory*/Eds. Markus P. M., Janak J. F., Williams A. R.—N. Y.: Plenum Press, 1971, p. 178.
385. *Kasowski P. V., Andersen O. K.*—Sol. St. Communs, 1972, v. 11, p. 799.
386. *Andersen O. K., Wooley R. G.*—Molec. Phys., 1973, v. 26, p. 905.
387. *Andersen O. K.*—Phys. Rev. B, 1975, v. 12, p. 3060.
388. *Poulsen U. K., Kollár J., Andersen O. K.*—J. Phys. F, 1976, v. 6, p. L241.
389. *Andersen O. K., Jepsen O.*—Physica, 1977, v. 91B, p. 317.

К части 2

1. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала.— М.: Мир, 1973.
2. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов.— М.: Мир, 1968.
3. Hayes T. M., Brooks H., Bienenstock A.— Phys. Rev., 1968, v. 175, p. 699.
4. Inglesfield J. K.— J. Phys. C, 1968, v. 1, p. 1337.
5. Магысина З. А.— ФММ, 1971, т. 32, с. 699.
6. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов.— М.: Наука, 1974.
7. Краско Г. Л., Магновецкий А. В.— Phys. Stat. Sol. (b), 1974, v. 65, p. 869.
8. Кацнельсон А. А., Силонов В. М., Хаваджа Ф. А.— Phys. Stat. Sol. (b), 1979, v. 91, p. 11.
9. Хаваджа Ф. А., Силонов В. М., Кацнельсон А. А., Хрущев М. М.— Phys. Stat. Sol. (b), 1977, v. 82, p. 101.
10. Hubbard J.— Proc. Roy. Soc. A, 1958, v. 243, p. 336.
11. Animalu A. O. E., Heine V.— Phil. Mag., 1965, v. 12, p. 1249.
12. Shaw R. W.— J. Phys. C, 1969, v. 2, p. 2335.
13. Харрисон У. Теория твердого тела.— М.: Мир, 1972.
14. Займан Дж. Принципы теории твердого тела.— М.: Мир, 1974.
15. Jones H.— Proc. Phys. Soc. (London), 1967, v. 49, p. 250.
16. Джонс Г. Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах.— М.: Мир, 1968.
17. Williams A. R., Weaire D.— J. Phys. C, 1970, v. 3, p. 387.
18. Броеман В. Г., Каган Ю. М.— УФН, 1974, т. 112, с. 369.
19. Harrison W. A.— Phys. Rev. B, 1973, v. 7, p. 2408.
20. Краско Г. Л., Магновецкий А. В.— Phys. Stat. Sol. (b), 1974, v. 66, p. 349.
21. Кацнельсон А. А., Силонов В. М., Хрущев М. М.— ФТТ, 1977, т. 19, с. 691.
22. Cowley J. M.— J. Appl. Phys., 1950, v. 21, p. 24.
23. Иверонова В. И., Кацнельсон А. А. Ближний порядок в твердых растворах.— М.: Наука, 1977.
24. Ewald P. P.— Ann. Phys., 1921, v. 64, p. 253.
25. Fuchs K.— Proc. Roy. Soc. A, 1935, v. 151, p. 585.
26. Краско Г. Л.— Письма ЖЭТФ, 1971, т. 13, с. 218.
27. Cousins C. S.— J. Phys. F, 1974, v. 4, p. 1.
28. Tong H. C., Wayman C. M.— Phys. Rev. Lett., 1974, v. 32, p. 1185.
29. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами.— М.: Наука, 1967.
30. Evans R. et al.— J. Phys. F, 1979, v. 9, p. 1939.
31. Жороеков М. Ф., Фукс Д. Л., Панин В. Е.— Phys. Stat. Sol. (b), 1975, v. 68, p. 767; p. 379.
32. Багдасарян Р. И., Кацнельсон А. А., Силонов В. М.— Кристаллография, 1977, т. 22, с. 191.
33. Силонов В. М., Хрущев М. М., Кацнельсон А. А.— ФММ, 1976, т. 41, с. 698.
34. Хаваджа Ф. А., Силонов В. М., Кацнельсон А. А.— Изв. вузов, Физика, 1976, № 1, с. 97.
35. Clapp P. C., Moss S. C.— Phys. Rev., 1966, v. 142, p. 418.
36. Heine V., Jones R.— J. Phys. C, 1969, v. 2, p. 719.
37. Кацнельсон А. А., Силонов В. М., Хрущев М. М.— ФТТ, 1978, т. 20, с. 2812.
