

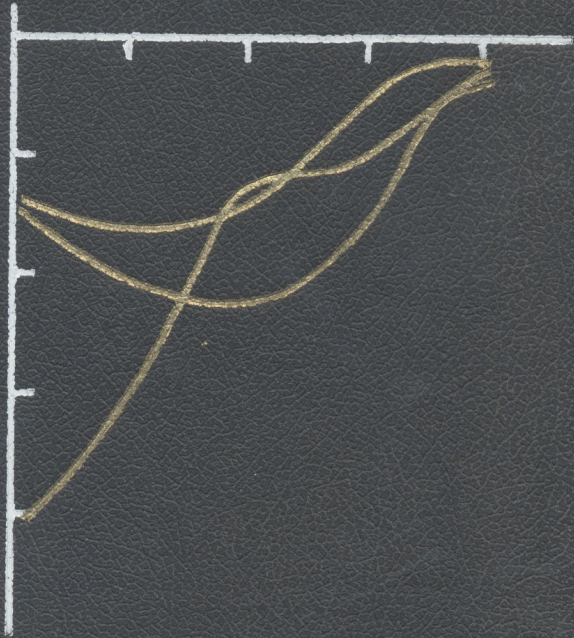
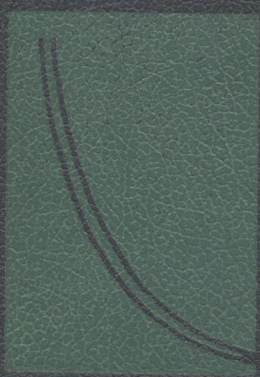
БЗЭ
10 84

К

И. Р. ЮХНОВСКИЙ
З. А. ГУРСКИЙ

КВАНТОВО-
СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ТЕОРИЯ

НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ
СИСТЕМ



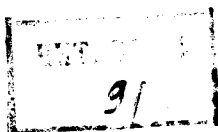
АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

К

И.Р. ЮХНОВСКИЙ
З.А. ГУРСКИЙ

**ВАНТОВО-
СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ТЕОРИЯ**

**НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ
СИСТЕМ**



КИЕВ НАУКОВА ДУМКА 1991

97

УДК 539.2; 548; 541.123.2

Квантово-статистическая теория неупорядоченных систем / Юхновский И. Р., Гурский З. А. Отв. ред. Стасюк И. В.; АН УССР. Ин-т теорет. физики. — Киев: Наук. думка, 1991. — 228 с. — ISBN 5-12-001828-9.

В монографии сделана попытка рассмотреть неупорядоченные системы, не прибегая по возможности к модельным представлениям. В качестве объекта исследований выбраны бинарные сплавы замещения и жидкие металлы. Развиваемый в книге подход применим с теми или иными модификациями ко всем системам, содержащим свободные электроны.

Исследуется вопрос о квантово-механическом расчете потенциалов эффективного межатоминого взаимодействия в металлах и сплавах. Излагаются основы нового метода полностью ортогонализированных плоских волн, который обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами электронной теории твердых тел. Построена статистическая теория бинарных сплавов с учетом тепловых колебаний атомов. Получены явные выражения для свободной энергии и других термодинамических характеристик сплавов в окрестности температуры превращения порядок — беспорядок, реализуемого фазовым переходом второго рода. Рассчитаны из первых принципов такие характеристики неупорядоченных систем, которые фигурируют в теории сверхпроводимости. Проанализировано влияние ближнего порядка на температурную зависимость функции Элиашберга и температуру Дебая.

Для специалистов в области физики твердого тела и теоретического материаловедения.

Ил. 46. Табл. 22. Библиогр.: с. 277 — 285 (217 назв.).

Ответственный редактор *И. С. Стасюк*

*Утверждено к печати ученым советом
Института теоретической физики АН УССР*

368937

Редакция физики и кибернетики

Редакторы *А. И. Романенко, М. К. Пунина*

Ю 1804030000-189 БЗ-5-8-91
М221(04) 91

ISBN 5-12-001828-9

**НТБ ВПИ
г. ВИННИЦА**

© И. Р. Юхновский, З. А. Гурский, 1991

Теория неупорядоченных систем принадлежит к одному из тех разделов физики конденсированного состояния, которые особенно интенсивно развиваются в последние два десятилетия. Ей посвящен ряд монографий и обзоров, например, [1—5]. Большинство окружающих нас объектов содержит в той или иной мере беспорядок, так что теоретическое исследование различных его моделей представляет отнюдь не чисто научный интерес.

В настоящее время в теории неупорядоченных систем преобладают модельные представления. Не умаляя значимости и плодотворности такого подхода (веским аргументом в пользу последнего служит, например, модель Изинга и сфера ее приложений), следует отметить, что он, в силу необходимости, привносит в теорию элементы феноменологии и «физической» интуиции.

Авторы данной монографии сделали попытку рассмотреть неупорядоченные системы из первых принципов, т. е. не прибегая, по возможности, к модельным упрощениям. В качестве объекта исследования выбраны жидкие металлы и бинарные сплавы замещения. Развиваемая в книге схема пригодна с теми или иными модификациями ко всем системам, содержащим свободные (делокализованные) электроны.

Поскольку «нельзя объять необъятное», авторы сознательно ограничились рассмотрением только тех вопросов или подходов к решению проблемы, которые практически не освещались в литературе.

Книгу условно можно разделить на две части. В первой части исследуется вопрос о квантово-механическом расчете потенциалов эффективного межатомного взаимодействия в металлах, сплавах. Излагаются основы нового метода полностью ортогонализированных плоских волн, который, обладая рядом преимуществ в сравнении с ранее известными подходами в электронной теории твердых тел, позволяет корректно решить ряд таких принципиальных вопросов:

полнота базиса разложения искомым волновых функций валентных электронов в задаче об энергетическом спектре;

проблема описания в теории переходных и редкоземельных металлов $s-d$ -, $s-f$ -резонансов с применением концепции псевдопотенциалов;

структура эффективного потенциала электрон-ионного взаимодействия (псевдопотенциала) жидких металлов и сплавов.

Предложена оригинальная классификация металлов в рамках теории псевдопотенциалов. Детально описан алгоритм вычисления эффективных межатомных потенциалов и связанных с ними атомных свойств, проанализированы факторы, влияющие на точность теоретических расчетов. Вычисленные потенциалы межатомных эффективных взаимодействий фигурируют в статистической теории в качестве исходных параметров.

Вторая часть монографии посвящена построению статистической теории одной из простейших неупорядоченных систем — бинарных сплавов замещения. Для этой цели используется метод коллективных переменных. Обсуждаются основные идеи метода. Показано, как задачу расчета из первых принципов статистической суммы бинарного сплава можно привести к исходным условиям модели Изинга. Впервые получены явные выражения для свободной энергии и других термодинамических характеристик бинарных сплавов в окрестности температуры перехода порядок — беспорядок, реализуемого фазовым переходом второго рода. Гауссово приближение метода коллективных переменных позволяет исследовать ряд вопросов теоретического материаловедения в аналитическом виде, например сформулировать в рамках микроскопической теории условия образования сплавов, которые по своему физическому смыслу очень близки к известным феноменологическим правилам Юм-Розери [6], интенсивно используемых металловедами более 30 лет.

Описание бинарных сплавов из первых принципов ведется «поэтапно», путем постепенного включения в рассмотрение новых явлений, что приближает все в большей и большей мере исследуемый объект к реальным системам. Так, на «первом этапе» микроскопическая теория термодинамических свойств бинарных сплавов строится в приближении жесткой решетки: атомы не колеблются. Следующим шагом является учет тепловых колебаний атомов. При этом, что очень важно, теория строится в рамках единого подхода и результаты, полученные ранее в приближении жесткой решетки, используются в качестве базисной системы.

Метод коллективных переменных оказывается очень плодотворным при исследовании вклада тепловых колебаний атомов в термодинамические свойства сплавов. В книге детально прослеживается связь и преимущества нового подхода в сравнении с методами виртуального кристалла и когерентного потенциала.

В заключительной главе монографии рассмотрены из первых принципов такие характеристики неупорядоченных систем, которые фигурируют в теории сверхпроводимости. Исследуется зависимость константы электрон-фононного взаимодействия бинарного сплава замещения от его состава и температуры. Анализируется влияние ближнего порядка на температурную зависимость плотности фононных состояний и температуру Дебая.

В приложениях приведены подробные формулы, что позволит начинающим, а также металловедам использовать изложенные в книге результаты для исследования интересующих их систем. Данная книга не носит обзорный характер, поэтому список цитируемой в ней литературы не претендует на исчерпывающую полноту.

Материал монографии базируется на оригинальных исследованиях авторов и их сотрудников. В ней охвачен ряд вопросов, впервые поднятых в монографической литературе. Эффективность теории подтверждается многочисленными примерами конкретных расчетов для металлов и сплавов.

Авторы надеются, что книга окажется полезной широкому кругу специалистов, работающих в области физики твердого тела.

Авторы считают своим приятным долгом выразить искреннюю признательность сотруднику Львовского отделения «Статистическая физика» Института теоретической физики АН УССР за благожелательную критику и плодотворные дискуссии.

**ФОРМАЛИЗМ ПОЛНОСТЬЮ
ОРТОГОНАЛИЗОВАННЫХ
ПЛОСКИХ ВОЛН В ТЕОРИИ
ПРОСТЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

Объектом наших исследований являются металлы и сплавы. Материал излагается согласно принципу «от простого к более сложному». Сначала рассмотрим идеальные кристаллы, а затем неупорядоченные системы, что позволит более четко уяснить, к каким следствиям приводят нарушения трансляционной инвариантности.

Одной из основных проблем квантовой теории твердого тела является расчет электронной структуры, которая, в конечном счете, определяет все свойства металлов, сплавов, диэлектриков и полупроводников. Уравнение Шредингера для многоэлектронной системы можно приближенно свести к эффективной одноэлектронной задаче о движении электрона в самосогласованном поле. Вид потенциала самосогласованного поля имеет разную степень сложности в зависимости от того, с какой точностью учитываются обменно-корреляционные эффекты (потенциал Хартри — Фока, потенциал Хартри — Фока — Слэтера и другие [7]). Эффективное одноэлектронное уравнение можно решать разными способами, например, используя современную вычислительную технику, — «в лоб». У такого подхода много достоинств, однако при этом он настолько громоздкий, что в общем виде не под силу самым мощным современным ЭВМ. Решение задачи облегчается, если ограничиться случаем трансляционно-инвариантных систем, т. е. исключить из рассмотрения неупорядоченные твердые тела. Но и в этом случае необходимость самосогласования приводит к таким осложнениям, которые до сих пор оставляют самосогласованные расчеты единичными. Кроме того, получение физических характеристик из результатов такого расчета представляет собой дополнительную проблему.

В то же время возможен другой подход к решению эффективного одноэлектронного уравнения, в котором используется то обстоятельство, что все физические характеристики твердых тел определяются валентными электронами. Этот подход характеризуется задачей движения только валентных электронов, а роль остальных электронов сводится к созданию эффективного поля для валентных. Эффективное поле описывается теперь не исходным самосогласованным потенциалом, а так называемым псевдопотенциалом, который учитывает

не только кулоновские и обменные взаимодействия, но и требования принципа Паули [8]. Если псевдопотенциал, как это часто оказывается, является слабым, то его можно учитывать с помощью теории возмущений не выше второго порядка, а самосогласование проводить в рамках теории линейного экранирования [8]. В этом случае задача становится решаемой не только для трансляционно-инвариантных, но и для неупорядоченных твердых тел (хаотические сплавы, жидкие, аморфные металлы и другие). Кроме того, для многих характеристик удастся написать прозрачные по своему физическому смыслу аналитические выражения, что позволяет не только получать численные значения, но и анализировать и объяснять на качественном уровне исследуемые свойства и связь между ними [9]. Это, несомненно, является достоинством метода. Таким образом, если псевдопотенциал получен и оказался слабым, то расчет электронной структуры становится сравнительно простым и выполнимым в удобном виде. Отсюда ясно, что задача построения псевдопотенциала является важной и не потеряла своей актуальности в настоящее время. Вид псевдопотенциала тесно связан с базисом, на котором ищутся волновые функции валентных электронов.

§ 1. Базис полностью ортогонализированных плоских волн

В простых металлах все электронные состояния можно разделить на состояния двух типов: связанные и состояния зон проводимости (коллективизированные электроны). В дальнейшем (см. гл. 3) выведен количественный критерий, позволяющий установить, какие именно металлы подпадают под термин «простые». В основном это легкие металлы, ионные остовы которых имеют заполненные оболочки: натрий, калий, магний, алюминий и т. д.

Наиболее важно знать состояния валентных электронов (электронов проводимости). Чтобы их найти, в теории твердого тела развит целый ряд методов: ячеек, линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО), ортогонализированных плоских волн (ОПВ), присоединенных плоских волн (ППВ), функций Грина (метод Корринги — Кона — Ростокера). Детальный их анализ проведен в [10, 11]. Мы остановимся вкратце на методах ОПВ и ППВ, тесно связанных с методом псевдопотенциалов. Это нам понадобится в дальнейшем для сравнения с излагаемым в книге подходом, основанным на формализме полностью ортогонализированных плоских волн.

Рассмотрим задачу на собственные значения в идеальном кристалле в приближении самосогласованного поля

$$(T + V(\mathbf{r})) \Psi_{kn}(\mathbf{r}) = E_{kn} \Psi_{kn}(\mathbf{r}), \quad (1.1)$$

где $T = -\nabla^2/2$ — оператор кинетической энергии¹,

¹ В данной работе все формулы приводятся в атомной системе единиц: $e = \hbar = m = 1$.

$V(\mathbf{r})$ — самосогласованный потенциал кристалла, $\Psi_{kn}(\mathbf{r})$, E_{kn} — соответственно, волновая функция и собственное значение энергии электрона проводимости, находящегося в k -м состоянии, n — номер зоны Бриллюэна. В силу теоремы Блоха на уравнение (1.1) накладываются следующие граничные условия:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.2)$$

где \mathbf{R} — вектор трансляции. Обоснование приближения самосогласованного поля при решении задач теории твердого тела подробно обсуждаются в [7].

Какие общие требования, кроме условия (1.2), можно предъявить к функциям $\Psi_{kn}(\mathbf{r})$? Прежде всего, как функции одного и того же гамильтониана кристалла $H = T + V(\mathbf{r})$, $\Psi_{kn}(\mathbf{r})$ должны быть ортогональны ко всем функциям связанных состояний

$$\int \Psi_l^{*cr}(\mathbf{r}) \Psi_{kn}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \equiv 0, \quad (1.3)$$

где $t=n$, l , m — набор квантовых чисел, характеризующих связанные состояния. Чтобы обеспечить (1.2), (1.3), $\Psi_{kn}(\mathbf{r})$ ведут себя вблизи ионных остовов как атомоподобные функции, а на больших расстояниях как плоские волны:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \sim \begin{cases} \Psi_{nl}^a(\mathbf{r}-\mathbf{R}), & |\mathbf{r}-\mathbf{R}| < r_c, \\ e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{R})}, & |\mathbf{r}-\mathbf{R}| > r_c. \end{cases} \quad (1.4)$$

Здесь r_c — эффективный ионный радиус, $\Psi_{nl}^a(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ — атомные волновые функции, при перекрытии которых образуется зона проводимости. Для Al, например, $\Psi_{nl}^a = \Psi_{3s}^a \Psi_{3p}^a$. Какова «стратегия» должна использоваться при решении (1.1)? Вот идеальная схема:

1) разложить $\Psi_{kn}(\mathbf{r})$ по некоторой полной системе известных функций;

2) соответствующим подбором коэффициентов разложения добиться, чтобы выполнялись требования (1.2), (1.3).

Эта общая идея реализуется тем или иным образом в перечисленных выше методах расчета зонной структуры. При этом наиболее уязвимым пунктом намеченной программы является проблема ортогональности системы используемых базисных функций. Такая система в методе ЛКАО — неполная, а в методах ППВ и ОПВ — переполненная. К чему это приведет, показано в дальнейшем.

Метод присоединенных плоских волн. Требованию (1.4) удовлетворяет система базисных функций $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ вида [10, 11]

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = a_0 \Theta(\mathbf{r}-\mathbf{R}_c) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \sum_{l,m} a_{lm}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_c) Y_{lm}(\Theta, \varphi) \Phi_{nl}(E, \mathbf{r}). \quad (1.5)$$

Здесь a_0 , $a_{l,m}$ — коэффициенты, $\Theta(x)$ — ступенчатая функция,

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{при } x > 0, \\ 0 & \text{при } x < 0, \end{cases}$$

R_c — радиус сферы, выбираемой таким образом, чтобы она была вписана в атомную элементарную ячейку,

$$R_c < R_0, \quad (1.6)$$

где R_0 — радиус сферы Вигнера — Зейтца: $4\pi R_0^3/3 = \Omega_0$, Ω_0 — объем, приходящийся на один атом (атомный объем), $Y_{lm}(\Theta, \varphi)$ — сферические гармоники, $\Phi_{nl}(\mathbf{r}, E)$ — радиальная часть волновой функции $\Psi_{nl}^a(\mathbf{r})$. Коэффициенты a_{lm} можно найти из требования непрерывности $\Phi_k(\mathbf{r})$, по \mathbf{r} на поверхности сферы радиуса R_c .

