

и в основном состоянии совпадает с $1/2\hbar\omega_E$. Выразив отсюда $\langle \delta r_0^2 \rangle$ через ω_E и подставив полученное выражение в фактор Дебая — Уолера, для основного состояния найдем

$$e^{-1/3Q^2\langle \delta r_0^2 \rangle} = e^{-1/3Q^2(\hbar\omega_E/2M\omega_E^2)} = e^{-R/3\hbar\omega_E}.$$

В последнем выражении мы воспользовались тем, что энергия $\hbar^2Q^2/2M$ равна классической энергии отдачи R .

Мы показали, что излучение происходит преимущественно без отдачи, если классическая энергия отдачи мала по сравнению с наибольшей частотой фононов. Этот результат сохраняется и в приближении Дебая.

При возрастании температуры средний квадрат смещений увеличивается и вероятность излучения без отдачи уменьшается. Точно так же, если ослабить связь ядра с кристаллическим окружением, уменьшив силовые постоянные, зейнштейновская частота уменьшается и вероятность отдачи возрастает. Как и предполагалось, вероятность излучения без отдачи не зависит от времени жизни возбужденного состояния ядра. Если мы выразим время распада через энергию отдачи, то оно окажется равным \hbar/R .

§ 5. ПСЕВДОПOTЕНЦИАЛЫ И ДИСПЕРСИЯ ФОНОНОВ

Рассматривая колебания решетки, мы с самого начала ввели феноменологически совокупность констант взаимодействия между атомами. Соответствующие силы можно в принципе определить из уравнения Шредингера для электрон-ионной системы. Были предприняты попытки таких расчетов для кристаллов из атомов инертных газов, ионных кристаллов, простых металлов и полупроводников. Однако только для металлов такого рода расчет является в определенном смысле полным, поскольку в данном случае подход на основании теории псевдопотенциалов наиболее естествен. Сначала мы обсудим простые металлы и сформулируем в общем виде задачу о расчете свойств, зависящих от изменения полной энергии при изменении конфигурации ионов. Колебания решетки являются, конечно, одним из таких свойств.

Мы, как и раньше, будем рассматривать положения ионов с классической точки зрения. Определим координаты \mathbf{r}_j всех N ионов, построим соответствующий псевдопотенциал и вычислим сумму электронных энергий с помощью теории возмущений. Это даст нам один из вкладов в полную энергию системы, который, разумеется, будет зависеть от расположения ионов. Добавим теперь энергию прямого кулоновского взаимодействия между ионами и остальные недостающие члены. В результате мы получим полную энергию системы как функцию координат ионов. Этим выражением

можно было бы в принципе воспользоваться для определения силовых постоянных, которые мы ввели раньше при обсуждении фоновых спектров. Однако оказывается более удобным использовать полученные нами выражения для полной энергии непосредственно.

1. Полная энергия

Зная положения ионов и соответствующий псевдопотенциал, мы можем сразу вычислить энергию электронного состояния. Во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу она равна

$$E_k = \epsilon_k + \langle k | W | k \rangle + \sum_q \frac{\langle k | W | k+q \rangle \langle k+q | W | k \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}}, \quad (4.62)$$

где

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

— кинетическая энергия. Из-за присущей теории неэрмитовости псевдопотенциала выражение (4.62) нужно было бы вывести заново. Однако это выражение оказывается правильным, причем матричные элементы псевдопотенциала должны входить именно так, как записано, а не через $|\langle k+q | W | k \rangle|^2$.