38. Hafner J.— Phys. Stat. Sol. (b), 1973, v. 57, p. 101.
39. Hafner J.— J. Phys. F, 1976, v. 6, p. 1243.
40. Cohen M. H., Heine V.— Phys. Rev., 1961, v. 122, p. 1821.
41. Vashista P., Singwi K. S.— Phys. Rev. B, 1972, v. 6, p. 875.
42. Harrison W. A.— Phys. Rev., 1969, v. 181, p. 1036.
43. Козлов Э. В., Дементьев В. М.— Изв. вузов, Физика, 1973, № 8, с. 21.

44. Moriarty J. A.— Phys. Rev. B, 1973, v. 6, p. 1239.
45. Дементьев В. М., Козлов Э. В.— В кн.: Электронное строение и физико-химические свойства сплавов и соединений на основе переходных металлов.— Киев: Наукова думка, 1976, с. 34.
46. Дементьев В. М. Автореф. канд. дисс.— Томск, 1977.
47. Дементьев В. М., Козлов Э. В.— Изв. вузов, Физика, 1974, № 6, с. 30.
48. Stroud D., Ashcroft N. W.— J. Phys. F, 1974, v. 1, p. 113.
49. Kogachi M., Matsuo Y.— J. Phys. Chem. Sol., 1971, v. 32, p. 2393.
50. Inglesfield J. E.— J. Phys. C, 1969, v. 2, p. 1285.
51. Inglesfield J. E.— J. Phys. C, 1969, v. 2, p. 1293.
52. Inglesfield J. E.— Acta Metall., 1969, v. 17, p. 1395.
53. Kogachi M.— J. Phys. Chem. Sol., 1973, v. 34, p. 67.
54. Katada K., Kogachi M., Matsuo Y.— J. Phys. Chem. Sol., 1973, v. 34, p. 1703.
55. Kogachi M.— J. Phys. Chem. Sol., 1974, v. 35, p. 109.
56. Краско Г. Л., Гурский З. А.— Письма ЖЭТФ, 1969, т. 9, с. 596.
57. Фукс Д. Л., Жоровков М. Ф., Панин В. Е.— Phys. Stat. Sol. (b), 1975, v. 70, p. 793.
58. Фукс Д. Л., Жоровков М. Ф., Панин В. Е.— Phys. Stat. Sol. (b), 1975, v. 71, p. 87.
59. Фукс Д. Л., Жоровков М. Ф., Панин В. Е.— ФММ, 1975, т. 39, с. 384.
60. Жоровков М. Ф., Фукс Д. Л., Панин В. Е.— Изв. вузов, Физика, 1976, № 7, с. 80.
61. Панин В. Е., Жоровков М. Ф., Фукс Д. Л.— Изв. вузов, Физика, 1976, № 8, с. 22.
62. Nozieres P., Pines D.— Phys. Rev., 1968, v. 114, p. 444.
63. Кацнельсон А. А.— Phys. Stat. Sol. (b), 1972, v. 52, p. 457.
64. Хаваджа Ф. А., Силонов В. М., Кацнельсон А. А.— Изв. вузов, Физика, 1977, № 1, с. 11.
65. Кацнельсон А. А., Силонов В. М., Василев Г. П., Аксенова О. П.— Изв. вузов, сер. физика, 1978, № 4, с. 85.
66. Хаваджа Ф. А., Силонов В. М., Ковальчук А. А.— Изв. вузов, Физика, 1976, № 12, с. 21.
67. Сафронова Л. А. Автореф. канд. дисс.— М., 1977.
68. Кацнельсон А. А., Силонов В. М., Хрущов М. М., Хаваджа Ф. А., Мехрабов А. О. В кн.: Упорядочение атомов и его влияние на свойства сплавов. Томск, 1978, с. 5.
69. Animalu A. O. E.— Phys. Rev. B, 1973, v. 8, p. 3542.
70. Animalu A. O. E.— Phys. Rev. B, 1973, v. 8, p. 3555.
71. Силонов В. М. ВИНТИ, Деп. № 1171-76.
72. Animalu A. O. E.— Proc. Roy. Soc., 1966, v. 294, p. 376.
73. Хаваджа Ф. А., Кацнельсон А. А., Силонов В. М.— Phys. Stat. Sol. (b), 1978, v. 88, p. 477.
74. Хрущов М. М.— Автореф. канд. дисс.— М., 1980.
75. Rennert P.— Phys. St. Sol. (b), 1972, v. 50, p. K37.
76. Кацнельсон А. А.— Кристаллография, 1965, т. 10, с. 330.
77. Кацнельсон А. А., Свешников С. В.— Изв. вузов, Физика, 1975, № 7, с. 42.