Разложим $\Psi_{kn}(\mathbf{r})$ по ППВ (1.5)

$$\Psi_{kn}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}). \quad (1.7)$$

Разложение в (1.7) только по векторам обратной решетки \mathbf{G} вытекает из теоремы Блоха. Задача поиска неизвестных коэффициентов $a_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ приведет к секулярному уравнению для энергий E_{kn} , которое может быть представлено в виде [10, 11]

$$\text{Det} \left| \left[\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 - E \right] \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{APW} \right| = 0. \quad (1.8)$$

$$\begin{aligned} W_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{APW} = & V_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{MT} + \frac{4\pi R_c^2}{\Omega_0} \left\{ - \left[\frac{1}{2} (\mathbf{k} + \mathbf{G})(\mathbf{k} + \mathbf{G}') - E \right] \frac{j_l(|\mathbf{G}-\mathbf{G}'|R_c)}{|\mathbf{G}-\mathbf{G}'|} + \right. \\ & + \frac{1}{2} \sum_l (2l+1) P_l(\cos \theta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|R_c) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}'|R_c) \times \\ & \left. \times \left[\frac{\Phi'_{nl}(R_c, E)}{\Phi_{nl}(R_c, E)} - \frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}| j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|R_c)}{j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|R_c)} \right] \right\}, \quad (1.9) \end{aligned}$$

где V^{MT} — функция, описывающая самосогласованный потенциал кристалла $V(\mathbf{r})$ в области между сферами (так называемый MT -уровень [10]), $j_l(x)$ — сферическая функция Бесселя, $\theta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ — угол между векторами $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ и $\mathbf{k} + \mathbf{G}'$, P_l — полином Лежандра, $\Phi'_{nl}(\mathbf{r})$ — производная $\Phi_{nl}(\mathbf{r})$, W^{APW} — имеет смысл эффективного потенциала взаимодействия электрона проводимости с решеткой металла (псевдопотенциала). Как видно из (1.9), он явно зависит от энергии рассматриваемого состояния E . Явная зависимость псевдопотенциалов кристалла от энергий рассматриваемых состояний, как это мы увидим еще не раз в дальнейшем, является следствием переполненности системы базисных функций Φ_k (1.5). Действительно, (см. (1.5)) при конструировании ППВ к плоским волнам, которые образуют полную систему, добавляются решения самосогласованной атомной задачи $\Psi_{nl}(\mathbf{r})$. Поэтому базис ППВ является переполненным. Проблема переполненности базиса ППВ исследовалась в работе [12]. Вследствие переполненности базиса ППВ функции $\Phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ в (1.7) линейно зависимы. Это приводит к тому, что коэффициенты $a_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ в (1.7) и корни уравнения (1.8) зависят от порядка

секулярного уравнения, т. е. числа ППВ, взятых в разложении (1.7) [12]. Дополнительные осложнения возникают из-за явной зависимости матричных элементов $W_{GG'}^{APW}$ (1.9) от рассматриваемых энергий. В итоге расчет зонной структуры твердых тел методом ППВ представляет собой сложную в вычислительном плане задачу, для решения которой требуются мощные, быстродействующие ЭВМ. В каждом конкретном случае нужно решать трудоемкую проблему сходимости разложения (1.7).

Структура W^{APW} (1.9) не является столь прозрачной с физической точки зрения, как структура псевдопотенциалов, полученных методом ОПВ.

Метод ортогонализированных плоских волн. Предположим, что нам известны решения задачи (1.1), отвечающие связанным состояниям. Обозначим их так:

$$|\alpha\rangle \equiv \Psi_{nl}^{cr}(\mathbf{r}-\mathbf{R}), \quad \alpha = n, l, R. \quad (1.10)$$

Можно сконструировать базисные функции, которые автоматически (в силу построения) удовлетворяют требованию (1.3), т. е. являются ортогональными $\Psi_{nl}^{cr}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$. Такие функции получили название ортогонализированных плоских волн (ОПВ) [8—10]. Отдельную ОПВ можно представить в виде [8]

$$|OPW_{\mathbf{k}}\rangle = (1 - \mathcal{P})|\mathbf{k}\rangle, \quad (1.11)$$

где $|\mathbf{k}\rangle = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})/\Omega^{1/2}$ — нормированная на объем системы Ω плоская волна, $\mathcal{P} = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha|$ — оператор, проектирующий любую функцию на подпространство волновых функций связанных состояний. Базис ОПВ состоит из прямой суммы двух взаимно ортогональных подпространств

$$\{\alpha\} \oplus \{OPW\}. \quad (1.12)$$

Свойства базиса ОПВ детально проанализированы в [13].

Разложим неизвестные волновые функции электронов проводимости в ряд по ОПВ (ср. с (1.7))

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})(1 - \mathcal{P})|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle. \quad (1.13)$$

Подставив разложение (1.13) в (1.1), уравнение Шредингера можно преобразовать к виду [8]:

$$(T + W_{\mathbf{k}})\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.14)$$

где $W_{\mathbf{k}}$ — псевдопотенциал, определяемый равенством

$$W_{\mathbf{k}} = V(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha} (E_{\mathbf{k}} - E_{\alpha}) |\alpha\rangle \langle \alpha|. \quad (1.15)$$

Символ \sum_{α} включает суммирование по квантовым числам n, l, m и координатам узлов R :

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle \quad (1.16)$$

есть псевдоволновая функция, E_{α} — собственные значения энергии электронов, находящихся в связанных состояниях. ПП (1.15) обладает тем замечательным свойством, что его матричные элементы

$$\frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | W | \mathbf{k} \rangle}{\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2} \ll 1 \quad (1.17)$$

намного меньше собственных значений оператора кинетической энергии, так что при решении (1.14) можно с успехом пользоваться теорией возмущений по $W_{\mathbf{k}}$ [8,9].

Однако в методе аналитических псевдопотенциалов, базирующемся на формализме ОПВ, имеется ряд серьезных затруднений. Прежде всего, в методе ОПВ псевдопотенциал $W_{\mathbf{k}}$ определяется неоднозначно. Если в уравнение (1.14) подставить псевдопотенциал более общего вида:

$$W = V(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha} f(E, \alpha) |\alpha\rangle \langle \alpha|, \quad (1.18)$$

где $f(E; \alpha)$ — произвольная функция энергии и индекса α , то собственные значения уравнения типа (1.14) с W (1.18) совпадут с собственными значениями $E_{\mathbf{k}}$ уравнения (1.14) с $W_{\mathbf{k}}$ (1.15) [8,14]. Такая неоднозначность $W_{\mathbf{k}}$ в методе ОПВ является следствием переполненности базиса ОПВ (1.12). К этому выводу легко прийти с помощью весьма простых соображений [10]. Совокупность плоских волн уже составляет полную ортонормированную систему, так что добавление волновых функций связанных состояний при конструировании $|OPW_{\mathbf{k}}\rangle$ (см. (1.11)) означает появление соответствующего числа (равного числу связанных состояний) линейных соотношений связи между ортогонализированными плоскими волнами. Поэтому функции $|OPW_{\mathbf{k}}\rangle$ не являются линейно независимыми и можно доказать для каждого связанного состояния α следующие два тождества:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}} |OPW_{\mathbf{k}}\rangle \langle \mathbf{k} | \alpha \rangle &= \sum_{\mathbf{k}} (1 - \mathcal{P}) |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k} | \alpha \rangle = \\ &= (1 - \mathcal{P}) |\alpha\rangle \equiv 0, \quad \forall \alpha; \end{aligned} \quad (1.19)$$

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{G}} |OPW_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}\rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \alpha \rangle &= \\ &= (1 - \mathcal{P}) |\alpha\rangle \equiv 0, \quad \forall \alpha, \mathbf{k}. \end{aligned} \quad (1.20)$$

При выводе (1.19), (1.20) учтены полнота базиса плоских волн $\sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| = 1$, ортонормированность $|\alpha\rangle$ -состояний ($\langle \alpha | \alpha' \rangle = \delta_{\alpha\alpha'}$) и, что

$$\sum_{\mathbf{G}} |\mathbf{G}\rangle \langle \mathbf{G}| = \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}').$$

Тождество (1.20) означает, что система функций $|OPW_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}\rangle$ для каждого заданного значения \mathbf{k} линейно зависима. Следовательно, коэффициенты в разложении (1.13) не определяются однозначно. Проблема линейной зависимости базисных функций разложения (1.13) исследовалась в работе [15], авторы которой пришли к выводу, что анализ переполненности базиса ОПВ должен проводиться в отдельности для каждого конкретного случая. Иными словами, общего рецепта решения этой проблемы нет.

Вторым, хотя и менее существенным, недостатком базиса ОПВ (1.12) является неортогональность разных $OPW_{\mathbf{k}}$:

$$\langle OPW_{\mathbf{k}} | OPW_{\mathbf{k}'} \rangle \neq \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (1.21)$$

Эти недостатки базиса ОПВ приводят к серьезным затруднениям при зонных расчетах твердых тел [13, 15, 16]. В качестве подтверждения сказанному приведем результаты работы [16], в которой исследовалось влияние погрешности определения основных собственных значений E_{α} на расчеты энергетического спектра зоны проводимости. Авторы [16] показали, что погрешности расчетов электронного спектра зоны проводимости и основных состояний связаны между собой таким соотношением

$$\Delta E_{\mathbf{k}} \ll |\varepsilon_{\alpha}| \frac{1-\Delta_{\mathbf{k}}}{\Delta_{\mathbf{k}}}, \quad (1.22)$$

где ε_{α} — ошибка определения E_{α} , $\Delta_{\mathbf{k}} = \text{Det} | \langle OPW_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} | OPW_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'} \rangle |$ — определитель матрицы неортогональности. Вследствие линейной зависимости разных $OPW_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ определитель $\Delta_{\mathbf{k}}$ с ростом порядка стремится к нулю (см. табл. 1) заимствованную из [16]. Отсюда видно, что для состояний \mathbf{k} типа Γ_1 с ростом числа базисных функций разложения N определитель $\Delta_{\mathbf{k}}$ стремится очень быстро к нулю, что приводит (см. (1.22)) к значительным ошибкам определения $E_{\mathbf{k}}$.

Несмотря на указанные недостатки, базис ОПВ удобен для поиска волновых функций электронов проводимости $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, поскольку сами базисные функции (1.11) весьма похожи на искомые

Таблица 1. Зависимость определителя неортогональности $\Delta_{\mathbf{k}}$ от числа базисных функций

N	Δ_{Γ_1}	Δ_{Γ_2}
27	0,925	0,966
113	0,642	0,497
459	$0,858 \cdot 10^{-1}$	$0,966 \cdot 10^{-1}$
941	$0,137 \cdot 10^{-1}$	$0,142 \cdot 10^{-1}$
1989	$0,186 \cdot 10^{-3}$	$0,227 \cdot 10^{-2}$

$\Psi_k(\mathbf{r})$, и можно ожидать, что ряды (1.13) будут быстро сходящимися. Кроме того, класс псевдопотенциалов W_k (1.15) имеет очень прозрачную с физической точки зрения структуру. Из формулы (1.15) легко показать, что W_k намного слабее, чем $V(\mathbf{r})$, поскольку второе слагаемое компенсирует первое ($E_\alpha < 0$) [8, 14]. Вследствие этого метод ОПВ получил широкое распространение.

Целесообразно попытаться улучшить метод ОПВ: построить такой базис функций, который, сохраняя лучшие стороны базиса OPW , был бы лишен присущих ему недостатков. Эта идея легла в основу работы [17], в которой для исследования электронных состояний в твердых телах был предложен базис полностью ортогонализированных плоских волн² (ПОПВ).

Базис полностью ортогонализированных плоских волн. В металле имеются связанные состояния и состояния зоны проводимости. Поведение соответствующих им волновых функций радикально отличается на больших расстояниях от ядра

$$\Psi_{nl}^{cr}(\mathbf{r}) \sim e^{-r/r_{nl}} \text{ при } |r| \gg r_c, \Psi_k(\mathbf{r}) \sim e^{ikr} \text{ при } |r| \gg r_c, \quad (1.23)$$

r_{nl} — эффективный радиус оболочки, характеризуемой квантовыми числами n, l . Следовательно, и базисные функции, которые используются при поиске $\Psi_{nl}^{cr}(\mathbf{r})$, $\Psi_k(\mathbf{r})$ должны различаться. Интуитивно можно предположить, что решения задачи Хартри — Фока для свободного атома или иона $\Psi_{nl}^{HF}(\mathbf{r})$, весьма похожи на $\Psi_{nl}^{cr}(\mathbf{r})$. В непериодических металлах $\Psi_{nl}^{HF}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ сильно локализованы, т. е. $\Psi_{nl}^{HF}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$, центрированные на разных узлах кристаллической решетки \mathbf{R} , практически не перекрываются

$$\int \Psi_{nl}^{*HF}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \Psi_{n'l'}^{HF}(\mathbf{r}-\mathbf{R}') d\mathbf{r} = \delta(\mathbf{R}-\mathbf{R}') \delta_{nl,n'l'}. \quad (1.24)$$

Следовательно, набор состояний $|\alpha\rangle \equiv \Psi_{nl}^{HF}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ образует ортонормированное подпространство $\{\alpha\}$, пригодное для описания связанных состояний в металле $\Psi_{nl}^{cr}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$. Попытаемся построить подпространство базисных функций, которые ортогональны между собой и ортогональны к векторам подпространства $\{\alpha\}$. Такие базисные функции предложены в [17] и названы полностью ортогонализированными плоскими волнами (ПОПВ) — (COPW). Отдельная $|COPW_k\rangle$ имеет вид [17]

$$|COPW_k\rangle = |k\rangle - \sum_{\alpha} C_{\alpha k} (|\alpha\rangle - |k_{\alpha}\rangle), \quad k \neq k_{\alpha}. \quad (1.25)$$

Здесь $|k_{\alpha}\rangle = \exp(ik_{\alpha}r) / \sqrt{\Omega}$ — плоские волны, число которых равно числу связанных состояний: каждому $|\alpha\rangle$ ставится в соответствие определенная волна $|k_{\alpha}\rangle$ $C_{\alpha k}$ — неизвестные коэффициенты, которые необходимо найти. Из (1.25) нетрудно видеть, что каждая $|COPW_k\rangle$

² Можно привести ряд работ, посвященных модификации метода ОПВ. Например, в [18] предложен метод, представляющий собой комбинацию методов ОПВ и ППВ, в котором, однако, принципиальные трудности, свойственные обоим методам, не преодолены.

удовлетворяет условию (1.4), иными словами, асимптотическое поведение $|COPW_k\rangle$ напоминает поведение истинных функций электронов проводимости, так что можно надеяться, что подпространство $\{COPW\}$ адекватно опишет несвязанные состояния в металле. Функции $COPW$ должны быть ортогональны волновым функциям ионных остовов (см. (1.3)). Требование

$$\langle \alpha | COPW_k \rangle \equiv 0, \quad \forall \alpha, k \quad (1.26)$$

приводит к уравнению для определения коэффициентов $C_{\alpha k}$:

$$\sum_{\alpha'} M_{\alpha\alpha'} C_{\alpha'k} = \langle \alpha | k \rangle, \quad (1.27)$$

где
$$M_{\alpha\alpha'} = \delta_{\alpha\alpha'} - \langle \alpha | k_{\alpha'} \rangle. \quad (1.28)$$

Используя (1.27), (1.28), легко проверить, что система функций $COPW_k$ ортогональна

$$\begin{aligned} \langle COPW_k | COPW_{k'} \rangle &= \delta_{kk'} - \sum_{\alpha} \langle k' | \alpha \rangle C_{\alpha k} - \\ &- \sum_{\alpha'} C_{\alpha'k'}^* \langle \alpha' | k \rangle + \sum_{\alpha\alpha'} C_{\alpha'k}^* M_{\alpha'\alpha} C_{\alpha k} + \sum_{\alpha\alpha'} C_{\alpha'k'}^* M_{\alpha\alpha'}^* C_{\alpha k} = \delta_{kk'}. \end{aligned} \quad (1.29)$$

Здесь символ * означает эрмитово сопряжение.

Таким образом, базис ПОПВ представляет собой прямую сумму двух взаимно ортогональных, ортонормированных (см. (1.24), (1.29)) подпространств

$$\{ \alpha \} \oplus \{ COPW \}. \quad (1.30)$$

Базис ПОПВ (1.30) является полным [17]

$$\sum_k |COPW_k\rangle \langle COPW_k| + \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha| = 1. \quad (1.31)$$

Штрих возле знака суммы в первом слагаемом (1.31) означает, что суммирование ведется по всем k , не равным k_{α} . Исключив из полного базиса плоских волн при конструировании функций $COPW_k$ определенное число плоских волн $|k_{\alpha}\rangle$, равное числу состояний подпространства $\{\alpha\}$, автор [17] построил полный и ортонормированный базис (1.30), пригодный для решения задачи на собственные значения (1.1). Тем самым успешно устранена одна из главных трудностей методов ОПВ, ППВ, связанная с переполненностью используемых базисов.