Мы хотим теперь найти сумму таких энергий по всем занятым состояниям. Во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу достаточно для этого просуммировать по ферми-сфере, которая существовала бы в отсутствие псевдопотенциала, и вычислить интегралы от плохо определенных функций в смысле главного значения. Такую процедуру можно обосновать [13]. При этом существенным является то, что искажение ферми-поверхности — второго порядка малости по псевдопотенциалу, а перераспределение электронов при замене сферы истинной ферми-поверхностью дает вклад в энергию первого порядка малости. Следовательно, полное изменение энергии имеет третий порядок, и в нашей теории, учитывающей все вклады до второго порядка включительно, им можно пренебречь. Таким образом, мы должны просуммировать выражение (4.62) по всем $k < k_F$:

$$E_{\text{tot}} = \sum_{k < k_F} \epsilon_k + S(0) \sum_{k < k_F} \langle k | w | k \rangle + \\ + \sum_{k < k_F} \sum_q S^*(q) S(q) \frac{\langle k | w | k+q \rangle \langle k+q | w | k \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}}.$$

Здесь мы, как обычно, представили матричные элементы псевдопотенциала в виде произведения структурных факторов и факторов.

Сумму кинетических энергий можно вычислить непосредственно. Структурный фактор в члене первого порядка равен единице. В члене второго порядка мы поменяем местами суммирование по q и по k . Теперь удобно записать результат в виде энергии на один ион (Z — число электронов на ион):

$$E = \frac{3}{5} Z \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} + \frac{1}{N} \sum_{k < k_F} \langle k | \omega | k \rangle + \sum_q S^*(q) S(q) F'(q), \quad (4.63)$$

где

$$F'(q) = \frac{1}{N} \sum_{k < k_F} \frac{\langle k | \omega | k+q \rangle \langle k+q | \omega | k \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}}. \quad (4.64)$$

Исключительно важным обстоятельством является тот факт, что члены нулевого и первого порядков абсолютно не зависят от расположения ионов. Они зависят только от полного объема системы ¹⁾. Когда мы будем вычислять изменение энергии при перераспределении ионов, например при наличии колебаний решетки, мы должны будем учитывать лишь небольшие по величине члены второго порядка. Другая очень важная черта полученного результата состоит в том, что функция $F'(q)$ также совершенно не зависит от конфигурации ионов, а зависит лишь от объема системы. Расчет $F'(q)$ оказывается довольно сложным, но, будучи один раз выполненным, он дает простую функцию от абсолютной величины q , которую в дальнейшем можно непосредственно использовать в расчетах любого из атомных свойств простых металлов. Информация о характере конкретного распределения ионов вводится в расчет только через простой геометрический структурный фактор $S(q)$.

Такой подход можно обобщить и на случай переходных металлов [14], если использовать псевдопотенциал для переходных металлов, который мы уже обсуждали в § 9 гл. II. Выражение (2.85), которое там фигурировало, определяло энергию электронных состояний во втором порядке теории возмущений. Тот же смысл имеет и выражение (4.62), полученное нами в настоящем параграфе. В него входят как члены, связанные с псевдопотенциалом, так и члены, определяемые гибридизацией. Каждый из матричных элементов обоих типов выражается в виде произведения структурного фактора и формфактора, что позволяет нам, как и в случае простых металлов, выделить в энергии структурно зависящий член второго порядка и определить функцию $F'(q)$. Как мы уже указывали при обсуждении псевдопотенциалов в переходных металлах, суммирование по состояниям типа плоских волн недостаточно, и мы должны добавить также сумму по атомным d -состояниям.

¹⁾ Точнее, от объема, приходящегося на один ион, т. е. атомного объема Ω_0 . — Прим. ред.

Учет последнего вклада, если пользоваться непосредственно теорией возмущений, обоснован только для случая заполненных d -оболочек. Однако альтернативный подход, основанный на использовании одноэлектронных функций Грина (см. п. 3 § 10 гл. II), позволяет приближенно рассматривать полную энергию системы, даже когда d -зоны заполнены только частично [15]. В случае заполненных d -зон суммирование проводится почти таким же образом, как и при определении экранирующего поля (см. п. 4 § 4 гл. III). В результате получаем для $F'(q)$ выражение (в обозначениях гл. II и III)

$$F'(q) = \frac{1}{N} \sum_{k < k_F} \frac{|\langle k+q | \omega | k \rangle|^2}{E_k - E_{k+q}} + \sum_{k > k_F} \frac{1}{E_k - E_{k+q}} \times \\ \times \left(\sum_d \frac{\langle k+q | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | k \rangle \langle k+q | \omega | k \rangle^*}{E_d - E_k} + \text{компл. сопр.} - \right. \\ \left. - \left| \sum_d \frac{\langle k+q | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | k \rangle}{E_d - E_k} \right|^2 \right).$$