78. Bardhean P., Cohen Y. P.— Acta Cryst. A, 1976, v. 32, p. 597.
79. Иверонова В. И., Кацнельсон А. А.— Кристаллография, 1960, т. 5, с. 71.
80. Иверонова В. И., Кацнельсон А. А.— Укр. физ. ж., 1962, т. 8, с. 251.
81. Иверонова В. И., Кацнельсон А. А.— ФММ, 1965, т. 19, с. 686.
82. Кулманен Е. В., Шиврин О. Н.— Изв. вузов, Физика, 1968, № 5, с. 95.
83. Averbach B. L., Houska C. R.— J. Appl. Phys., 1959, v. 30, p. 1525.
84. Иверонова В. И., Кацнельсон А. А.— ФММ, 1967, т. 24, с. 966.
85. Flinn P. A.— Phys. Rev., 1956, v. 104, p. 350.
86. Friedel J.— Adv. Phys., 1954, v. 3, p. 446.
87. Кацнельсон А. А., Силонов В. М., Хаваджа Ф. А.— ФММ, 1980, т. 49, с. 51.

88. Краско Г. Л., Махновецкий А. В.— *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1977, v. 80, p. 341.
89. Кривоглаз М. А., Тю Хао.— *Металлофизика*, 1968, в. 24, с. 84.
90. Бландин А. П. В кн.: Устойчивость фаз в металлах и сплавах.— М.: Мир, 1970, с. 47.
91. Sato H., Toth R. S.— *Phys. Rev.*, 1961, v. 124, p. 1833.
92. Дементьев В. М., Козлов Э. В.— В кн.: Методы расчета энергетической структуры и физических свойств кристаллов.— Киев: Наукова думка, 1977, с. 38.
93. Hafner J.— *Phys. Rev. B*, 1977, v. 15, p. 617.
94. Hafner J.— *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1973, v. 57, p. 427.
95. Беленький А. Я., Гурский З. А., Краско Г. Л.— *ФТТ*, 1974, т. 15, с. 2326.
96. Frank F. C., Kasper J. C.— *Acta Cryst.*, 1958, v. 11, p. 184.
97. Frank F. C., Kasper J. C.— *Acta Cryst.*, 1959, v. 12, p. 483.
98. Oti B. A., Animalu A. O. E.— *Phys. Rev. B*, 1976, v. 13, p. 2398.
99. Dagens L.— *J. Phys. F*, 1976, v. 6, p. 1801.
100. Bradhyaya J. C., Dagens L.— *J. Phys. F*, 1978, v. 8, p. L21.
101. Вакс В. Г., Трефилов А. В.— *ФТТ*, 1977, т. 19, с. 244.
102. Animalu A. O. E.— *Phys. Rev.*, 1967, v. 161, p. 445.
103. Нееронова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей.— М.: Изд. МГУ, 1978.
104. Альтшуллер А. М., Векилов Ю. К., Умаров Г. Р.— *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1975, v. 69, p. 661.
105. Begbie G. H., Born M.— *Proc. Roy. Soc. A*, 1947, v. 188, p. 179.
106. Kanzaki H.— *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, v. 2, p. 23.
107. Лифшиц И. М.— *Изв. АН СССР: сер. физич.*, 1948, т. 12, с. 79.
108. Solt G.— *Phys. Rev. B*, 1978, v. 18, p. 720.
109. Solt G., Zhernov A. P.— *J. Phys. F*, 1979, v. 9, p. 1013.
110. Беленький А. Я.— *ФММ*, 1977, т. 44, с. 737.
111. Hedges C. H.— *Phil. Mag.*, 1967, v. 15, p. 371.
112. Дунаев Н. М., Захарова М. И.— *Письма ЖЭТФ*, 1974, т. 20, с. 726.
113. Кацнельсон А. А., Мехрабов А. О. О., Силонов В. М.— *ФММ*, 1976, т. 42, с. 278.
114. Кацнельсон А. А., Мехрабов А. О. О., Силонов В. М.— *ФММ*, 1978, т. 45, с. 33.
115. Du Charme A. P., Weaire H. F.— *Sol. St. Comm.*, 1971, v. 9, p. 741.
116. Sacchetti F.— *Cryst. Latt. Def.*, 1977, v. 7, p. 1.
117. Chen L. J., Falicov L. M.— *Phil. Mag.*, 1974, v. 29, p. 1.
118. Кацнельсон А. А., Ястребов Л. И. Псевдопотенциальная теория кристаллических структур.— М.: Изд-во МГУ, 1981.