В работе [17] не приводится методика выбора $|k_{\alpha}\rangle$. Автор [17] ограничивается замечанием, что в качестве $|k_{\alpha}\rangle$ целесообразно выбирать плоские волны, «наиболее похожие» на соответствующие функции связанных состояний $|\alpha\rangle$. Легко убедиться, что такая процедура выбора функций $|k_{\alpha}\rangle$ не состоятельна. Действительно, для описания осциллирующих в области ионных остовов функций

связанных состояний необходимо очень большое число плоских волн (см. например [9]), так что в принципе нельзя найти такую единственную плоскую волну $|\mathbf{k}_\alpha\rangle$, которая бы удовлетворительно «имитировала» функцию $|\alpha\rangle$. Это обстоятельство является очень важным: именно вследствие его матрица (M) (1.28) не вырождена. Модификация базиса ОПВ, близкая по идее к работе [17], осуществлена в [19, 20]. Авторы [19] трансформировали OPW функции (1.11) следующим образом (ср. с (1.25)):

$$|TOPW_{\mathbf{k}}\rangle = |OPW_{\mathbf{k}}\rangle + \frac{a_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{q} \in \{\mathbf{Q}\}} |OPW_{\mathbf{q}}\rangle \langle OPW_{\mathbf{q}} | \mathbf{k} \rangle. \quad (1.32)$$

Здесь $a_{\mathbf{k}}$ — коэффициенты, которые определяются из условия взаимной ортогональности разных $|TOPW_{\mathbf{k}}\rangle$, Ω — объем системы. Суммирование во втором слагаемом (1.32) ведется по области волнового вектора $\{\mathbf{Q}\}$, не имеющей общих элементов с областью значений \mathbf{k} . При этом множество $\{\mathbf{Q}\}$ в (1.32) одно и то же для всех $|TOPW_{\mathbf{k}}\rangle$, где $\mathbf{k} \notin \{\mathbf{Q}\}$.

Требование ортогональности функций (1.32)

$$\langle TOPW_{\mathbf{k}} | TOPW_{\mathbf{k}'} \rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$$

приводит к сложному нелинейному уравнению для коэффициентов $a_{\mathbf{k}}$, которое не может быть решено в общем виде, если распределение центров локализованных функций (ионных остовов) произвольно. В [20] это уравнение решалось для случая, когда ионные остовы образуют идеальную кристаллическую решетку. Найдены два набора решений для коэффициентов $a_{\mathbf{k}}$ и показано, что оптимальным является следующий выбор области $\{\mathbf{Q}\}$ в (1.32): множество $\{\mathbf{Q}\}$ представляет собой сумму непересекающихся подмножеств $\{\mathbf{G}_m + \mathbf{q}\}$, где вектор \mathbf{q} принимает N значений, а множество $\{\mathbf{G}_m\}$ содержит столько векторов обратной решетки \mathbf{G}_m , сколько имеется в ионном остове локализованных функций разной симметрии [20]. Другими словами, область $\{\mathbf{Q}\}$ представляет собой совокупность непересекающихся зон Бриллюэна, «центрированных» на узлах обратной решетки \mathbf{G}_m . Вопрос о том, какие векторы обратной решетки следует выбрать в качестве \mathbf{G}_m , обсуждался в [21].

Авторам [19, 20] удалось устранить трудность построения функций $|SOPW\rangle$ (1.25), связанную с необходимостью задания однозначного соответствия между локализованными функциями $|\alpha\rangle$ и плоскими волнами $|\mathbf{k}_\alpha\rangle$: $|\alpha\rangle \leftrightarrow |\mathbf{k}_\alpha\rangle$. Конструкция $|TOPW_{\mathbf{k}}\rangle$ (см. (1.32)) предполагает лишь интегральное соответствие между множествами $\{\alpha\} \leftrightarrow \{\mathbf{Q}\}$.

Из этого краткого обзора видно, что задача поиска оптимального базиса, на котором ищутся волновые функции валентных электронов, интересовала и продолжает интересоваться специалистов в области квантовой теории твердого тела. Об этом свидетельствует также большое число предложенных различных модификаций методов ППВ, ОПВ, касающихся как вычислительной схемы, так и идейных

предпосылок. (Более подробно см. специальную литературу, например [11].)

Необходимо подчеркнуть, что успешное решение задачи построения базисных функций представляет далеко не академический интерес. Известно, что результаты точных квантово-механических расчетов должны быть инвариантными относительно базиса представления одночастичных состояний. Однако имеется лишь очень ограниченное число точно решаемых задач типа (1.1). В подавляющем большинстве случаев приходится пользоваться приближенными методами и тогда становится актуальной проблема поиска некоторого «оптимального базиса», позволяющего решать задачу (1.1) наиболее эффективным путем, например, в виде быстро сходящихся рядов теории возмущений и т. п. Как показано, этого можно достичь, если сами орты базиса адекватно описывают поведение одночастичных состояний исследуемой системы (в нашем случае — металла). Базис ПОПВ (1.30), по-видимому, принадлежит к числу таких оптимальных базисов.

§ 2. О классе операторов, устанавливающих взаимно однозначное соответствие между базисами плоских волн и полностью ортогонализированных плоских волн

Используем базис ПОПВ (1.30) при решении уравнения Шредингера (1.1), записанного в приближении самосогласованного поля. Сформулируем исходные положения задачи.

Рассмотрим реальный металл с идеальной периодической решеткой. В узлах кристаллической решетки \mathbf{R} расположены ионные остовы, состоящие из ядра заряда A и $A - z$ связанных электронов, находящихся на заполненных электронных оболочках, z — валентность иона: $z=1$ для щелочных металлов, $z=2$ для щелочноземельных, $z=3$ для алюминия, индия и т. д. Волновые функции ионного остова (*core*) полагаются известными и равными соответствующим хартри-фоковским функциям свободного иона Ψ_{nl}^i или атома Ψ_{nl}^a [22], т. е.

$$\Psi_{nl}^{cr}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = \Psi_{nl}^{HF}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \equiv \Psi_{\alpha}^i. \quad (1.33)$$

Собственные значения E_{nl}^{cr} связанных электронных состояний в кристалле в силу (1.33) равны

$$E_{\alpha}^{cr} = \langle \Psi_{\alpha}^i | H^i + \delta V | \Psi_{\alpha}^i \rangle = E_{\alpha}^i + \langle \Psi_{\alpha}^i | \delta V | \Psi_{\alpha}^i \rangle, \quad (1.34)$$

где H^i , E_{α}^i — соответственно, гамильтониан и собственные значения состояний остова свободного иона, $\delta V(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) - \mathcal{V}^i(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ — разность между потенциалом кристалла и потенциалом свободного иона, находящегося в узле \mathbf{R} . В силу трансляционной симметрии

$$\delta V(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = \delta V(\mathbf{r}-\mathbf{R}'),$$

так что E_{α}^{cr} (1.34) не зависят от координат узлов, а только от квантовых чисел n, l . Волновые функции электронов заполненных оболочек ионных остовов сильно локализованы, так что выполняется (1.24). Соотношения (1.33), (1.24) составляют основу так называемого приближения компактных внутренних оболочек (приближение «small core»). Ясно, что это приближение применимо далеко не ко всем исследуемым металлам. В дальнейшем будет выведен количественный критерий применимости аппроксимации «small core» к связанным состояниям ионов металла [23].

В данной главе ограничимся рассмотрением так называемых простых металлов, для связанных состояний ионных остовов которых применимость приближения «small core» не вызывает сомнений [8, 23].

В простом металле также имеется Nz электронов проводимости (N — число атомов). Состояния электронов проводимости характеризуем квантовым числом k . Волновые функции электронов проводимости и отвечающие им собственные значения энергии неизвестны. Их можно найти, решив уравнение (1.1).

Итак, приближения самосогласованного поля и компактных внутренних оболочек (1.1), (1.33) являются двумя основными аппроксимациями, используемыми в дальнейшем.

Ищем $\Psi_k(r)$ на базисе ПОПВ. Функции $\Psi_k(r)$ и Ψ_{nl}^{cr} как волновые функции одного и того же гамильтониана кристалла должны быть взаимно ортогональны (см. (1.3)). В силу (1.3) и приближения компактных оболочек разложение Ψ_k на базисе ПОПВ имеет вид

$$\Psi_k(r) = \sum_G a_G(k) |COPW_{k+G}\rangle, \quad (1.35)$$

где $a_G(k)$ — коэффициенты разложения.

В [24] показано, что уравнение (1.1) очень естественно преобразуется с учетом (1.35) к «псевдоволновому виду» (1.14), если установить с помощью некоторого линейного оператора L взаимно однозначное соответствие между базисами плоских волн и ПОПВ. Разобьем базис плоских волн на два непересекающихся подмножества

$$\{PW\} = \{k\} \oplus \{k_{\alpha}\}, \quad (1.36)$$

где подмножество $\{k_{\alpha}\}$ содержит столько плоских волн, сколько имеется в кристалле связанных состояний, т. е. $N(A-z)$.

Представим функцию $|COPW_k\rangle$ (1.25) как результат действия линейного оператора L на плоскую волну [24].

$$|COPW_k\rangle = L|k\rangle, \quad k \in \{k\}. \quad (1.37)$$

Тогда (1.35) можно переписать в виде

$$\Psi_k(r) = L \sum_G a_G(k) |k+G\rangle = L\varphi_k(r). \quad (1.38)$$

Подставим разложение (1.35), (1.38) в (1.1). Поиск неизвестных

коэффициентов разложения $a_G(\mathbf{k})$ сводится к решению секулярного уравнения

$$\text{Det} | H_{g_i g_j} - E \delta_{ij} | = 0, \quad i, j = 1, \dots, N, \quad g_i = \mathbf{k} + \mathbf{G}_i, \quad (1.39)$$

где

$$H_{g_i g_j} = \langle \text{COPW}_{g_i} | H | \text{COPW}_{g_j} \rangle = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | L^+ H L | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle, \quad (1.40)$$

L^+ — оператор, эрмитово сопряженный L . Если переписать выражение $L^+ H L$ в виде

$$L^+ H L = T + W, \quad (1.41)$$

то оператор W будет иметь смысл псевдопотенциала, а $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — псевдоволновой функции [25].

В том случае, когда существует оператор L^{-1} , обратный L , между векторами подпространств истинных волновых функций $\{\Psi_{\mathbf{k}}\}$ и псевдоволновых функций $\{\varphi_{\mathbf{k}}\}$ имеет место взаимно однозначное соответствие

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = L \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = L^{-1} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1.42)$$

Исходя из вида COPW (1.25), сформулируем ряд требований к оператору L :

1. оператор линейный и задан на базисе плоских волн;
2. оператор L , действуя на множество плоских волн (1.36), преобразует его следующим образом:

$$\{PW\} \xrightarrow{L} \{\text{COPW}\}, \quad \{\mathbf{k}_\alpha\}.$$

3. существует оператор L^{-1} , обратный L . Из линейной алгебры известно (см. [26]), что пп. 1—3 удовлетворяет оператор

$$L = \hat{1} - S + SQ, \quad (1.43)$$

где $\hat{1}$ — тождественный оператор, явные выражения для S и Q нетрудно установить из (1.25)

$$S = \sum_{\alpha=n, l, R} (|\alpha\rangle - |\mathbf{k}_\alpha\rangle) \langle C_\alpha |, \quad Q = \sum_{\alpha} |\mathbf{k}_\alpha\rangle \langle \mathbf{k}_\alpha |, \quad (1.44)$$

$$\langle C_\alpha | = \sum_{\alpha'} M_{\alpha\alpha'}^{-1} \langle \alpha' |, \quad \langle C_\alpha | \mathbf{k} \rangle = C_{\alpha\mathbf{k}}. \quad (1.45)$$

(M^{-1}) матрица, обратная (M) (1.28). Матрица (M^{-1}) существует, поскольку (M) не вырождена [24]. Можно убедиться, что операторы S и Q (1.44) являются проектирующими операторами (проекторами), поскольку $S^2 = S$, $Q^2 = Q$ [24], причем S — косоугольный (не эрмитов) проектор ($S^+ \neq S$), а Q — ортопроектор ($Q^+ = Q$); S^+ и Q^+ — операторы, сопряженные S и Q . Остановимся более подробно на свойствах оператора L .

Оператор L задан в пространстве плоских волн и под его дейст-

вию подпространство $\{k\}$ преобразуется в систему функций $COPW$, а подпространство $\{k_\alpha\}$ остается инвариантным, т. е.

$$L |k\rangle = \begin{cases} |k_\alpha\rangle, & \text{если } |k\rangle \in \{k_\alpha\}, \\ |COPW_k\rangle, & \text{если } |k\rangle \in \{k\}. \end{cases} \quad (1.46)$$

Оператор L линейный, поскольку

$$L(\beta |k\rangle + \gamma |k'\rangle) = \beta L |k\rangle + \gamma L |k'\rangle$$

для любых $|k\rangle, |k'\rangle \in \{k\}$ и любых комплексных чисел β, γ [27].

Оператор L — ограниченный, так как его норма $\|L\| < \infty$. Действительно, согласно определению

$$\|L\| = \sup \|L |k\rangle\| \geq 1 < \infty. \quad (1.47)$$

При выводе неравенства (1.47) учтено, что плоские волны и $|COPW_k\rangle$ являются нормированными функциями.

Ограниченный линейный оператор непрерывен [27], так что

$$\lim_{k \rightarrow k_0} L |k\rangle = L |k_0\rangle.$$

Для линейного ограниченного оператора L , заданного всюду в пространстве плоских волн, существует сопряженный оператор L^+ [27]

$$L^+ = \hat{1} - S^+ + QS^+. \quad (1.48)$$

Докажем, что существует оператор L^{-1} , обратный L .

Утверждение. Обратный оператор L^{-1} определен только в том случае, если отображение L взаимно однозначно, т. е. из условия $L |k\rangle = L |k'\rangle$ вытекает, $|k\rangle = |k'\rangle$ или, другими словами, если равенство $L |k\rangle = 0$ выполняется только тогда, когда $|k\rangle = 0$ [27].

Доказательство. Предположим, что $L |k\rangle = L |k'\rangle$. Тогда имеет место тождество

$$0 = (\langle k' | L^+ - \langle k | L^+) (L |k\rangle - L |k'\rangle) = \langle k' | L^+ L |k\rangle - \langle k' | L^+ L |k'\rangle - \langle k | L^+ L |k\rangle + \langle k | L^+ L |k'\rangle. \quad (1.49)$$

Если состояния $|k\rangle$ и $|k'\rangle$ принадлежат одному и тому же подпространству плоских волн $\{k\}$ или $\{k_\alpha\}$, то тождество (1.49) принимает вид

$$0 = \delta_{k'k} - 1 - 1 + \delta_{kk'}$$

и выполняется только в случае $k = k'$. Состояния $|k\rangle$ и $|k'\rangle$ не могут принадлежать разным подпространствам, поскольку в этом случае согласно (1.46) $L |k\rangle \neq L |k'\rangle$. Следовательно, из предположения $L |k\rangle = L |k'\rangle$ вытекает, что $|k\rangle = |k'\rangle$. Тем самым доказывается существование обратного оператора L^{-1} , который имеет вид [26]

$$L^{-1} = (1 - C)^{-1} (1 - Q + QS) = 1 + S (1 - Q) (1 - C)^{-1}, \quad (1.50)$$

где

$$C = (S - Q)^2 = S + Q - SQ - QS. \quad (1.51)$$

Учитывая (1.51), можно непосредственно убедиться, что оператор C коммутирует с операторами S, Q :

$$[S, C] = 0, \quad [Q, C] = 0, \quad (1.52)$$

и его спектральный радиус $\text{spr } C < 1$, так что при поиске обратного оператора $(1 - C)^{-1}$ (см. (1.50)) можно пользоваться операторным тождеством $(1 - C)^{-1} = 1 + C(1 - C)^{-1}$ и представить $(1 - C)^{-1}$ в виде ряда

$$(1 - C)^{-1} = 1 + C + C^2 + \dots + C^n(1 - C)^{-1}. \quad (1.53)$$

Из (1.48), (1.50) видно, что $L^+ \neq L^{-1}$, следовательно, L (1.43) не является унитарным оператором. Класс неунитарных, однако изоморфных преобразований L , обладающих структурой (ср. с (1.43))

$$L = 1 - \hat{A} + AB \quad (1.54)$$

(A, B — некоторые в общем случае неэрмитовы проекционные операторы), исследован и впервые применен к решению физических задач на собственные значения авторами работ [28, 29]. В [28] подробно обсуждаются проектирующие свойства класса операторов (1.54). В [29] разработана мультикомпонентная форма преобразования (1.54), когда проекционные операторы A и B представляют собой прямую сумму

$$A = \bigoplus_{\xi=1}^r A_{\xi}, \quad B = \bigoplus_{\xi=1}^r B_{\xi} \quad (1.55)$$

проекторов A_{ξ}, B_{ξ} на подпространство решений \mathcal{H}_{ξ} одноэлектронного оператора H , описывающих состояния « ξ -симметрии»:

$$\mathcal{H}_{\xi} = \bigoplus_{\xi=1}^r \mathcal{H}_{\xi}.$$

Для меди, например $\xi = 4s, 3d$, т. е. $r = 2$ [29]. Ясно, что тогда \hat{A} в (1.54) представляет собой единичную матрицу размерности r .

Как уже отмечалось, оператор L (1.43) не является унитарным. Важный результат достигнут в работе [30], авторы которой, исходя из [24, 21], нашли унитарное преобразование (ср. (1.43)) следующего вида:

$$\mathcal{L} = (1 - S)(1 - Q) + \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle k_{\alpha}|. \quad (1.56)$$

Используя определения операторов S, Q (1.44), (1.45), легко убедиться, что \mathcal{L} (1.56), действуя на пространство плоских волн (1.36), преобразует подпространство $\{k_{\alpha}\}$ в остовные состояния $\{\alpha\}$, а подпространство $\{k\}$ — в $|COPW\rangle$ -функции (1.25).

$$\mathcal{L} |k\rangle = \begin{cases} |\alpha\rangle, & \text{если } k \in \{k_{\alpha}\}, \\ |COPW_k\rangle, & \text{если } k \in \{k\}. \end{cases} \quad (1.57)$$

Другими словами, оператор \mathcal{L} (1.56) переводит базис плоских волн в базис ПОПВ (1.30). Прямым вычислением можно показать, что $\mathcal{L}\mathcal{L}^+ = \mathcal{L}^+\mathcal{L} = 1$. Действительно,

$$\begin{aligned} \mathcal{L}\mathcal{L}^+ &= [(1-S)(1-Q) + \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle k_{\alpha}|] [(1-Q)(1-S^+) + \\ &+ \sum_{\alpha} |k_{\alpha}\rangle\langle\alpha|] = (1-S)(1-Q)(1-S^+) + \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| = \\ &= (1-S) \left(\sum_{k \in \{k\}} |k\rangle\langle k| \right) (1-S^+) + \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| = \\ &= \sum_{k \in \{k\}} |COPW_k\rangle\langle COPW_k| + \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| = 1. \end{aligned}$$

Таким образом, с помощью оператора \mathcal{L} (1.56) можно установить взаимно однозначное соответствие между полными и ортонормированными базисами плоских волн и ПОПВ.