Если устремить Δ к нулю, это выражение переходит в (4.64). Как и при вычислении экранирующего поля, области суммирования здесь таковы, что в них знаменатели $E_d - E_k$ не обращаются в нуль, так что расходястостей не возникает. И опять случай незаполненных d -зон можно учесть, поменяв знак перед членом, отвечающим гибридизации, и просуммировав в нем не по $k > k_F$, а по $k < k_F$. Для наших целей сейчас важен тот факт, что функцию $F'(q)$ можно определить не только для простых, но и для благородных и переходных металлов, хотя в последнем случае расчеты более сложны. Коль скоро функция $F'(q)$ известна, расчеты свойств могут проводиться одинаковым образом для всех металлов.

Сумма энергий электронных состояний не равняется, конечно, полной энергии системы. Мы, в частности, должны еще добавить энергию прямого кулоновского взаимодействия между ионами. Кроме того, пользуясь приближением самосогласованного поля, мы учитываем взаимодействие между электронами дважды (этот вопрос уже обсуждался в § 3 гл. II). Поэтому необходимо вычесть из нашего результата соответствующую кулоновскую энергию, которая состоит из энергии невозмущенного состояния в нулевом порядке и энергии экранирующего поля.

Правильно сгруппировать все эти вклады в энергию — довольно кропотливая работа. Однако результат легко предвидеть, и он довольно естествен. Полную энергию системы можно разбить на три части. Первую часть мы будем называть *энергией свободных электронов*. Она содержит среднюю кинетическую энергию электронов и некоторые члены из $\langle k | \omega | k \rangle$. Эта часть энергии не зависит от конфигурации ионов, а зависит только от атомного объема. Ее учет очень важен, если мы хотим найти полную энергию связи

данного металла, равновесный параметр решетки или сжимаемость. Во всех этих расчетах необходимо также со всем вниманием отнестись к вычислению энергии электрон-электронного взаимодействия.

Второй вклад в полную энергию — так называемая *электростатическая энергия*. Она определяется как электростатическая энергия точечных положительных зарядов, расположенных в точках, соответствующих истинным положениям ионов, и окруженных однородно распределенным компенсирующим отрицательным зарядом. Обычно в расчетах заряд этих ионов отличается от истинного заряда ионов; последнее связано с ортогонализацией псевдолокальной функции к функциям внутренних оболочек ионов. Поправка к величине валентного заряда обычно бывает порядка 10%. Введение для описания ионов такой *эффективной валентности* — целиком дело удобства. Если в качестве этой величины мы будем пользоваться другим эффективным зарядом или даже истинным зарядом ионов, это просто изменит оставшиеся члены в энергии, но полная энергия будет математически той же самой. Из-за дальнедействующего характера кулоновского взаимодействия вычисление электростатической энергии представляет собой довольно тонкую проблему. Однако с математической точки зрения она хорошо определена, и соответствующий вклад в энергию можно найти аналитическими методами. Наиболее распространенный подход к решению этой задачи был первоначально развит Эвальдом [16] применительно к вычислению электростатической энергии ионных кристаллов и обобщен на случай металлов Фуксом [17]. Иногда более удобной оказывается другая модификация метода Эвальда (см. [13]).

Третий член в полной энергии называется *энергией зонной структуры*. Его удобно записать в том же виде, что и член второго порядка (4.63):

$$E_{bs} = \sum_q S^*(q) S(q) F(q), \quad (4.65)$$

однако функция $F(q)$, называемая *характеристической функцией*, отличается от $F'(q)$ на члены, соответствующие экранированию.

Если функция $F(q)$ для данного металла известна, очень легко найти, как меняется энергия, зависящая от конфигурации ионов (т. е. сумма электростатической энергии и энергии зонной структуры), при изменении этой конфигурации, но при постоянном объеме.

Прежде чем перейти к рассмотрению одного-двух простых свойств, целесообразно, быть может, привести выражение для характеристической функции в простейшем случае, когда псевдопотенциал является локальным, т. е. формфакторы $\langle k + q | w | k \rangle$ не зависят от k . Тогда сумма по всем занятым состояниям выражается через диэлектрическую проницаемость Хартри, которую

мы уже получили раньше. В результате

$$F(q) = -\frac{\Omega_0 q^2}{8\pi e^2} \left| \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega^0 | \mathbf{k} \rangle \right|^2 \frac{\varepsilon(q) - 1}{\varepsilon(q)}, \quad (4.66)$$

где $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega^0 | \mathbf{k} \rangle$ — формфактор незранированного псевдопотенциала. Отметим, что диэлектрическая проницаемость входит в знаменатель в первой степени, поэтому функция $F(q)$ фактически пропорциональна произведению формфакторов незранированного и экранированного псевдопотенциалов. Разница между этим выражением и выражением для $F'(q)$ связана с тем, что мы должны были вычесть энергию экранирующего поля, которая в методе самосогласованного поля учитывается дважды. Выражением (4.64) для локального псевдопотенциала широко пользуются при расчетах атомных свойств. Однако необходимо помнить, что оно является приближенным.

2. Расчет колебательного спектра ¹⁾

Мы уже вычислили в п. 1 § 4 структурные факторы в решетке с периодическими искажениями. Там же мы установили, что члены в структурных факторах первого порядка по амплитудам смещений отличны от нуля в точках-сателлитах вблизи узлов обратной решетки. Эти члены дают дополнительный вклад в энергию зонной структуры (4.65), который имеет второй порядок малости по амплитудам смещений и, следовательно, соответствует гармоническому приближению. Прежде чем говорить, что мы нашли полное изменение энергии во втором порядке по смещениям, нужно быть уверенным, что учтены все вклады того же порядка. Разлагая структурные факторы по смещениям, как это мы делали в п. 1 § 4, мы найдем, что члены, отличные от нуля в узлах обратной решетки, содержат поправки второго порядка по смещениям. Легко видеть, что при возведении структурного фактора в квадрат эти поправки дают вклад в (4.65) второго порядка, а потому также должны быть учтены. Что касается структурных факторов, которые отличны от нуля в точках-сателлитах вблизи узлов обратной решетки, то их вклад в энергию зонной структуры пропорционален уже четвертой степени смещений.

Собирая вместе все вклады второго порядка в энергию зонной структуры от структурных факторов в узлах обратной решетки и точках-сателлитах, мы получаем

$$\begin{aligned} \delta E_{bs} = \sum_{\mathbf{q}_0} & \left[|(\mathbf{q}_0 + \mathbf{Q}) \cdot \mathbf{u}_Q|^2 F(\mathbf{q}_0 + \mathbf{Q}) + \right. \\ & \left. + |(\mathbf{q}_0 - \mathbf{Q}) \cdot \mathbf{u}_Q|^2 F(\mathbf{q}_0 - \mathbf{Q}) - 2 |\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{u}_Q|^2 F(\mathbf{q}_0) \right], \end{aligned} \quad (4.67)$$

¹⁾ Подробнее см. в [13].

где снова \mathbf{Q} — волновой вектор моды смещений, а суммирование осуществляется по всем узлам обратной решетки \mathbf{q}_0 , причем плохо определенный член $|\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{Q}}|^2 F(\mathbf{q}_0)$ при $\mathbf{q}_0 = 0$ должен быть в этой точке опущен.