§ 3. Концепция псевдопотенциалов в методе полностью ортогонализированных плоских волн

Выделим в преобразованном гамильтониане металла L^+HL (см. (1.41), (1.40)) оператор кинетической энергии: $L^+HL = T + W$. С учетом явных выражений для операторов L (1.43) и L^+ (1.48) псевдопотенциал металла в (1.41)

$$W = V - HS - S^+H + S^+HS. \quad (1.58)$$

Оператор W (1.58) задан на плоских волнах подпространства $\{k\}$ (см. (1.37) — (1.41)). Поэтому в формуле (1.58) опущены те члены, в которых оператор Q (1.44) стоит крайним справа или слева, поскольку они не дадут вклада в матричные элементы W :

$$Q|k\rangle \equiv 0, \quad \text{если } k \in \{k\}.$$

Очень важно подчеркнуть, что псевдопотенциал вида (1.58) будет получен в том случае, если выполнено преобразование подобия

$$\mathcal{L}^{-1}H\mathcal{L} = \mathcal{L}^+H\mathcal{L} = T + W \quad (1.59)$$

с помощью унитарного оператора (1.56).

Приступим к более детальному анализу эрмитова оператора (1.58), который имеет смысл псевдопотенциала металла. Подставив в (1.58) явные выражения операторов S , S^+ (см. (1.44)), получим

$$\begin{aligned} W = V - \sum_{\alpha=n,l,R} [(E_{\alpha}^{cr} - H|k_{\alpha}\rangle)\langle C_{\alpha}| + \text{э. с.}] + \sum_{\alpha,\alpha'} (|C_{\alpha'}\rangle\langle E_{\alpha}^{cr}\delta_{\alpha\alpha'} + \\ + \langle k_{\alpha'}|H|k_{\alpha}\rangle)\langle C_{\alpha}| - \sum_{\alpha,\alpha'} [E_{\alpha}^{cr}|C_{\alpha}\rangle\langle\alpha|k_{\alpha'}\rangle\langle C_{\alpha'}| + \text{э. с.}] \quad (1.60) \end{aligned}$$

При выводе (1.60) учтено, что HS в силу (1.33) имеет вид

$$HS = \sum_{\alpha=n,l,R} (E_{\alpha}^{cr} |\alpha\rangle - H |k_{\alpha}\rangle) \langle C_{\alpha}|.$$

Символ э. с. обозначает эрмитово сопряжение.

Из (1.60) видно, что класс эффективных потенциалов W зависит от того, как мы разобьем базис плоских волн на два подпространства $\{k\}$ и $\{k_{\alpha}\}$ (см. (1.36)).

Для изучения кинетических свойств металлов наиболее важны состояния вблизи поверхности Ферми. При расчете энергетических структур, а также интегральных характеристик металлов (полная энергия связи, фононные спектры, модули упругости и т. д.) важны все состояния, занимаемые электронами проводимости в зонах Бриллюэна вплоть до некоторого граничного уровня (уровня Ферми). Названные свойства металлов можно выразить через матричные элементы W (1.60) [8, 9], заданные на плоских волнах $|k\rangle \in \{k\}$. Поэтому, в качестве $|k_{\alpha}\rangle$ нужно выбрать такие плоские волны, чтобы

$$|k_{\alpha}| > k_F,$$

где k_F — фермиевский волновой вектор. Упростим выражение (1.60): выберем волновые числа k_{α} столь большими, чтобы «коэффициенты ортогональности» $\langle \alpha | k_{\alpha} \rangle$ были намного меньше единицы

$$|\langle \alpha | k_{\alpha} \rangle| = \left| \int \Psi_{n,l,R}^*(r-R) e^{ik_{\alpha} \cdot r} e^{i k_{\alpha} \cdot R} dr \right| \ll 1. \quad (1.61)$$

Тогда матрицу (M) (1.28) можно приближенно заменить единичной и

$$\langle C_{\alpha} | \rightarrow \langle \alpha |, \quad C_{\alpha k} \rightarrow \langle \alpha | k \rangle, \quad (1.62)$$

а (1.60) принимает вид

$$W_{\text{COPW}} = V + \sum_{\alpha=n,l,R} (\langle k_{\alpha} | H | k_{\alpha} \rangle - E_{\alpha}^{cr}) |\alpha\rangle \langle \alpha| + \\ + \sum_{\alpha} [H | k_{\alpha} \rangle \langle \alpha| + \text{э. с.}] + \sum_{\alpha \neq \alpha'} |\alpha\rangle \langle k_{\alpha} | V | k_{\alpha'} \rangle \langle \alpha'|. \quad (1.63)$$

Анализируя (1.63), можно очень наглядно убедиться, что класс операторов (1.58), (1.63) обладает свойствами, типичными для псевдопотенциалов [8, 9]

1. Прежде всего он удовлетворяет теореме о компенсации [8, 9, 14]: поскольку $E_{\alpha}^{cr} < 0$, то второй член в (1.63) положительный и на малых расстояниях от ядер в значительной мере компенсирует потенциал $V(r)$.

2. Функции электронов ионных остовов $|\alpha\rangle$ сильно локализованы, так что «отталкивательные» члены в (1.63) отличны от нуля лишь вблизи ядер и при $r \gg r_c$ $W \rightarrow V(r)$, что является типичным для класса псевдопотенциалов.

Отметим, однако, существенное отличие W (1.60), (1.63) от псевдопотенциалов (1.9), (1.15), полученных методами ППВ, ОПВ: W (1.60) явно не зависит от энергии рассматриваемого состояния

E_k . Явная зависимость от энергии псевдопотенциалов (1.9), (1.15) является следствием переполненности базисов ППВ, ОПВ. Эта искусственная нелокальность уже не присуща псевдопотенциалам, построенным методом ПОПВ [21, 24].

Кроме того, функционально класс W (1.58), в отличие от псевдопотенциалов (1.15), получаемых методом ОПВ, определен однозначно.³

Одним из способов устранения неоднозначности W (1.15) является процедура оптимизации [8]: выбор из класса всевозможных псевдопотенциалов вида (1.18), таких W_{opt} , которым отвечает в (1.14) наиболее гладкая псевдоволновая функция $\varphi_k(r)$. Оптимизированный псевдопотенциал имеет такую структуру (подробный вывод приведен в [8, гл. 8]):

$$W_{opt} |k\rangle = V |k\rangle + \sum_{\alpha=n, l, R} (\langle k | H | k \rangle - E_{\alpha}^{cr}) | \alpha \rangle \langle \alpha | k \rangle + \\ + \sum_{\alpha, \alpha'} (\langle k | H | k \rangle - E_{\alpha}^{cr}) \langle k | \alpha \rangle \langle \alpha | k \rangle \frac{|\alpha'\rangle \langle \alpha' | k \rangle}{1 - \langle k | \mathcal{P} | k \rangle}. \quad (1.64)$$

При сравнении формул (1.63), (1.64) нельзя не заметить сходство оптимизированного W_{opt} с W (1.63), полученного методом ПОПВ. Вследствие наличия членов

$$\langle k | H | k \rangle = \frac{1}{2} k^2 + \langle k | V | k \rangle$$

W_{opt} (1.64) явно зависит от энергии рассматриваемого состояния $|k\rangle$, что приводит к его сильной нелокальности. Матричные элементы W_{opt} являются функцией волнового вектора k и энергии E_k .⁴

$$\langle k | W_{opt} | k \rangle = f(E_k, k).$$

В псевдопотенциале (1.63) фигурирует постоянный для всех рас-

³ Предполагается однозначность выражений (1.58), (1.60) в смысле функционального вида. Численные значения матричных элементов W (1.60), как уже отмечалось, зависят от способа разбивки базиса плоских волн на подпространства $|k\rangle$ и $|k_{\alpha}\rangle$ (см. (1.36), (1.60)).

⁴ Под термином нелокальность псевдопотенциала подразумевается зависимость его матричных элементов $\langle k | W | k+q \rangle$ от состояний $|k\rangle$, $|k+q\rangle$:

$$\langle k | W | k+q \rangle = f(k, |k+q|, q).$$

Матричные элементы W (1.15), (1.64) зависят еще от искомой энергии E_k , что сильно осложняет исследование с их помощью свойств, вычисление которых требует самосогласованных расчетов E_k и суммирования по всем занятым состояниям: электронная структура металла, полная энергия связи и т. п. Поэтому в теории псевдопотенциалов широко используется приближение, получившее название аппроксимации сферы Ферми [8, 9]:

$$\langle k | W | k+q \rangle \rightarrow \langle k_F | W | k_F + q \rangle \quad \text{для } k \leq k_F.$$

смаатриваемых состояний член $\sum_{\alpha} \langle \mathbf{k}_{\alpha} | H | \mathbf{k}_{\alpha} \rangle$, обуславливающий так называемый остовный сдвиг энергий E_{α} [9]. Поэтому матричные элементы $\langle \mathbf{k} | W_{\text{COPW}} | \mathbf{k} \rangle$ зависят только от модуля волнового вектора k , а не от энергии E_k

$$\langle \mathbf{k} | W_{\text{COPW}} | \mathbf{k} \rangle = f(k).$$

Если учесть, что коэффициенты ортогональности $\langle \alpha | \mathbf{k} \rangle$ (см. (1.61)) слабо меняются с изменением волнового вектора \mathbf{k} [8], то нелокальность W (1.63) в сравнении с W_{opt} (1.64) выражена в меньшей мере, что существенно для обоснования квазилокальной аппроксимации (приближения сферы Ферми), используемой в теории простых металлов [9].

Чтобы полностью определить псевдопотенциал (1.63), детализируем термин «большие волновые числа k_{α} », заданные неравенством (1.61). Выражение (1.61) получено в предположении, что

$$\left| \frac{\langle \mathbf{k}_{nl} | nl \rangle}{\langle \mathbf{k} | nl \rangle} \right| \ll 1, \quad 0 \leq k \leq k_F. \quad (1.65)$$

Если в качестве волновых функций электронов внутренних оболочек принять функции слэтеровского типа $|nl\rangle = \Psi_{nl} \sim \exp(-r/r_{nl})$, где параметр, характеризующий эффективный размер nl -оболочки $r_{nl} \ll 0,5$, то можно убедиться, что для простых металлов неравенство (1.65) можно переписать в виде [21]

$$k_{nl} r_{nl} > 5 \div 6 \quad \text{или} \quad \frac{k_{nl}}{k_F} \geq 10 \div 15. \quad (1.66)$$

В теории псевдопотенциалов областью больших волновых чисел считается область $k/k_F > 3 \div 4$, а в расчетах атомных свойств суммирование по векторам обратной решетки ведется до граничного \mathbf{G}^0 , определяемого неравенством [9]

$$\frac{|\mathbf{G}^0|}{k_F} \leq 10 \div 15,$$

так что приведенные здесь оценки являются вполне разумными.

Покажем, как в случае идеального кристалла расчет матричных элементов псевдопотенциалов (1.60) можно вести, не пользуясь приближением больших волновых чисел k_{α} (1.61), (1.66). Перейдем от остовных функций $\Psi_{nlm}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ к их блоховским суммам:

$$|t_{\mathbf{k}}\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \Psi_{nlm}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}, \quad t=n, l, m. \quad (1.67)$$

Подпространство плоских волн $|\mathbf{k}_{\alpha}\rangle$ в (1.36) выберем в следующем виде [31]

$$|\mathbf{k}_{\alpha t}\rangle = |\mathbf{G}_t + \mathbf{k}\rangle, \quad \mathbf{k} \in BZ, \quad t=n, l, m, \quad (1.68)$$

где \mathbf{G}_t — некоторые «выделенные» векторы обратной решетки, число

которых равно числу заполненных состояний n, l, m ионного остова. Для алюминия, например, число разных G_l равно пяти $l=1s, 2s, 2p, (m=0 \pm 1)$. Вектор k в (1.68) пробегает N значений в первой зоне Бриллюэна. Из (1.67), (1.68) видно, что между компонентами подмножеств $\{t_k\}$ и $\{G_l + k\}$ можно установить взаимно однозначное соответствие, которое требуется для конструирования функций $COPW$ (1.25). Действительно, для каждого $k \in BZ$ можно записать

$$|t_k\rangle \leftrightarrow |G_l + k\rangle. \quad (1.69)$$

Тогда, с учетом (1.67) — (1.69) формулы для проекционных операторов S, Q (1.44); (1.45) переписываются таким образом:

$$\begin{aligned} S &= \sum_{l=n, l, m} \sum_{k \in BZ} (|t_k\rangle - |G_l + k\rangle) \langle C_{lk}| \\ Q &= \sum_{l=n, l, m} \sum_{k \in BZ} |G_l + k\rangle \langle G_l + k|; \\ \langle C_{lk}| &= \sum_{l'} \sum_{k' \in BZ} M_{lk, l'k'}^{-1} \langle t_{k'}|. \end{aligned} \quad (1.70)$$

Выражение для псевдопотенциала W (1.60) принимает вид

$$\begin{aligned} W &= V - \sum_{l=n, l, m} \sum_{k \in BZ} [(E_l^{cr} |t_k\rangle - H |G_l + k\rangle) \langle C_{lk}| + \text{э. с.}] + \\ &+ \sum_{lk, l'k'} |C_{l'k'}\rangle (E_l^{cr} \delta_{lk, l'k'} + \langle k' + G_{l'} | H |G_l + k\rangle) \langle C_{lk}| - \\ &- \sum_{l, k, l'} [E_l^{cr} |C_{lk}\rangle \langle t_k | G_{l'} + k\rangle \langle C_{l'k}| + \text{э. с.}]. \end{aligned} \quad (1.71)$$

Матрица (M) (1.28), через которую определяются $\langle C_\alpha |$ (1.45), в представлении блоховских функций имеет квазидиагональную форму. Чтобы доказать это, рассмотрим матричный элемент (M) (1.28)

$$M_{lk, l'k'} = \delta_{lk, l'k'} - \langle t_k | G_{l'} + k'\rangle, \quad (1.72)$$

$$\begin{aligned} \langle t_k | G_{l'} + k'\rangle &= \frac{1}{N} \sum_R e^{-ikR} \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \int \Psi_l^*(r - R) e^{i(G_{l'} + k')r} dr = \\ &= \frac{1}{N} \sum_R e^{i(k' - k)R} \mathfrak{B}_{l, G_{l'} + k'}^* = \\ &= \mathfrak{B}_{l, G_{l'} + k'}^* \delta_{kk'} = \mathfrak{B}_{l, G_{l'} + k}^*, \end{aligned}$$

где

$$\mathfrak{B}_{lk}^* = \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \int \Psi_l^*(r) e^{ikr} dr \quad (1.73)$$

есть фурье-компоненты остовных функций, Ω_0 — атомный объем, \mathfrak{B}_{ik} иногда называют коэффициентами ортогональности [8]. Обратная матрица (M^{-1}) имеет согласно (1.72) отличные от нуля блоки размерности $t \times t$, стоящие на главной диагонали. В итоге обратная матрица (M^{-1}) , а следовательно, и величины $\langle C_{ik} |$ (1.70) могут быть вычислены точно. Расчет самосогласованного потенциала кристалла $V(\mathbf{r})$ и собственных значений энергий ионных остовов E_i^{cr} для простых металлов подробно описан в [8, гл. 8]. Остовные функции $\Psi_i(\mathbf{r}-\mathbf{R})$, фигурирующие в (1.67), можно взять из [32], где они представлены в аналитическом виде. Итак, если разбить пространство плоских волн на подпространства $\{\mathbf{k}\}$ и $\{\mathbf{k}_\alpha\}$, т. е. выбрать в (1.68) векторы \mathbf{G}_i , то дальнейшая схема расчета матричных элементов W (1.71) почти ничем не отличается от таковой для псевдопотенциалов, полученных методом ОПВ [8].