Если характеристическая функция известна, мы можем провести расчеты для любого интересующего нас волнового вектора \mathbf{Q} . Результат пропорционален квадрату амплитуды смещений и поэтому непосредственно входит в динамическую матрицу $\lambda_{\mathbf{Q}}$, определяемую выражением (4.37). Вычисляя структурные факторы, мы считали, что $\mathbf{u}_{\mathbf{Q}} = \mathbf{u}_{\mathbf{Q}}^*$. Если обе эти величины действительные, то наша сумма в точности совпадает с выражением (4.37). Аналогичным образом можно вычислить и изменение электростатической энергии при введении периодического искажения решетки; для дальнедействующего кулоновского потенциала эта задача решается до конца в аналитическом виде [13].

Получив динамическую матрицу и поделив ее на массу ионов, мы очень просто могли бы вычислить квадрат частоты колебания; на этом расчет закона дисперсии для колебаний решетки можно было бы и закончить. Однако столь просто мы могли бы решить задачу, только если бы заранее задали тип моды колебаний, т. е. если бы знали направление поляризации. Именно так обстоит дело в простых структурах, когда вектор \mathbf{Q} лежит в направлении симметрии. Для произвольного направления распространения колебания энергия является квадратичной формой трех компонент $\mathbf{u}_{\mathbf{Q}}$, и мы должны определять частоты трех мод (точно так же, как в задаче о колебаниях молекулы). В этом случае динамическая матрица $\lambda_{\mathbf{Q}}$, связывающая компоненты вектора $\mathbf{u}_{\mathbf{Q}}$, содержит 9 элементов. В структуре с двумя атомами на ячейку нужно определить уже 6 компонент смещений, в результате чего мы получим 6 мод колебаний: три акустические и три оптические.

До настоящего времени такого рода расчеты были относительно успешными. Оказалось, что электростатическое взаимодействие дает положительный вклад в $\lambda_{\mathbf{Q}}$ и поэтому способствует стабилизации решетки. Энергия зонной структуры обычно вносит в $\lambda_{\mathbf{Q}}$ отрицательный вклад, что приводит к понижению частот. В щелочных металлах энергия зонной структуры, как правило, незначительна, и полная энергия определяется главным образом только электростатическим взаимодействием. Небольшие ошибки, возникающие в $F(\mathbf{q})$ благодаря такой аппроксимации, незначительны, и согласие с экспериментом оказывается неплохим. В металлах более высокой валентности отрицательный вклад энергии зонной структуры сильно возрастает, и результаты становятся очень чувствительными к деталям расчета. В алюминии, например, рассчитанные частоты отличаются от соответствующих экспериментальных значений в 2 раза [13]. Следует, однако, помнить, что речь идет все время о расчетах «из первых принципов», поэтому указанные расхожде-

ния не кажутся особенно обескураживающими. Кроме того, как показали недавние расчеты ¹⁾, большая часть расхождений с экспериментом может быть ликвидирована благодаря более полному, чем это делалось раньше, учету обмена и корреляций.

3. Формула Бома — Стэйвера ²⁾

Есть два аспекта проблемы колебательных спектров, которые нам хотелось бы обсудить. Первый из них касается длинноволновых продольных колебаний. Эти колебания можно изучать так, как описано выше. В частности, мы могли бы также рассмотреть более подробно структурные факторы, отличные от нуля в точках-сателлитах узла $q_0 = 0$. Однако интереснее проанализировать соответствующие моды независимо. Такой анализ как раз приводит к формуле Бома — Стэйвера для скорости продольного звука в металлах.

Длинноволновая продольная волна, распространяясь в кристалле, создает длинноволновой периодический потенциал. Мы определим его, непосредственно вычисляя смещения δr :

$$\delta r = \frac{u_Q e^{iQ \cdot r}}{\sqrt{N}}$$

где r , как и раньше, равновесные положения ионов. В продольной волне смещение u_Q параллельно Q . Объемное расширение, или дилатация, создаваемая такой волной, есть просто дивергенция δr , а соответствующая этой дилатации плотность заряда ионов равна взятому со знаком «минус» произведению дилатации на локальную плотность заряда, т. е. $-Ze/\Omega_0$. Здесь снова Z — валентность иона, а Ω_0 — атомный объем. Таким образом, мы нашли длинноволновую компоненту плотности электростатического заряда ионов