§ 4. Зонная структура непреходных металлов

Расчет зонной структуры простых металлов методом ПОПВ сводится к решению для каждого фиксированного значения волнового вектора \mathbf{k} секулярной задачи (1.39), которая с учетом (1.40), (1.41) принимает вид

$$\text{Det} | (T_{\mathbf{g},\mathbf{g}_j}(\mathbf{k}) - E) \delta_{ij} + W_{\mathbf{g},\mathbf{g}_j}(\mathbf{k}) | = 0, \quad (1.74)$$

где

$$T_{\mathbf{g},\mathbf{g}_j}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} | \mathbf{G}_i + \mathbf{k} |^2 \delta_{ij}, \quad W_{\mathbf{g},\mathbf{g}_j} = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | W | \mathbf{G}_j + \mathbf{k} \rangle. \quad (1.75)$$

Псевдопотенциал W в (1.75) задан формулой (1.71). Недиagonальные матричные элементы W (1.71) по сравнению с кинетической энергией $| \mathbf{G}_i + \mathbf{k} |^2 / 2$ являются величинами первого порядка малости (см. (1.17)). Кроме того, $\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle$ убывают с ростом импульса передачи \mathbf{G} значительно быстрее, чем фурье-компоненты самосогласованного потенциала кристалла [33]. Эти обстоятельства могут быть использованы при свертывании секулярного уравнения (1.74) методом Левдина. Процедура свертки подробно описана в [9, 10, 34]. Изложим основную идею метода. Пусть имеется матрица (X) большой размерности, которую можно записать в блочном виде

$$(X) = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix}. \quad (1.76 \text{ а})$$

Введем единичную матрицу (I) и матрицы (Y) , (Z) .

$$(Y) = \begin{pmatrix} I & 0 \\ -\mathcal{D}^{-1} C & I \end{pmatrix}; \quad (Z) = \begin{pmatrix} \mathcal{D} & 0 \\ 0 & \mathcal{D}^{-1} \end{pmatrix}. \quad (1.76 \text{ б})$$

Можно непосредственным счетом убедиться, что $\text{Det } Y = \text{Det } Z = 1$. Рассмотрим матрицу $(X_1) = (XYZ)$. Поскольку $\text{Det } X = \text{Det } X_1$, то прямым перемножением получаем

$$\text{Det } X = \text{Det } X_1 = \text{Det } (\mathcal{D}) \times \text{Det } (A - B\mathcal{D}^{-1}C). \quad (1.77)$$

Из (1.77) следует, секулярная задача большой размерности может быть сведена к решению задач меньшей размерности. В дальнейшем нас будут интересовать собственные значения и векторы матрицы $(A - B\mathcal{D}^{-1}C)$, т. е.

$$\text{Det } (A - B\mathcal{D}^{-1}C) = 0. \quad (1.78)$$

Точность решения задачи (1.78) зависит от точности вычисления обратной матрицы (\mathcal{D}^{-1}) . Поиск (\mathcal{D}^{-1}) сильно упрощается, если матрицу (\mathcal{D}) представить в виде

$$(\mathcal{D}) = (\mathcal{D}_0) + (\mathcal{D}_1), \quad (1.79)$$

где (\mathcal{D}_0^{-1}) известна, (\mathcal{D}_1) — «возмущение». Тогда уравнение

$$(\mathcal{D}^{-1}) = (\mathcal{D}_0^{-1}) - (\mathcal{D}_0^{-1}\mathcal{D}_1\mathcal{D}_0^{-1}) \quad (1.80)$$

легко решается итерациями

$$\begin{aligned} (\mathcal{D}^{-1})^0 &= (\mathcal{D}_0^{-1}), & (\mathcal{D}^{-1})^{(1)} &= (\mathcal{D}_0^{-1}) - (\mathcal{D}_0^{-1}\mathcal{D}_1\mathcal{D}_0^{-1}), \\ (\mathcal{D}^{-1})^{(2)} &= (\mathcal{D}_0^{-1}) - (\mathcal{D}_0^{-1}\mathcal{D}_1\mathcal{D}_0^{-1}) + \\ &+ (\mathcal{D}_0^{-1}\mathcal{D}_1\mathcal{D}_0^{-1}\mathcal{D}_1\mathcal{D}_0^{-1}). \end{aligned} \quad (1.81)$$

и т. д. Разбиение (1.79) матрицы (\mathcal{D}) оправдано в случае решения (1.74). Выберем \mathcal{D}_0 в виде диагональной матрицы

$$\begin{aligned} (\mathcal{D}_0) &= \left\langle \frac{1}{2} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_i |^2 + \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | W | \mathbf{k} + \mathbf{G}_i \rangle - \right. \\ &\left. - E, 0 \dots 0 \right\rangle \quad i > 1. \end{aligned} \quad (1.82)$$

Тогда матрица

$$(\mathcal{D}_1) = \begin{pmatrix} 0, & W_{\mathbf{g}_i\mathbf{g}_{i+1}}, & W_{\mathbf{g}_i\mathbf{g}_{i+2}} \dots \\ W_{\mathbf{g}_{i+1}\mathbf{g}_i} & 0 & W_{\mathbf{g}_{i+1}\mathbf{g}_{i+2}} \dots \end{pmatrix} \quad (1.83)$$

в силу свойства ее матричных элементов $W_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1}$ (1.17) может рассматриваться по отношению к (\mathcal{D}_0) как возмущение. Если нас интересуют собственные значения (1.74) только в первой зоне Бриллюэна, то (A) в (1.76а), (1.78) следует выбрать таким образом (см. (1.74), (1.75)):

$$(A) = \left(\frac{1}{2} k^2 + \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle - E \right).$$

Ищем E во втором порядке по псевдопотенциалу. Тогда согласно (1.78) свернутое по Левдину уравнение (1.74) принимает вид [9, 25]

$$E_{\mathbf{k}, 1} = \frac{1}{2} k^2 + \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{G}} \frac{\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | W | \mathbf{k} \rangle}{E - \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 - \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | W | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle}, \quad (1.84)$$

где $E_{\mathbf{k}, 1}$ — значение энергии в первой зоне Бриллюэна, суммирование в последнем члене (1.84) идет по отличным от нуля векторам обратной решетки \mathbf{G} . Интегральное уравнение (1.84) легко решается методом итераций. Во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу решение (1.84) следующее:

$$E_{\mathbf{k}, 1}^{(2)} = \frac{1}{2} k^2 + \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{G}} \frac{\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | W | \mathbf{k} \rangle}{\frac{1}{2} k^2 - \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}. \quad (1.85a)$$

Обратим внимание на одно обстоятельство. Если диагональные матричные элементы псевдопотенциала $W_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_1}$ больше недиагональных, то важно их удержание в знаменателе (1.84). Параметром малости в этом случае следует считать только недиагональные элементы $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | W | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle$. Решение уравнения (1.84) записывается тогда таким образом (ср. с (1.85а)):

$$E_{\mathbf{k}, 1}^{(2)} = \frac{1}{2} k^2 + \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{G}} \frac{\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | W | \mathbf{k} \rangle}{\frac{1}{2} k^2 + W_{\mathbf{k}\mathbf{k}} - \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 - W_{\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}}}. \quad (1.856)$$

Поскольку W (1.71) — оператор, то $W_{kk} - W_{k+G, k+G} \neq 0$. Эта разность характеризует зависимость матричных элементов псевдопотенциала от импульса состояния, т. е. нелокальные свойства оператора W .

В [35] показано, что последний член в (1.856) представляет собой результат от суммирования во всех порядках теории возмущений по псевдопотенциалу слагаемых, содержащих два недиагональных матричных элемента W , а остальные диагональные. Таким образом, вопрос о том, что понимать под решениями нулевого приближения: $k^2/2$; $|k+G|^2/2$ или $k^2/2 + \langle k|W|k \rangle$, $|k+G|^2/2 + \langle k+G|W|k+G \rangle$ является весьма важным в случае, если псевдопотенциал нелокален, а его диагональные матричные элементы больше недиагональных.

Чтобы лучше уяснить преимущества изложенного подхода, сравним расчет зонной структуры непреходных металлов методами ПОПВ и ОПВ.

Разложим волновую функцию электрона проводимости по ОПВ базису

$$\Psi_{k,n}(r) = \sum_G a_{G,n}(k) (1 - \mathcal{P}) |k+G\rangle. \quad (1.86)$$

Вследствие переполненности ОПВ базиса, функции $(1 - \mathcal{P}) |G+k\rangle$ в (1.86) не являются линейно независимыми, поскольку для произвольных k и $\alpha = n, l$ (см. (1.20))

$$\sum_G (1 - \mathcal{P}) |k+G\rangle \langle G+k | \alpha \rangle \equiv 0.$$

Поэтому коэффициенты разложения (1.86) в равной степени, как и псевдопотенциал, определяются неоднозначно.

В методе ПОПВ векторы разложения $L |k+G\rangle$ линейно независимы. Кроме того, имеется взаимно однозначное соответствие между истинными волновыми функциями электронов проводимости Ψ_{kn} и псевдволновыми функциями φ_{kn} (см. (1.42)), которые находятся из решения секулярной задачи (1.74). В методе ОПВ такого соответствия нет, так как обратный оператор $(1 - \mathcal{P})^{-1}$ не существует.

Уравнение на собственные значения в методе ОПВ имеет такую структуру [13]:

$$\text{Det} \left| H_{g,g_i}^{OPW} - E (1 - \mathcal{P})_{g,g_i} \right| = 0, \quad (1.87)$$

где

$$H_{g,g_i}^{OPW} = \langle k+G_i | H (1 - \mathcal{P}) | k+G_i \rangle,$$

$$(1 - \mathcal{P})_{g,g_i} = \langle k+G_i | (1 - \mathcal{P}) | k+G_i \rangle.$$

Выражение (1.87) получается, если подставить (1.86) в уравнение (1.1) и искать коэффициенты разложения $a_{G,n}(k)$. Поскольку

$|OPW_k\rangle$ состояния не ортогональны между собой, E в (1.87) умножается на проекционную матрицу $(1 - \mathcal{P})_{ij}$, а не на единичную, как это имеет место в методе ПОПВ (см. (1.39)). Это усложняет поиск собственных значений уравнения (1.87). Вследствие переполненности базиса ОПВ в уравнении (1.87) имеются «лишние» решения, норма которых равна нулю [13]. Возникает проблема выделить истинные решения, что является трудной, а возможно, и не разрешимой задачей [13]. Практическое решение уравнения (1.87) требует ограничения неким конечным порядком m . При этом появляется необходимость трудоемкого анализа сходимости решений для E_{k_n} , причем из-за линейной зависимости различных $|OPW_k\rangle$ нет гарантии, что с ростом порядка уравнения (1.87) желаемая сходимость будет достигнута [15]. Как решить эти проблемы?

В работе [13] обосновано, что вместо (1.87) можно рассмотреть уравнение

$$\text{Det} | H_{g,g'}^{OPW}(\mathbf{k}) - E' \delta_{ij} | = 0, \quad (1.88)$$

которое имеет те же собственные функции, что и (1.87), а собственные значения E'_k отличны от E_k (1.87), причем

$$|E'_k| > |E_k|.$$

Какому из уравнений и когда следует отдать предпочтение? Этот вопрос исследовался в работе [15], авторы которой пришли к выводу, что уравнением (1.88) следует пользоваться тогда, когда явно проявляется линейная зависимость различных OPW_k .

Рассмотрим теперь, как можно вычислить зонную структуру в методе ПОПВ. Прежде всего, базис ПОПВ является полным и ортонормированным, так что при решении (1.39) не возникают «лишние» корни, а собственные значения умножаются на единичную матрицу. В практических расчетах наибольший интерес представляют решения E_{k_1} в первой зоне Бриллюэна. Метод ПОПВ позволяет получить решение для E_{k_1} в аналитическом виде. Во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу оно описывается формулами (1.85). Следует подчеркнуть, что, решая (1.39), мы не обрывали секулярное уравнение, как это обычно делается, а свернули, чего практически нельзя сделать в методе ОПВ с уравнением (1.87). Если вычислить матричные элементы W (1.71) для интересующих нас значений волнового вектора \mathbf{k} , то расчет зонной структуры из первых принципов является вполне реальной задачей. Он несколько усложняется, если рассматривать состояния $|\mathbf{k}\rangle$ вблизи граней зоны Бриллюэна. Тогда секулярная задача (1.78) представляет собой, например для металлов кубической структуры, уравнение третьего или четвертого порядка (в зависимости от симметрии исследуемого состояния):

$$\text{Det} | (T_{ij}(\mathbf{k}) - E) \delta_{ij} + \tilde{W}_{ij}(\mathbf{k}) | = 0, \quad i=1, \dots, m; \quad m=3, 4. \quad (1.89)$$

Перенормированный во втором порядке по W псевдопотенциал име-

$$\begin{aligned} \bar{W}_{ij}(\mathbf{k}) = & \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | \bar{W} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | W | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle + \\ & + \sum_{\mathbf{h} \neq \mathbf{G}_i, \mathbf{G}_j} \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | W | \mathbf{k} + \mathbf{h} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{h} | W | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle}{E - \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{h}|^2}. \end{aligned} \quad (1.90)$$

Суммирование в (1.90) ведется по всем отличным от $\mathbf{G}_{j,j=1,\dots,m}$, и \mathbf{G}_i (см. (1.68)) векторам обратной решетки \mathbf{G} . При конкретном решении (1.89) возникает вопрос, что подставлять вместо E в знаменателях второго слагаемого (1.90): $k^2/2$ или некое усредненное по зоне значение энергии нулевого приближения [36]. Вплоть до настоящего времени ответ на этот вопрос искался эмпирическим путем (см., например [36]), или с помощью интуитивных соображений [37]. Формулировка теории возмущений Бриллюэна — Вигнера на языке непрерывных операторных дробей (НОД) [35] позволяет разрешить затруднения, связанные с зависимостью от искомой энергии перенормированных матричных элементов «свернутой» секулярной задачи типа (1.89). Заинтересованный читатель может обратиться к [35, 38], где изложены основы этого подхода. Здесь ограничимся кратким изложением идеи метода НОД. В рамках формализмов ОПВ или ПОПВ уравнение (1.1) преобразовывается к виду (1.14)

$$(T + W) \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

Традиционным подходом является решение уравнения (1.14) по теории возмущений. В методе НОД ищется не $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, а ее проекция на конечномерное подпространство решений гамильтониана нулевого приближения. В конкретном случае (1.14) — проекция $\varphi_{\mathbf{k}}$ на конечное число плоских волн $|\mathbf{k}\rangle, |\mathbf{k} + \mathbf{G}_1\rangle, \dots, |\mathbf{k} + \mathbf{G}_i\rangle, i=m$. Поиск неизвестных коэффициентов этой проекции $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle$ сводится к решению секулярной задачи типа (1.89), матричные элементы которой имеют структуру непрерывной ветвящейся операторной дроби [35]. В связи с этим возникает проблема поиска обратных операторов. В [35] предложен способ их вычисления и во втором порядке по псевдопотенциалу матричные элементы задачи типа (1.89) имеют вид [35]

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | \bar{W} | \mathbf{k} \rangle = & \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | W | \mathbf{k} \rangle + \\ & + \sum_{\mathbf{h} \notin \{\mathbf{G}_i\}} \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | W | \mathbf{k} + \mathbf{h} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{h} | W | \mathbf{k} \rangle}{\frac{1}{2} k^2 - \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{h}|^2}; \end{aligned}$$

$$\langle \mathbf{k} | \bar{W} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_i \rangle = \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} + \mathbf{G}_i \rangle +$$

$$+ \sum_{h \in \{G_j\}} \frac{\langle k | W | k+h \rangle \langle k+h | W | k+G_i \rangle}{\frac{1}{2} |k+G_i|^2 - \frac{1}{2} |k+h|^2}. \quad (1.91)$$

Из (1.91) видно, что в методе НОД матрица в (1.89) несимметрична, так что вопрос вещественности корней секулярного уравнения (1.89) с диагональными элементами (1.91) требует дополнительных исследований.

Тем не менее подход к решению задачи на собственные значения, основанный на формализме НОД, полезен особенно при расчетах электронной структуры соединений, элементарная ячейка которых содержит много атомов, когда проблема размерности секулярного уравнения является очень острой.

При исследовании структуры энергетических зон твердых тел наибольшее распространение получили методы ППВ и Корринги — Кона — Ростокера (ККР). Очень важным является то обстоятельство, что использование одного и того же кристаллического потенциала $V(\mathbf{r})$ в обоих методах при решении уравнения (1.1) приводит к идентичной зонной структуре [11]. Каждый из методов имеет свои достоинства, они описаны в [10, 11]. Общий недостаток методов ППВ и ККР — большая трудоемкость, необходимость для их реализации мощных ЭВМ.

Матричные элементы секулярных задач, возникающих в методах ППВ, ККР, зависят от энергии (см. (1.8), (1.9)). Поэтому для достижения самосогласования при решении (1.8) приходится вычислять в каждой точке \mathbf{k} большое количество (100—200) определителей высокого порядка, что требует значительных затрат машинного времени. Трудности, связанные с зависимостью матричных элементов от энергии, можно обойти, если разложить базисные функции (1.5) в ряд Тейлора при каком-то фиксированном значении энергии \bar{E} и ограничиться в разложении линейным по энергии членом. Тогда матричные элементы гамильтониана и матрицы неортогональности базисных функций $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ (1.5) становятся функцией фиксированного значения \bar{E} . Далее решается стандартная задача на собственные значения типа (1.8). Выбор энергетических параметров E до некоторой степени произволен, и его часто выбирают из соображений упрощения вычислений [11]. Эта идея в той или иной модификации реализуется в линейных методах, которые в последнее время получили широкое распространение. Линейные методы ППВ, ККР, присоединенных сферических волн и MT -орбиталей подробно изложены в [11]. Следует отметить высокую эффективность линейных методов. При использовании их машинное время сокращается примерно на два порядка по сравнению с традиционными методами ППВ и ККР без существенной потери точности вычислений структуры энергетических зон [11].

Методы ППВ, ККР, их модификации (линейные методы) представляют собой сугубо численные подходы, извлечение из которых других физических результатов помимо структуры энергетических зон и плотности электронных состояний — дополнительная проблема.

В этом плане метод ПОПВ более привлекательный. Прежде всего, здесь имеется малый параметр: недиагональные матричные элементы псевдопотенциала W (1.71). Следовательно, можно пользоваться теорией возмущений по W , что позволяет, как в этом мы еще не раз убедимся в дальнейшем, выполнить целый ряд расчетов для широкого круга свойств в аналитическом виде. Очень важным обстоятельством, отличающим формализм ПОПВ от других методов, является то, что матричные элементы псевдопотенциалов (1.60), (1.71) не зависят от искомой энергии валентных электронов E_k ср. (1.71) с (1.9), (1.15). Тем самым в рамках метода ПОПВ успешно решена принципиальная трудность традиционных подходов зошпой теории твердых тел.

Возможность явно выделить методом ПОПВ гамильтониан нулевого приближения

$$L^+HL = T + W = H_0 + H'$$

дает возможность применить при вычислении электронной структуры и других родственных задач формализм НОД, который особенно эффективен, если $H' = W$ является возмущением.⁵

Однако в методе ПОПВ существуют проблемы, требующие исследований. Во-первых, это выбор состояний $\{k_\alpha\}$ или векторов $\{G_i\}$ в (1.68). Во-вторых, необходимо выяснить, сколь чувствительны расчеты электронной структуры и других свойств к выбору векторов $\{G_i\}$. Ясно, что результат точного расчета должен быть инвариантным относительно вида псевдопотенциала, а следовательно, и совокупности $\{G_i\}$. На практике мы ограничиваемся конечным порядком теории возмущений по W (чаще всего вторым порядком). Поэтому поставленные вопросы важны для выяснения недостатков и достоинств метода ПОПВ.

§ 5. Псевдопотенциал неупорядоченных систем

Здесь начнем исследование методом псевдопотенциалов простых металлов, не обладающих идеальной периодической структурой, увидим, к каким следствиям приводит нарушение фундаментального свойства твердых тел — трансляционной инвариантности.

Возросший в настоящее время интерес к неупорядоченным материалам не случаен. В некоторых случаях неупорядоченные системы проявляют удивительные свойства. Вот один из примеров. В [39] изучалось влияние на температуру перехода в сверхпроводящее состояние T_c изменений фононного и электронного спектров сплава $Zr_{0.7}V_{0.3}$, обусловленных аморфизацией. Установлено, что в аморфном состоянии исследуемый сплав обладает T_c , почти вдвое превышающей T_c упорядоченного сплава. Важно найти объяснения

⁵ В [35, 38] сформулированы критерии «малости» W , указывающие, в каких случаях можно применить метод НОД.

таким экспериментальным фактам, не прибегая к модельным представлениям. Один из возможных путей — применение теории псевдопотенциалов.

В настоящее время методы теории псевдопотенциалов переносятся на случай неупорядоченных (жидких) металлов следующим образом (см: например [2, 8, 9, 14]). Предполагается, что матричные элементы псевдопотенциала жидкого металла можно факторизовать, т. е. представить в виде произведения структурного фактора⁶

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} \quad (1.92)$$

на формфактор отдельного иона

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = S(\mathbf{q}) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathcal{W} | \mathbf{k} \rangle. \quad (1.93)$$

Единственным отличием (1.93) от случая идеального кристалла является то обстоятельство, что в неупорядоченной системе $S(\mathbf{q})$ (1.92) имеет конечное значение в каждой точке обратного пространства, в то время как в идеальном твердом теле структурный фактор отличен от нуля только при \mathbf{q} , равных векторам обратной решетки.

Покажем, что вследствие нарушения трансляционной инвариантности соотношение (1.93) в неупорядоченных системах не выполняется, поскольку псевдопотенциал содержит слагаемое, которое не факторизуется [40]. Исследование ведется из первых принципов методом ПОПВ.

Постановка задачи. Рассмотрим простой металл в неупорядоченном состоянии. Предположим, что волновые функции связанных состояний $\Psi_{nl}^r(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ известны и равны соответствующим функциям $\Psi_{nl}^{HF}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, найденным из решения задачи Хартри — Фока для свободного атома:

$$\Psi_{nl}^r(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \Psi_{nl}^{HF}(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (1.94a)$$

Естественно предположить, что в неупорядоченных простых металлах средние межатомные расстояния таковы, что волновые функции электронов ионных остовов не перекрываются (вернее, их перекрытием можно пренебречь)

$$\int \Psi_{n'l'}^{*HF}(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \Psi_{nl}^{HF}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \delta_{n'l, n'l'}. \quad (1.94b)$$

Чтобы найти неизвестные волновые функции электронов зоны проводимости, решим задачу на собственные значения

$$(T + V(\mathbf{r})) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.95)$$

где $E_{\mathbf{k}}$ — собственное значение энергии, \mathbf{k} — волновое число, харак-

⁶ Не следует путать $S(\mathbf{q})$ (1.92) с фурье-образом радиальной функции распределения $NS^*(q)S(q)$, для которого в научной литературе также используется термин — структурный фактор (черта означает термодинамическое усреднение).

теризующее состояния зоны проводимости. В неупорядоченном металле отсутствует трансляционная инвариантность, поэтому импульс \mathbf{k} уже не является «хорошим квантовым числом» [2]. Потенциал $V(\mathbf{r})$ в (1.95) — случайное поле, которое обладает свойством пространственной однородности в среднем [1]. В дальнейшем смысл обоих терминов раскроем более подробно.

Разложим $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ на полном и ортонормированном базисе ПОПВ (1.30). В силу приближения (1.94) разложение идет только по векторам подпространства $\{COPW\}$.

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}) |COPW_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\rangle, \quad (1.96)$$

$a_{\mathbf{q}}(\mathbf{k})$ — коэффициенты разложения. Для идеального кристалла вследствие трансляционной инвариантности разложение $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ведется по дискретному набору значений волнового вектора \mathbf{q} , равным векторам обратной решетки G (см. (1.35)). Именно дискретный характер разложения позволяет вычислить энергетический спектр идеального кристалла методом ПОПВ в аналитическом виде [25]. В случае неупорядоченного металла суммирование в (1.96) ведется по квазинепрерывному набору значений \mathbf{q} , так что традиционный метод поиска коэффициентов разложений $a_{\mathbf{q}}(\mathbf{k})$ посредством подстановки (1.96) в (1.95) и решения секулярного уравнения — непригоден. Нужен принципиально другой подход. Им является преобразование подобия (1.95).

Представим (1.96) в виде

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathcal{L} \sum_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}) | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle = \mathcal{L} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1.97)$$

Выполним в (1.95) с учетом (1.97) преобразование подобия, которое, как известно, не меняет спектр значений $E_{\mathbf{k}}$.

$$\mathcal{L}^{-1} H \mathcal{L} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} \mathcal{L}^{-1} \mathcal{L} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1.98)$$

В качестве линейного преобразования \mathcal{L} в (1.98) нужно использовать унитарный оператор \mathcal{L} (1.56): $\mathcal{L}^{-1} = \mathcal{L}^+$. Если выделить в преобразованном гамильтониане $\mathcal{L}^{-1} H \mathcal{L}$ оператор кинетической энергии $\mathcal{L}^{-1} H \mathcal{L} = T + W$, то эффективный потенциал W определится формулой (1.58) или более подробной формулой вида (1.60), в которой обозначение E_{α}^{cr} нужно заменить на E_{α} , где E_{α} — собственные значения энергии электронов ионных остовов.

Несмотря на внешнюю схожесть формул для псевдопотенциалов, уже здесь можно выявить принципиальные различия между идеальным кристаллом и неупорядоченной системой. В случае идеального кристалла при вычислении W (1.60) удобно воспользоваться представлением блоховских сумм (см. § 3). В этом представлении матрица (M) (1.28) и ей обратная (M^{-1}) имеют квазидиагональную форму, (M^{-1}) может быть вычислена точно, а волновые вектора \mathbf{k}, \mathbf{k}' , принадлежащие первой зоне Бриллюэна, не «зацепляются» (1.72).

Представление (1.67), (1.68) не разбивает матрицу (M) (1.28) на

блоки, если трансляционная инвариантность отсутствует. Действительно, для неупорядоченных систем (ср. с (1.72))

$$M_{ik,l'k'} = \langle t_k | t'_{k'} \rangle - \langle t_k | \mathbf{G}_{l'} + \mathbf{k}' \rangle,$$

$$\langle t_k | t'_{k'} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \int \Psi_i^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \Psi_{l'}(\mathbf{r}-\mathbf{R}') dr \times e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{R}'} =$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}} \delta_{ll'}, \quad (1.99)$$

$$\langle t_k | \mathbf{G}_{l'} + \mathbf{k}' \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{G}_{l'}-\mathbf{k}')\mathbf{R}} \mathfrak{B}_{l, \mathbf{G}_{l'}+\mathbf{k}'}$$

Из (1.99) видно, что в случае неупорядоченных систем преобразование (1.67) не эффективно. В этом смысле волновой вектор \mathbf{k} не является «хорошим» квантовым числом.

Чтобы определить величины $\langle C_\alpha |$ в (1.60), удобно воспользоваться приближением больших волновых чисел \mathbf{k}_α (1.61), (1.62), (1.66). Тогда формула (1.60) принимает вид

$$W = V + \sum_{\alpha=n,l,R} (\langle k_\alpha | H | k_\alpha \rangle - E_\alpha) | \alpha \rangle \langle \alpha | +$$

$$+ \sum_{\alpha} [H | k_\alpha \rangle \langle \alpha | + \text{э. с.}] + \sum_{\alpha \neq \alpha'} | \alpha \rangle \langle k_\alpha | V | k_{\alpha'} \rangle \langle \alpha' |. \quad (1.100)$$

Проанализируем псевдопотенциал (1.100).

Структура псевдопотенциалов неупорядоченных систем. Для конкретности сравним псевдопотенциалы (1.100) идеального кристалла и жидкого металла. В случае идеального кристалла самосогласованный потенциал $V(\mathbf{r})$ обладает трансляционной инвариантностью

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}). \quad (1.101)$$

В силу (1.94) и (1.101)

$$H | \alpha \rangle \equiv (T + V(\mathbf{r})) | nl, \mathbf{R} \rangle = E_{nl}^{cr} | nl, \mathbf{R} \rangle,$$

где

$$E_{nl}^{cr} = E_{nl}^{HF} + \langle nl, \mathbf{R} | \delta V_{\mathbf{R}} | nl, \mathbf{R} \rangle = E_{nl}^{HF} + \delta E_{nl},$$

$$\delta V_{\mathbf{R}} = V(\mathbf{r}) - \mathcal{V}_i(\mathbf{r}-\mathbf{R}), \quad | nl, \mathbf{R} \rangle \equiv \Psi_{nl}^{HF}(\mathbf{r}-\mathbf{R}). \quad (1.102)$$

Поскольку в идеальном кристалле $\delta V_{\mathbf{R}}$ (1.102) также обладает трансляционной инвариантностью $\delta V_{\mathbf{R}} = \delta V_{\mathbf{R}'} = \delta V_{\mathbf{R}''} = \dots$, то сдвиги δE_{nl} собственных значений энергий электронов ионных остовов в металле относительно E_{nl}^{HF} изолированных ионов не зависят от координат узлов, а только от квантовых чисел n, l . В силу этого

обстоятельства матричные элементы псевдопотенциала идеального кристалла можно представить в виде произведения формфактора \mathcal{V} отдельного иона и структурного фактора решетки (см. (1.93)).

В приложении I подробно описана схема вычисления матричных элементов псевдопотенциала металла $\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle$, его факторизация.

В жидком металле потенциал $V(\mathbf{r})$ не обладает свойством (1.101). Детализируем выражение для него:

$$V(\mathbf{r}) = V_e(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{V}_{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (1.103)$$

где $V_e(\mathbf{r})$ — потенциал, создаваемый электронами проводимости, $\mathcal{V}_{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ — потенциал ионного остова; $V_e(\mathbf{r})$ включает прямой кулоновский и обменно-корреляционный потенциалы,

$$V_e(\mathbf{r}) = V_c(\mathbf{r}) + V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]. \quad (1.104)$$

Здесь $V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]$ является функционалом полной электронной плотности $n_{\text{tot}}(\mathbf{r})$,

$$n_{\text{tot}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} n_{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + n_e(\mathbf{r});$$

$$n_{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \sum_{n, l} \Psi_{n,l}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \Psi_{n,l}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}); \quad (1.105)$$

$$n_e(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_f} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}).$$

Электронная плотность ионного остова $n_{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ и его потенциал $\mathcal{V}_i(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ известны в силу приближения (1.94). Плотность валентных электронов выражается через искомые функции $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, так что $V_c(\mathbf{r})$ и $V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]$ — неизвестны и уравнение (1.95) нужно решать согласованно. Чтобы вычислить $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$, воспользуемся методом функционала электронной плотности [41, 42]. В теории функционала плотности задача об основном состоянии многочастичной системы сводится к решению одночастичного уравнения Шредингера с эффективным потенциалом, который равен функциональной производной разности полной энергии данной системы и кинетической энергии не взаимодействующей [42]. Вся физика многочастичного взаимодействия заключается в выражении для эффективного потенциала $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$. Следует подчеркнуть, что возможность эффективного учета многочастичных эффектов в одночастичном уравнении основывается на теореме Хоенберга — Кона [41]: все свойства многочастичной системы при заданном взаимодействии определяются распределением электронной плотности $n(\mathbf{r})$. Следствием теоремы является возможность точно выразить обменный и корреляционный функционалы через некоторую функцию парных корреляций. Расчет V_{xc} для плотностей, характерных для металлов, представляет сложную,

окончательно не решенную в настоящее время, задачу. Из работ, посвященных этой проблеме, следует выделить [43], в которой развит последовательный подход, основанный на использовании в качестве базисной системы корреляционных функций идеального электронного газа. В [43] отмечена важная роль многочастичных корреляций. Вопрос о конкретном виде $V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]$ обсуждается в следующих главах (см. гл. 2, 3).

Плотность валентных электронов $n_e(\mathbf{r})$, если ее вычислить в нулевом порядке по псевдопотенциалу, может быть представлена в такой форме [8, 33, 44] (см. также приложение 1):

$$n_e^0(\mathbf{r}) = n_{\text{unif}} - n_{\text{ort}}(\mathbf{r}) = \frac{z^*}{\Omega_0} - \sum_{\mathbf{R}} n_{\text{ort}}^{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (1.106)$$

где $n_{\text{unif}} = z^* / \Omega_0$ — однородное распределение, z^* — эффективная валентность иона, индекс « i » в правой части (1.106) означает, что соответствующее слагаемое относится к отдельному иону, находящемуся в положении \mathbf{R} ; $n_{\text{ort}}(\mathbf{r})$ — перераспределение электронной плотности, обусловленное ортогональностью волновых функций валентных электронов к функциям электронов ионных остовов. Явный вид $n_{\text{ort}}(\mathbf{r})$ приведен в [33, 44], а также в приложении 1. Согласно (1.106) в нулевом порядке по псевдопотенциалу кулоновский потенциал $V_c^{(0)}$ состоит из двух слагаемых: $V_c(n_{\text{unif}})$ и $V_c(n_{\text{ort}}(\mathbf{r}))$. Из (1.105), (1.106) видно, что функционал $V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]$ зависит от расположения всех ионов. Чтобы избавиться от суммы в аргументе V_{xc} , используем следующую аппроксимацию.

Рассмотрим область вне ионных остовов, в которой

$$n_{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \ll n_{\text{unif}}, \quad n_{\text{ort}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \ll n_{\text{unif}}.$$

В этой области можно воспользоваться следующим разложением [45, 46]:

$$\begin{aligned} & V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})] \simeq V_{xc}(n_{\text{unif}}) + \\ & + \sum_{\mathbf{R}} V_{xc}[n_{\text{unif}} + n_{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) - n_{\text{ort}}(\mathbf{r} - \mathbf{R})] - V_{xc}[n_{\text{unif}}] + \\ & + \frac{1}{2} \frac{d^2 V_{xc}}{dn^2} \Big|_{n=n_{\text{unif}}} \times \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'} (n_{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) - n_{\text{ort}}(\mathbf{r} - \mathbf{R})) \times \\ & \times (n_{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}') - n_{\text{ort}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}')). \end{aligned} \quad (1.107)$$

Третье слагаемое в (1.107) учитывает вклад в обменно-корреляционный потенциал от перекрытия электронных плотностей и «ортогонализационных дырок», центрированных в положениях \mathbf{R} , \mathbf{R}' . В силу (1.946) третьим и последующими слагаемыми в (1.107) можно пренебречь.

Ясно, что в окрестности ионных остовов, где

$$n_{\text{core}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \gg n_{\text{unif}},$$

разложение (1.107) не имеет места. Однако в простых металлах область, занимаемая ионными остовами, составляет менее 10 % всего объема системы. Поэтому для таких металлов аппроксимация $V_{\text{xc}}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]$ во всем пространстве формулой (1.107) представляется разумной.