$$\frac{-iZeQu_Q}{\Omega_0 \sqrt{N}} e^{iQ \cdot r}$$

и соответствующий электростатический потенциал

$$-\frac{4\pi Zeu_Q}{Q\Omega_0 \sqrt{N}} e^{iQ \cdot r}.$$

Чтобы определить результирующую силу, действующую на данный ион, нужно умножить Ze на взятый с обратным знаком градиент этого потенциала; она равна

$$-\frac{4\pi Z^2 e^2 u_Q}{\Omega_0 \sqrt{N}} e^{iQ \cdot r}.$$

¹⁾ См., например, работу [18], в которой проведен расчет для Mg в духе подхода, описанного в п. 5 § 4 гл. III.

²⁾ В этом месте все традиционно ссылаются на статью [19]; хотя сама формула впервые в явном виде появляется не в этой работе.

Если бы на ион действовали только силы, создаваемые этим электростатическим потенциалом ионов, то они в свою очередь были бы равны произведению массы иона M на вторую производную от u_Q по времени. В этом случае частота колебаний не зависела бы от волнового вектора и равнялась бы просто частоте плазменных колебаний иона:

$$\omega_{IP}^2 = \frac{4\pi Z^2 e^2}{M\Omega_0}.$$

Это выражение в точности аналогично выражению для частоты плазменных колебаний электронов (3.37), только отношение e^2/m заменено на $Z^2 e^2/M$.

Разумеется, в металле на ион действуют и другие силы. В частности, экранирование проявляется в том, что электростатический потенциал, а следовательно, и сила уменьшаются [в знаменателе появляется диэлектрическая функция $\epsilon(q, \omega)$]. Кроме того, возникают силы, связанные с псевдопотенциалом; интересно, однако, проследить, к чему приводит учет только одного экранирования. Мы рассмотрим статическую диэлектрическую функцию, которой, как легко показать, можно пользоваться в случае низких частот. В п. 3 § 4 гл. III было показано, что в длинноволновом пределе диэлектрическая функция равна $4\pi e^2 n (E_F)/q^2$. Тогда частота соответствующей моды в системе с экранированием определяется выражением

$$\omega^2 = \frac{Z^2 Q^2}{M\Omega_0 n (E_F)} = \frac{2Z E_F Q^2}{3M}.$$

Таким образом, мы видим, что если экранирование введено правильно, то частота меняется при $Q \rightarrow 0$ по линейному закону. Этому дисперсионному соотношению отвечает хорошо определенная скорость звука. Эта скорость звука, найденная Бомом и Стэйвером, равна

$$\sqrt{\frac{2ZeE_F}{3M}}$$

Отметим, что ее можно выразить также в виде произведения множителя $\sqrt{Zm/3M}$ на фермиевскую скорость электронов. Такая формула дает разумную оценку длинноволновой скорости звука во многих металлах и хорошо иллюстрирует физику происходящих процессов.

4. Коновские особенности [20]

Второй аспект проблемы колебательных спектров, который мы хотели бы обсудить, касается поведения частот более коротковолновых колебаний. Мы уже отмечали, что первая производная диэлектрической функции логарифмически расходится (стремится

к $-\infty$), когда $q = 2k_F$. Та же сингулярность проявляется и в характеристической функции; это особенно легко видеть из выражения (4.66) для локального псевдопотенциала. Диэлектрическая функция фигурирует в формуле (4.66) и в числителе, и в знаменателе, но наиболее сильную сингулярность дает числитель, так как в интересующей нас области диэлектрическая функция близка к единице. Следовательно, появление при $q = 2k_F$ бесконечно большой отрицательной производной в $\epsilon(q)$ приводит к бесконечно большой положительной производной в $F(q)$. Это остается в силе и в том случае, если расчет проводится для полного нелокального псевдопотенциала.