Представим потенциал жидкого металла (1.103) в виде

$$V(\mathbf{r}) = \bar{V}(\mathbf{r}) + \delta V(\mathbf{r}), \quad (1.108)$$

где $\bar{V}(\mathbf{r})$ — трансляционно-инвариантный в среднем потенциал жидкого (неупорядоченного) металла [1, 40], $\delta V(\mathbf{r})$ — флуктуации $V(\mathbf{r})$ относительно $\bar{V}(\mathbf{r})$. Детализируем выражение для $\bar{V}(\mathbf{r})$. Для любой точки \mathbf{r} можно, в принципе, выделить ближайший к ней ион \mathbf{R}_i . Запишем $\bar{V}(\mathbf{r})$ в виде [40]:

$$\begin{aligned} \bar{V}(\mathbf{r}) &= \bar{V}(\mathbf{r}' + \mathbf{R}_i) = \bar{V}_c(\mathbf{r}) + \mathcal{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + \\ &+ \sum_{j \neq i} \frac{1}{\Omega} \int \mathcal{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) g(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) d\mathbf{R}_j = \\ &= \bar{V}_c + \mathcal{V}(\mathbf{r}') + \frac{1}{\Omega_0} \int \mathcal{V}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}) g(\mathbf{R}) d\mathbf{R}; \end{aligned} \quad (1.109)$$

$$\bar{V}_c(\mathbf{r}) = V_c(n_{\text{unif}}) + V_{\text{xc}}[n_{\text{unif}}] + \bar{V}_{\text{scr}}(\mathbf{r}). \quad (1.110a)$$

Первые два слагаемых в (1.110a) — потенциал однородного распределения электронов проводимости, $\bar{V}_{\text{scr}}(\mathbf{r})$ — экранирующий потенциал, обусловленный средним псевдопотенциалом \bar{W} , определение которого дано ниже.⁷ Расшифруем остальные обозначения в (1.109): $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}_i$ — относительное расстояние от ближайшего иона \mathbf{R}_i к точке \mathbf{r} , $\mathcal{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ — потенциал, отнесенный к отдельному иону, находящемуся в точке \mathbf{R} (см. (1.104)–(1.107), а также приложение 1)

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) &= \mathcal{V}_{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + \mathcal{V}_{\text{ort}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + \\ &+ V_{\text{xc}}[n_{\text{unif}} + n_{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) - n_{\text{ort}}(\mathbf{r} - \mathbf{R})] - V_{\text{xc}}[n_{\text{unif}}]. \end{aligned} \quad (1.110б)$$

Третье слагаемое в (1.109) описывает усредненный вклад остальных (кроме \mathbf{R}_i -го) ионов металла, $g(\mathbf{R})$ — радиальная функция распределения, фигурирующая в (1.109) как вероятность нахождения j -го иона на расстоянии $R = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ от i -го иона. Нетрудно убедиться, что $\bar{V}(\mathbf{r})$ (1.109) зависит только от относительного расстояния \mathbf{r}' от любого иона

⁷ Из (1.110a) следует, что $V_c(\mathbf{r})$ и W нужно вычислять согласованно.

$$\bar{V}(\mathbf{r}' + \mathbf{R}_i) = \bar{V}(\mathbf{r}' + \mathbf{R}_j), \quad (1.111)$$

инными словами, обладает трансляционной инвариантностью в среднем [1].

С учетом (1.108), (1.103), (1.109) формулу для псевдопотенциала неупорядоченного металла можно переписать таким образом [40]:

$$W = \bar{W} + \delta W. \quad (1.112a)$$

Оператор \bar{W} определяется формулой типа (1.100), в которой $V(\mathbf{r})$, (\cdot) , H , E_α нужно заменить, соответственно, значениями $V(\mathbf{r})$ (1.109), $\bar{H} = T + \bar{V}(\mathbf{r})$, \bar{E}_{nl} (ср. с (1.102)),

$$\bar{E}_{nl} = \langle nl, \mathbf{R} | \bar{H} | nl, \mathbf{R} \rangle.$$

Флуктуационная часть псевдопотенциала

$$\begin{aligned} \delta W = & \delta V - \sum_{n, l, \mathbf{R}} \delta E_{nl}(\mathbf{R}) | nl, \mathbf{R} \rangle \langle nl, \mathbf{R} | + \\ & + \sum_{\alpha = n, l, \mathbf{R}} [\delta V | \mathbf{k}_\alpha \rangle \langle \alpha | + \text{э. с.}] + \\ & + \sum_{\alpha \neq \alpha'} | \alpha \rangle \langle \mathbf{k}_\alpha | \delta V | \mathbf{k}_{\alpha'} \rangle \langle \alpha' |. \end{aligned} \quad (1.112b)$$

При выводе (1.112b) учтено, что $\langle \mathbf{k} | \delta V | \mathbf{k} \rangle = 0$. Выражение для флуктуаций потенциала $\delta V(\mathbf{r})$ в точке $\mathbf{r} = \mathbf{r}' + \mathbf{R}_i$ в окрестности иона \mathbf{R}_i следующее (см. (1.109), (1.110)):

$$\begin{aligned} \delta V(\mathbf{r}' + \mathbf{R}_i) \equiv & \delta V_{\mathbf{R}_i} = \delta V_{\text{scr}}(\mathbf{r}) + \\ & + \sum_{i \neq j} [\mathcal{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)] - \frac{1}{\Omega} \int \mathcal{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) g(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) d\mathbf{R}_j. \end{aligned} \quad (1.113)$$

δV_{scr} — флуктуации экранирующего потенциала электронов проводимости, обусловленные δW (1.112).

Из-за наличия в неупорядоченном металле топологического беспорядка собственные значения энергии электронов ионных остовов флуктуируют относительно средних значений \bar{E}_{nl} . Поскольку $\delta V_{\mathbf{R}_i}$ (1.113) в области локализации атомных функций $\Psi_{nl}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ — различны, то

$$\delta E_{nl}(\mathbf{R}) = \int \Psi_{nl}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \delta V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \Psi_{nl}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} \quad (1.114)$$

является случайной величиной.

Из формул (1.112) видно, что псевдопотенциал неупорядоченного металла, в принципе, укладывается в рамки весьма общей одночастичной модели неупорядоченной системы, рассмотренной в [1],

$$W = \bar{W} + \sum_{\mathbf{R}} \delta E_{nl}(\mathbf{R}) | t, \mathbf{R} \rangle \langle t, \mathbf{R} |,$$

где \bar{W} — трансляционно-инвариантный в среднем оператор, $\delta E_k(\mathbf{R})$ — случайная величина, принимающая различные значения в точках нахождения ионов, $|t\rangle\langle t|$ — проекционный оператор. В нашем конкретном случае $|nl, \mathbf{R}\rangle\langle nl, \mathbf{R}|$ — проектор на связанные состояния.

§ 6. О роли флуктуационного слагаемого в псевдопотенциале жидких металлов

Выше показано, что псевдопотенциал неупорядоченного металла W (1.112) — случайная величина, а также выяснен физический смысл флуктуационного слагаемого. Ясно, что и псевдоволновые функции $\varphi_k(\mathbf{r})$, и собственные значения энергии E_k уравнения (1.98) принимают случайные значения и не могут характеризовать неупорядоченный металл. Характеристиками неупорядоченных систем являются самоусредняющиеся величины, т. е. такие удельные экстенсивные величины, построенные из E_k , $\varphi_k(\mathbf{r})$, которые при выполнении предела $\Omega \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$, $\Omega / N = \text{const}$ имеют детерминированный (неслучайный) характер. Именно такой величиной является плотность состояний [1], которую можно вычислить через одноэлектронную функцию Грина G . Чтобы найти G , нужно решить уравнение (см. (1.98))

$$(T + W - E)G = -I, \quad (1.115a)$$

которое в более детальной записи имеет вид [2, 14]

$$(E - E_k^0 \mp i\epsilon) \langle \mathbf{k} | G_{\pm} | \mathbf{k}' \rangle - \sum_{\mathbf{k}'' \neq \mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k}'' \rangle \langle \mathbf{k}'' | G | \mathbf{k}' \rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (1.115b)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$E_k^0 = \frac{1}{2} k^2 + \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle,$$

$$\langle \mathbf{k} | G_{\pm} | \mathbf{k}' \rangle - \text{фурье-образ функции Грина } G_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E),$$

$$G_{\pm}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', E) \equiv \langle \mathbf{k} | G_{\pm} | \mathbf{k}' \rangle =$$

$$= \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} G_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}'},$$

$$G_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}')}{E - E_{\mathbf{k}} \mp i\epsilon}, \quad (1.116)$$

где $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, $E_{\mathbf{k}}$ — соответственно, собственные функции и значения уравнения (1.98), ϵ — малая действительная величина, которая устремляется к нулю на конечном этапе вычислений. Из (1.115), (1.116) следует, что более уместно употребить термин псевдофунк-

ции Грина. Формализм псевдофункций Грина, основанный на методе ОПВ, развит в работе [47], при этом, однако, возникали серьезные затруднения, связанные с переполненностью базиса ОПВ (см. [47]). Преобразование подобия и метод ПОПВ позволяют корректно сформулировать задачу (1.95) на языке одноэлектронных псевдофункций Грина.

Следует подчеркнуть, что в случае неупорядоченных систем переход от одночастичного уравнения (1.95) с исходным потенциалом $V(\mathbf{r})$ к псевдволновому уравнению

$$(T + W) \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

а следовательно, и \mathbf{k} (1.115) является нетривиальной задачей. В более ранних исследованиях псевдопотенциал неупорядоченных (жидких) металлов вводился «а priori» (см., например, [2, 8, 14]). К чему это приводит, показано в дальнейшем.

Интересующая нас плотность электронных состояний

$$\mathcal{N}(E) = \frac{1}{2\pi i} \int [\langle G_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E) \rangle - \langle G_-(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E) \rangle] d\mathbf{r}. \quad (1.117)$$

Символ $\langle \dots \rangle$ в (1.117) означает усреднение по конфигурациям. Из (1.115б) видно, что удобно искать фурье-компоненты усредненной функции Грина. Их можно найти «прямо в лоб», решая систему уравнений (1.115б) по теории возмущений по псевдопотенциалу. Однако целесообразнее выразить фурье-образ усредненной функции Грина через массовый оператор:

$$\langle \langle \mathbf{k} | G_{\pm} | \mathbf{k}' \rangle \rangle = \frac{\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}}{E - E_{\mathbf{k}} - \tilde{\Sigma}(\mathbf{k}, E) \mp i\epsilon}. \quad (1.118)$$

Собственно-энергетическая часть $\tilde{\Sigma}(\mathbf{k}, E)$ (массовый оператор) по определению [14]:

$$\begin{aligned} \tilde{\Sigma}(\mathbf{k}, E) = & \sum_{\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k}_1 \rangle \langle \mathbf{k}_1 | G^0 | \mathbf{k}_1 \rangle \langle \mathbf{k}_1 | W | \mathbf{k} \rangle + \\ & + \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k} \\ \mathbf{k}_2 \neq \mathbf{k}}} \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k}_1 \rangle \langle \mathbf{k}_1 | G^0 | \mathbf{k}_1 \rangle \langle \mathbf{k}_1 | W | \mathbf{k}_2 \rangle \times \\ & \times \langle \mathbf{k}_2 | G^0 | \mathbf{k}_2 \rangle \langle \mathbf{k}_2 | W | \mathbf{k} \rangle + \dots, \end{aligned} \quad (1.119)$$

где G^0 — функция Грина в нулевом порядке по псевдопотенциалу,

$$\langle \mathbf{k} | G_{\pm}^0 | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{E - E_{\mathbf{k}} \mp i\epsilon}.$$

Реально нет возможности просуммировать весь ряд (1.119). В практических расчетах нужно ограничиться неким конечным порядком по W , провести усреднение по конфигурациям, а затем подставить

в (1.118). Полученный при этом результат будет более содержательным, чем решение в том же порядке по псевдопотенциалу уравнений (1.1156).

Вычислим массовый оператор во втором порядке по W . Для этого нужно знать недиагональные матричные элементы W (1.100). Рассчитаем их. Сначала вычислим матричные элементы $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \bar{W} | \mathbf{k} \rangle$ оператора \bar{W} , который определяется формулой типа (1.100). Рассмотрим последовательно все слагаемые (1.100)

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \bar{V} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{q})\mathbf{r}'} \bar{V}(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'} d\mathbf{r}'. \quad (1.120)$$

Символ \int_{Ω_0} означает интегрирование по сфере, объем которой равен атомному $\Omega_0 = \Omega / N$. При вычислении (1.120) использовано свойство потенциала \bar{V} (1.111).⁸

$$\begin{aligned} \sum_{n, l, \mathbf{R}} \bar{E}_{n l} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | n l, \mathbf{R} \rangle \langle n l, \mathbf{R} | \mathbf{k} \rangle = \\ = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} \sum_{n, l} \bar{E}_{n l} \mathfrak{B}_{n l, \mathbf{k}}^* \mathfrak{B}_{n l, \mathbf{k} + \mathbf{q}} \end{aligned} \quad (1.121)$$

где $\mathfrak{B}_{n l, \mathbf{k}}$ (см. (1.73)) — фурье-компоненты остовных функций. Более сложен расчет матричных элементов слагаемых оператора (1.100), содержащих $|\mathbf{k}_\alpha\rangle$. Для корректного вычисления таких слагаемых нужно задать взаимно однозначное соответствие между векторами $|\alpha\rangle$ и $|\mathbf{k}_\alpha\rangle$.

Воспользуемся представлением (1.67), (1.68). Ранее отмечалось (см. § 5), что в случае неупорядоченных систем матрица (M) (1.28) в этом представлении не диагональна. Вспомним, что формула (1.100) получена в приближении больших волновых чисел G_l (1.60) — (1.62). Согласно этому приближению нужно пренебречь в (1.99) недиагональными матричными элементами, т. е. считать, что (см. (1.99))

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{R}} \approx \delta_{\mathbf{k} - \mathbf{k}'} \quad (1.122a)$$

и опустить слагаемые, пропорциональные $\mathfrak{B}_{l, \mathbf{G}_l + \mathbf{k}}$, полагая

$$\mathfrak{B}_{l, \mathbf{G}_l + \mathbf{k}} = 0. \quad (1.122b)$$

Тогда, с учетом (1.122)

$$\sum_{\mathbf{k}', l = n, l} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | t_{\mathbf{k}'} \rangle \langle \mathbf{G}_l + \mathbf{k}' | \bar{H} | \mathbf{G}_l + \mathbf{k}' \rangle \langle t_{\mathbf{k}'} | \mathbf{k} \rangle \approx$$

⁸ Более детально вычисление (1.120) описано в приложении 1, см. также [8, гл. 8].

$$\approx \frac{1}{N} \sum_R e^{-iqR} \sum_{l=n, l} \left[\frac{1}{2} |G_l + k|^2 + \langle G_l + k | \bar{V} | G_l + k \rangle \right] \times \\ \times \mathfrak{B}_{ik}^* \mathfrak{B}_{l, k+q}. \quad (1.123)$$

Аналогично вычисляются слагаемые

$$\sum_{l=n, l} \sum_{k'} [\langle k+q | \bar{H} | G_l + k' \rangle \langle t_k | k \rangle + \\ + \langle k+q | t_k \rangle \langle G_l + k' | \bar{H} | k \rangle] = \quad (1.124a)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{R, l} [e^{i(G_l - q)R} \bar{V}(G_l - q) \mathfrak{B}_{ik}^* + e^{-i(G_l + q)R} \bar{V}(G_l + q) \mathfrak{B}_{l, k+q}],$$

$$\sum_{l \neq l'} \sum_{k', k''} \langle k+q | t_{k''} \rangle \langle G_l + k'' | \bar{V} | G_{l'} + k' \rangle \langle t'_{k'} | k \rangle = \\ = \frac{1}{N} \sum_R \sum_{l \neq l'} e^{-i(G_l - G_{l'} + q)R} \bar{V}(G_l - G_{l'} + q) \mathfrak{B}_{l'k}^* \mathfrak{B}_{l, k+q}. \quad (1.124b)$$

Здесь введено обозначение

$$\bar{V}(q) = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} \bar{V}(r) e^{-iqr} dr.$$

Видно, что слагаемые (1.124) в отличие от (1.120), (1.121) не факторизуются на множители, относящиеся отдельно к структурным свойствам системы и характеристикам отдельного иона.⁹ Этот интегральный член появился в результате отсутствия в неупорядоченной системе трансляционной симметрии. В более ранних исследованиях он не учитывался (см., например [2, 8, 14]).

Структура флуктуационного слагаемого псевдопотенциала (1.1126) такова, что его матричные элементы также не факторизуются. Обозначим все эти слагаемые символом (см. (1.124)), (1.1126)

$$\langle k+q | \delta W | k \rangle + (1.124) = \sum_R \Delta \mathscr{W}_R(k, |k+q|) \exp(-iqR) = \\ = \Delta \mathscr{W}(k, |k+q|, q). \quad (1.125)$$

Теперь можно приступить к расчету собственно-энергетической части функции Грина $\tilde{\Sigma}(k, E)$. Вычислим $\tilde{\Sigma}(k, E)$ во втором порядке по псевдопотенциалу (первое слагаемое в (1.119)). Нужно усреднить по конфигурациям квадрат матричного элемента псевдопотен-

⁹ В идеальном кристалле, поскольку G_l — векторы обратной решетки [31] и $\exp(iG_l R) = 1$, можно выделить в слагаемых типа (1.124) структурный фактор решетки $S(q)$ (1.92) (см. приложение 1).