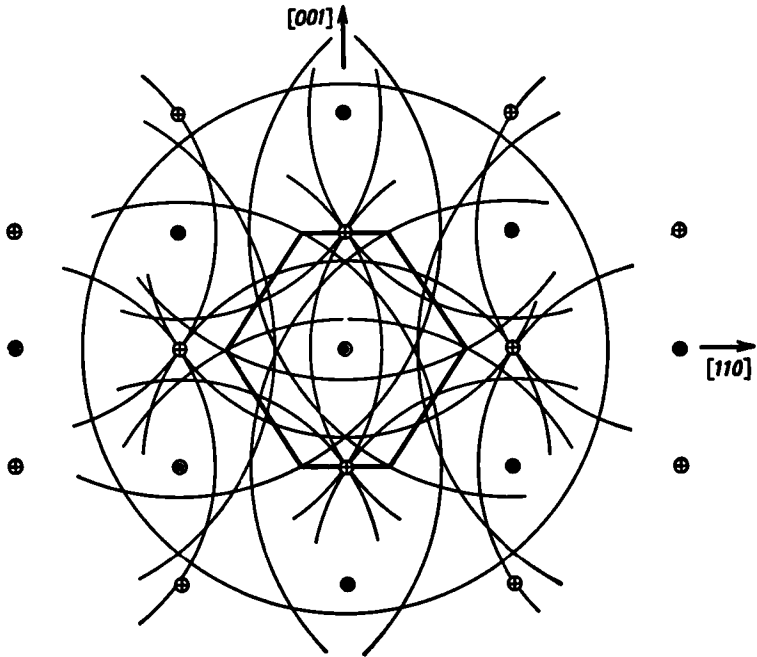
Таким образом, когда при расчете колебательных спектров мы меняем Q в пределах зоны Бриллюэна, появляются, как легко видеть из (4.67), бесконечно быстрые изменения энергии зонной структуры каждый раз, когда величина $|\mathbf{q}_0 \pm \mathbf{Q}|$ (для любого вектора обратной решетки \mathbf{q}_0) проходит через значение $2k_F$. Такие бесконечно быстрые изменения энергии зонной структуры в конечном итоге приводят к бесконечно быстрым изменениям частоты при изменении волнового вектора. Соответствующие аномалии в колебательном спектре получили название *коновских особенностей*. Физически они возникают из-за появления сингулярности в экранировании, когда одна из фурье-компонент проходит через значение волнового вектора $q = 2k_F$ и эффективность экранирования резко падает.

На дисперсионных кривых для данного металла может быть много коновских особенностей. Условием их появления снова является равенство

$$|\mathbf{q}_0 \pm \mathbf{Q}| = 2k_F.$$

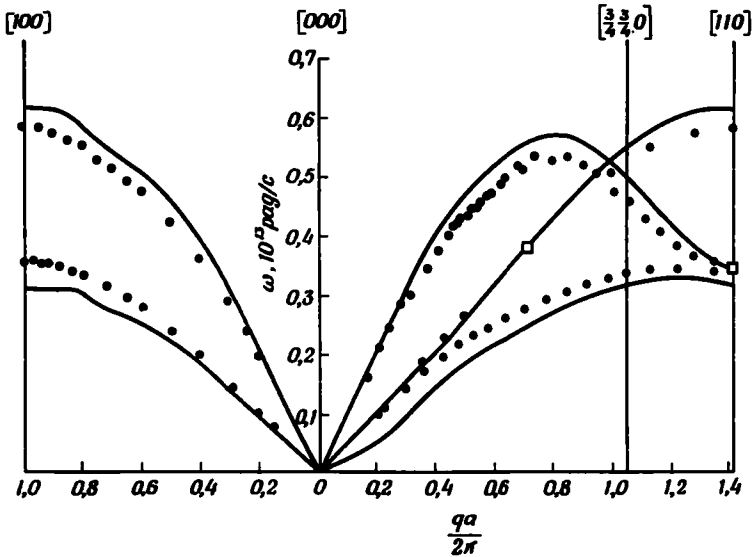
Мы можем найти соответствующие точки в обратном пространстве с помощью *построения Кона*. Приведенное выше условие означает, что конец вектора \mathbf{Q} лежит на сфере радиуса $2k_F$ с центром в узле обратной решетки. Следовательно, мы можем поступить почти так же, как при построении ферми-поверхностей свободных электронов, только радиусы сфер нужно увеличить вдвое. Иными словами, мы просто должны построить сферы вокруг каждого из узлов обратной решетки; для алюминия такое построение показано на фиг. 132.

Частота увеличивается бесконечно быстро, когда мы идем от центра сферы, и уменьшается при движении в обратном направлении. Легко видеть, что при движении по зоне Бриллюэна могут возникать соответственно как «аномалии вверх» (upward anomalies), так и «аномалии вниз» (downward anomalies). На фиг. 133 показаны наблюдаемые спектры колебаний алюминия и соответствующие кривые, рассчитанные с помощью локального псевдопотенциала с двумя параметрами, выбираемыми таким образом, чтобы получить



Ф и г. 132. Коновское построение для алюминия.

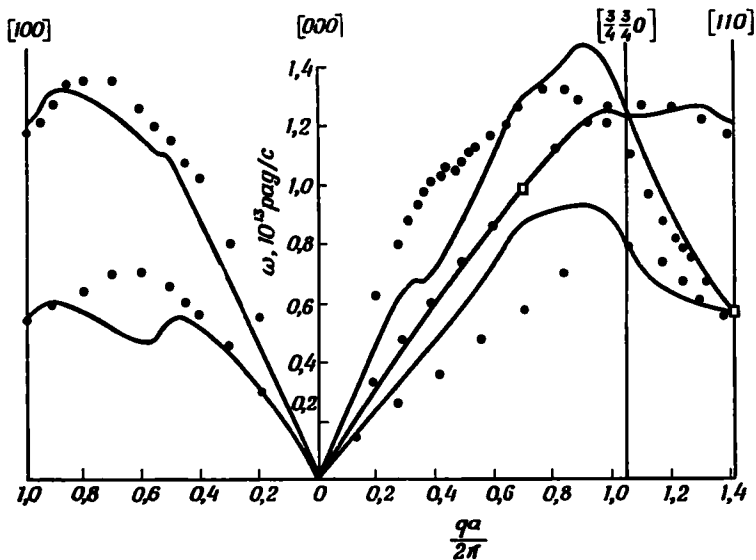
Показано пересечение плоскости (110) в обратном пространстве (содержащей точку $k = 0$) со сферами, к которым отвечают сингулярности. Изображено также сечение зоны Бриллюэна, в которой находятся волновые векторы, характеризующие колебания решетки.



Ф и г. 133. Результаты расчета спектра колебаний в алюминии с помощью модельного потенциала (из работы [13]).

Параметры потенциала подбирались таким образом, чтобы в двух точках (указанных квадратами) частоты колебаний совпадали с экспериментальными; экспериментальные точки взяты из работы [31].

совпадение наблюдаемых и рассчитанных кривых в двух точках. На теоретических кривых для алюминия особенности еще можно



Ф и г. 134. Результаты расчета спектра колебаний в свинце с помощью модельного потенциала.

Экспериментальные точки взяты из работы [32].

заметить, хотя на экспериментальных кривых они вряд ли различимы. Для свинца (фиг. 134) коновские особенности значительно сильнее.

§ 6. МЕЖАТОМНЫЕ СИЛЫ И АТОМНЫЕ СВОЙСТВА ¹⁾

Расчет полной энергии системы при различных конфигурациях ионов можно, конечно, использовать для анализа широкого спектра свойств металлов. Колебания решетки — одно из таких свойств. Другая возможность, которая сразу же приходит в голову, — это сравнение энергии кристалла для разных кристаллических структур.

1. Стабильность металлических структур

В различных кристаллических структурах при постоянном объеме изменяются только электростатическая энергия и энергия

¹⁾ Вопросы, излагаемые в п. 1 и 2 настоящего параграфа, более подробно обсуждаются в книге [13]. (См. также статьи Хейне в книгах [33, 34]. — Прим. ред.)