циала жидкого металла, т. е. величину бинарного типа. Расчет таких средних подробно описан в [48]. С учетом (1.112а), (1.125) имеем [40]

$$\begin{aligned} & \langle N \langle \mathbf{k} | \mathcal{W} | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathcal{W} | \mathbf{k} \rangle = \\ & = S_2(\mathbf{q}) \langle \mathbf{k} | \bar{\mathcal{W}} | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \bar{\mathcal{W}} | \mathbf{k} \rangle + \end{aligned} \quad (1.126)$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}'} S_2(|\mathbf{k}' + \mathbf{q}|) \Delta \mathcal{W}(\mathbf{k}, |\mathbf{k} + \mathbf{q}|, \mathbf{k}') \Delta \mathcal{W}(-\mathbf{k}', |\mathbf{k} + \mathbf{q}|, \mathbf{k}),$$

где

$$S_2(\mathbf{q}) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')} \right\rangle = 1 + \frac{4\pi}{\Omega_0} \int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr$$

есть фурье-образ радиальной функции распределения $g(r)$, $\Delta \mathcal{W}(\mathbf{k}, |\mathbf{k} + \mathbf{q}|, \mathbf{k}')$ определяется формулой (1.125), а через форм-фактор псевдопотенциала «среднего» иона $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \bar{\mathcal{W}} | \mathbf{k} \rangle$ обозначена величина (см. (1.120), (1.121), (1.123)):

$$\begin{aligned} & \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \bar{\mathcal{W}} | \mathbf{k} \rangle = \bar{V}(\mathbf{q}) + \\ & + \sum_{t=n, l} \left[\frac{1}{2} |\mathbf{G}_t + \mathbf{k}|^2 + \bar{V}(0) - E_t \right] \mathfrak{B}_{t, \mathbf{k}}^* \mathfrak{B}_{t, \mathbf{k} + \mathbf{q}}. \end{aligned} \quad (1.127)$$

Выясним физический смысл полученного результата. Первое слагаемое в (1.126) представляет собой произведение структурной функции жидкого металла на квадрат матричного элемента среднего псевдопотенциала иона, а второе — интегральный член, в котором структурные свойства и характеристики отдельных ионов «запутываются». Причина возникновения такого слагаемого — наличие из-за топологического беспорядка в псевдопотенциале металла флуктуационного члена. Это новый результат, требующий дальнейших исследований. Сделаем некоторые упрощения. Опустим в $\Delta \mathcal{W}_{\mathbf{R}}$ все слагаемые, содержащие волновые векторы \mathbf{G}_t . В $\delta \mathcal{W}_{\mathbf{R}}$ (1.1126) пренебрежем флуктуациями собственных значений энергии связанных состояний глубоко лежащих уровней $1s, 2s$, т. е. в сумме по $t=n, l$ сохраним только член $\delta E_t(\mathbf{R})$, относящийся к состояниям внешней оболочки ионов металла (например, $t=2p$ для алюминия). Тогда второе слагаемое из правой части (1.126) можно переписать следующим образом [49]:

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{k}'} S_2(|\mathbf{k}' + \mathbf{q}|) \Delta \mathcal{W}(\mathbf{k}, |\mathbf{k} + \mathbf{q}|, \mathbf{k}') \Delta \mathcal{W}(\mathbf{k}', |\mathbf{k} + \mathbf{q}|, \mathbf{k}) \approx \\ & \approx \sum_{\mathbf{R}} \left[\langle \delta V(\mathbf{R}) \delta V(0) \rangle + \langle \delta E_t(\mathbf{R}) \delta E_t(0) \rangle \right] |\mathfrak{B}_{t, \mathbf{k}}|^2 |\mathfrak{B}_{t, \mathbf{k} + \mathbf{q}}|^2 - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - (\langle \delta V(\mathbf{R}) \delta E_n(0) \rangle \mathfrak{B}_{i, \mathbf{k}+\mathbf{q}} \mathfrak{B}_{i, \mathbf{k}}^* + \\
 & + \langle \delta E_n(\mathbf{R}) \delta V(0) \rangle \mathfrak{B}_{i, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^* \mathfrak{B}_{i, \mathbf{k}}) | \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}). \quad (1.128)
 \end{aligned}$$

Первый член в правой части (1.128) — фурье-компонента корреляционной функции случайного поля (спектральная плотность) [1, 2], второй — фурье-компонента проекции корреляционной функции случайного поля на связанное состояние, остальные слагаемые — «перекрестные члены».

Для жидких простых металлов при вычислении $\tilde{\Sigma}(\mathbf{k}, E)$, $\langle \mathbf{k} | G | \mathbf{k} \rangle$, по-видимому, можно ограничиться вторым порядком по псевдопотенциалу [2]. В случае же аморфных металлов весьма важными могут оказаться в (1.119) последующие члены ряда. Тогда для выполнения усреднения по конфигурациям необходимо знать помимо бинарных структурные функции высших порядков. Направляется вопрос: в каких случаях флуктуационный член псевдопотенциала неупорядоченного металла может играть важную роль. Актуальность вопроса усиливается тем обстоятельством, что до сих пор δW ($\Delta \mathcal{W}$ (1.125)) не учитывался, так как понятие псевдопотенциала неупорядоченных систем вводилось «a priori».

В данном параграфе ограничимся исследованием роли чисто флуктуационного слагаемого псевдопотенциала δW (1.126). Матричные элементы δW малы по сравнению с матричными элементами W при выполнении двух условий [40, 49]:

$$\max \left| \frac{\delta E_{nl}(\mathbf{R})}{\bar{E}_{nl}} \right| \ll 1, \quad (1.129)$$

$$\max |\delta E_{nl}(\mathbf{R})| \ll |\bar{E}_{nl} - \bar{E}_{\mathbf{k}=0}^0|, \quad (1.130)$$

т. е. сдвиг собственных значений энергии состояний ионных островов за счет флуктуаций потенциала $V(\mathbf{r})$ должны быть малы в сравнении со средними значениями этих состояний (очевидное неравенство (1.129)) и расстоянием между E_{nl} и «усредненным дном зоны проводимости» $\bar{E}_{\mathbf{k}=0}^0 = \langle \mathbf{k} | \bar{W} | \mathbf{k} \rangle |_{\mathbf{k}=0}$ (неравенство (1.130)). Условие (1.130) вытекает из требования применимости приближения «small core (1.94a)» ко всем связанным состояниям ионных островов [23].

В гл. 3 выведен и детально проанализирован количественный критерий границ применимости приближения (1.94a). Здесь приведем лишь результаты из [23, 40], необходимые для пояснения (1.130). Степень пригодности приближения (1.94a) определяется неравенством [23], (см. также гл. 3, § 1):

$$\begin{aligned}
 \Gamma_{nl}(\mathbf{k}) & = \left| \frac{\langle \mathbf{k} | \delta W | nl \rangle}{E(\mathbf{k}) - E_{nl}} \right| \ll \max \left| \frac{\langle \mathbf{k} | \bar{W} | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle}{\frac{1}{2} k^2 - \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2} \right| = \\
 & = a_q(\mathbf{k}). \quad (1.131)
 \end{aligned}$$

Оператор Δ в (1.131) задан так:

$$\Delta |nl\rangle = \bar{V} |nl\rangle - |nl\rangle \langle nl | \bar{V} |nl\rangle. \quad (1.132)$$

Здесь $|nl\rangle$ — внешняя оболочка ионного остова, применимость к которой приближения (1.94a) в рамках второго порядка теории возмущений по псевдопотенциалу подвергается сомнению, $a_q(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k} | \bar{W} | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle / (\frac{1}{2} k^2 - \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2)$ — коэффициенты разложения псевдоволновой функции $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ по плоским волнам [8]. Если $\Gamma_{nl}(\mathbf{k})$ окажется того же порядка, что и $a_q(\mathbf{k})$, то это означает, что $\Psi_{nl}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \equiv |nl, \mathbf{R}\rangle$ в металле искажается по сравнению с Ψ_{nl}^{HF} изолированного атома настолько, что этим искажением пренебречь нельзя [23]. Анализ левой части (1.131) показывает в каких случаях это может произойти.

1. Когда волновые функции электронов внешних оболочек ионных остовов «размыты», так что $\bar{V}(\mathbf{r})$ заметно меняется в области их локализации. Тогда числитель в $\Gamma_{nl}(\mathbf{k})$ — немалая величина.

2. Если среднее значение энергий локализованных состояний находится достаточно близко к спектру $\bar{E}(\mathbf{k})$. Тогда знаменатель в $\Gamma_{nl}(\mathbf{k})$ — малая величина.

Таким образом, величина $\Gamma_{nl}(\mathbf{k})$ является очень информативной: во-первых, характеризует точность приближения «small core» (1.94a), в рамках которого получены формулы (1.100), (1.112), во-вторых, позволяет судить, когда флуктуационное слагаемое псевдопотенциала может оказаться важным. Действительно, если \bar{E}_{nl} близко ко дну зоны проводимости, то флуктуации $\delta E_{nl}(\mathbf{R})$ приведут к сильной гибридизации узкой зоны локализованных nl - состояний с широкой зоной электронов проводимости. В таком случае схема рассмотрения подвергается серьезным изменениям (см. гл. 2).

Таблица 2. Величина $\Gamma_{nl}(\mathbf{k})$ (1.131) для ряда жидких металлов

Металл	nl -оболочка	$\Gamma_{nl}(\mathbf{k}=0)$
Na	2p	0,002
K	3p	0,004
Rb	4p	0,011
Cs	5p	0,047
Mg	2p	0,004
Al	2p	0,005
Zn	3d	0,015

В [40] вычислена величина $\Gamma_{nl}(\mathbf{k})$ (1.131) для некоторых простых металлов в жидком состоянии. Как вычислять $\Gamma_{nl}(\mathbf{k})$, подробно написано в [33], см. также [45, 50]. Результаты расчета приведены в табл. 2. Потенциал $\bar{V}(\mathbf{r})$ в (1.132) определялся по формуле (1.109), волновые функции Ψ_{nl} заимствованы из [32]. Для конкретности расчет проводился при $\mathbf{k}=0$.

Как вытекает из приведенных в табл. 2 оценок, флуктуационное слагаемое псевдопотенциала должно сильнее проявляться в неупорядоченных тяжелых щелочных металлах и цинке.

Оказывается имеет место прямая корреляция между величиной Γ_{nl} и согласием теоретических расчетов электросопротивления жидких металлов с экспериментальными данными [40]. В работе [40] выполнены расчеты электросопротивления ρ_L ряда жидких непер-

ходных металлов. Чтобы исключить возможное влияние побочных факторов, выбраны те металлы, у которых эффекты гибридизации локализованных состояний с зоной проводимости заведомо малы [23]. Во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу формула для электросопротивления жидкого металла (см. [8, 51]) с учетом (1.126) принимает вид

$$\rho_L = \frac{3\pi\Omega_0}{4k_F^6} \int_0^{2k_F} \langle \langle \mathbf{k}_F + \mathbf{q} | W | \mathbf{k}_F \rangle \langle \mathbf{k}_F | W | \mathbf{k}_F + \mathbf{q} \rangle \rangle q^3 dq =$$

$$= \frac{3\pi\Omega_0}{4k_F^6} \left[\int_0^{2k_F} S_2(\mathbf{q}) | \langle \mathbf{k}_F + \mathbf{q} | \mathcal{W} | \mathbf{k}_F \rangle |^2 q^3 dq + \right.$$

$$\left. + \int_0^{2k_F} \langle \langle \mathbf{k}_F + \mathbf{q} | \Delta W | \mathbf{k}_F \rangle \langle \mathbf{k}_F | \Delta W | \mathbf{k}_F + \mathbf{q} \rangle \rangle q^3 dq \right]. \quad (1.133)$$

В работе [40] расчет ρ_L велся в рамках традиционной схемы, т. е. без учета второго члена правой части (1.133) — вклада флуктуационного слагаемого псевдопотенциала жидкого металла. В качестве среднего псевдопотенциала отдельного иона \mathcal{W} использовались модельные псевдопотенциалы (МП) Хейне — Абаренкова [52], Хейне — Абаренкова — Анималу [53] и МП [54]. Фурье-образ радиальной функции $S_2(\mathbf{q})$ рассчитывался в рамках модифицированной модели твердых сфер [55, 56]. Результаты приведены в виде табл. 3. Видно, что теоретически вычисленные значения ρ_L в основном занижены в сравнении с экспериментальными данными [51], причем эта тенденция сохраняется, если использовать вместо теоретически вычисленного, $S_2(\mathbf{q})$, найденное экспериментально. В [57] проанализирован обширный материал, посвященный расчету ρ_L поливалентных металлов методом МП. Автором [57] отмечено, что для всех рассмотренных металлов $\rho_{\text{теор}}$ отличается от экспериментальных данных на 20—45 % и, как правило, ниже последних, независимо от вида используемых затравочных МП и структурной функции жидкости $S_2(\mathbf{q})$.

Столь систематическое отклонение теории от эксперимента наталкивает на мысль, что имеется некий неучтенный фактор. Вполне

Т а б л и ц а 3. Удельное электросопротивление жидких металлов

Металл	ρ_L (МП [52])	ρ_L (МП [53])	ρ_L (МП [54])	$\rho_{\text{exp.}} \cdot \text{Ом} \cdot \text{м} \cdot 10^{-10}$ ([51])
Na	9,5	5,3	7,6	9,6
K	16	7,5	10	13
Rb	27	8,1	16	22
Cs	36	9,1	14	36
Mg	25	19	19	27
Zn	19	17	25	37
Al	21	19	20	24

вероятно, что таковым является флуктуационное слагаемое псевдопотенциала жидкого металла. Вклад от этого слагаемого в ρ_l положительный. Следовательно, улучшится согласие с экспериментальными данными. Как вытекает из сделанных оценок (см. табл. 2), роль δW в (1.112а) должна быть более заметной в Rb, Cs и Zr в сравнении с другими рассмотренными металлами. Именно для этих металлов (см. табл. 3) рассчитанные в приближении среднего псевдопотенциала значения ρ_L хуже согласуются с экспериментальными данными, чем для остальных металлов.

Такая корреляция свидетельствует в пользу критериев (1.129), (1.130), если вспомнить, что в проводимых до сих пор расчетах электросопротивления неупорядоченных металлов не учитывался флуктуационный член ΔW (второе слагаемое в (1.133)).

§ 7. Границы применимости приближения «среднего псевдопотенциала» в бинарных сплавах замещения

Применение теории псевдопотенциалов и МП для описания физических свойств бинарных сплавов или металлов с дефектами (например, вакансиями) оказывается менее успешным по сравнению со случаем чистого металла с идеальной структурой [9]. Ряд исследователей считает (см. список литературы в [58]), что одной из возможных причин является неправомотность предположения, что модельные псевдопотенциалы \mathcal{W}_i , $i=1, 2$, компонентов в сплаве те же, что и в чистом металле. Поэтому, в некоторых работах полагалось, что параметры МП ионов компонентов сплава меняются с изменением состава сплава. Ответ на вопрос о правомочности такой процедуры может дать лишь анализ аналитического выражения псевдопотенциала сплава, полученного из первых принципов.

Бинарные сплавы замещения представляют собой простейший тип неупорядоченных систем. Рассмотрим более детально эту систему. Пусть в сплаве имеется N_1 ионов первого и N_2 ионов второго сортов, $N_1 + N_2 = N$, где N — число узлов кристаллической решетки. Ионы двух сортов распределены по узлам решетки произвольно. Ионные остовы состоят из ядра заряда A_i и $(A_i - z_i)$ связанных электронов, z_i — валентность иона i -го сорта, $i=1, 2$. В сплаве также имеется $\sum_i N_i z_i$ электронов проводимости. Положения ионов

задаются с помощью $c_{\mathbf{R}}^{(i)}$ -чисел заполнения узлов \mathbf{R} атомами сорта « i » [59] ($c_{\mathbf{R}}^{(i)} = 1$ или 0 в зависимости от того, находится ли в узле \mathbf{R} атом i -го или иного сорта). Предполагается, что для волновых функций электронов ионных остовов справедливо приближение (1.94). При изложении станет ясно, какие коррективы следует внести в такую постановку задачи, чтобы исследовать тот или иной реальный сплав, в особенности, если его компоненты имеют разную валентность.

К неупорядоченным сплавам замещения применимы результаты и выводы предыдущих параграфов (см. § 5, 6). Однако случай

неупорядоченных сплавов имеет свои специфические особенности, которые мы подробно рассмотрим.

В приближении больших волновых чисел k_α (1.60) — (1.62) псевдопотенциал бинарного сплава определяется формулой вида (1.100). Распишем отдельные слагаемые W (1.100). Самосогласованный потенциал сплава (ср. с (1.103))

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{i=1,2} \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{V}_{\text{core}}^{(i)}(\mathbf{r}-\mathbf{R})c_{\mathbf{R}}^{(i)} + V_e(\mathbf{r}), \quad (1.134)$$

где $\mathcal{V}_{\text{core}}^{(i)}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ — потенциал ионного остова компонента i -го сорта. Формулы (1.104) — (1.107), переписанные для случая сплава, содержат слагаемые $V_{\text{ori}}(\mathbf{r}), V_{\text{xc}}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})], V_{\text{scr}}(\mathbf{r})$, зависящие от чисел заполнения $c_{\mathbf{R}}^{(i)}$. Следовательно, потенциал $V_e(\mathbf{r})$ электронов проводимости сплава также зависит от конфигурации расположения ионов разных сортов по узлам решетки. Выполним в конфигурационных членах тождественное преобразование

$$c_{\mathbf{R}}^{(i)} = c_i + (c_{\mathbf{R}}^{(i)} - c_i) = c_i + \delta c_{\mathbf{R}}^{(i)}, \quad (1.135)$$

где $c_i = N_i / N$ — концентрация атомов i -го сорта. Тогда $V(\mathbf{r})$ (1.134) можно переписать в виде

$$V(\mathbf{r}) = \bar{V}(\mathbf{r}, c_i) + \delta V[\mathbf{r}, \delta c_{\mathbf{R}}^{(i)}], \quad (1.136)$$

и выделить в псевдопотенциале сплава трансляционно-инвариантный в среднем член \bar{W} . В выражении для \bar{W} удобно перейти к представлению блоховских функций. Остановимся на особенностях этого перехода.

Проектор на подпространство связанных состояний гамильтониана сплава $\sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha|$ определяется формулой [58]

$$\mathcal{P} = \sum_{i=1,2} \sum_{\mathbf{r}^{(i)}} \sum_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}}^{(i)} |t_{\mathbf{R}}^{(i)}\rangle \langle t_{\mathbf{R}}^{(i)}| c_{\mathbf{R}}^{(i)}, \quad (1.137)$$

$$|t_{\mathbf{R}}^{(i)}\rangle \equiv \Psi_t^{(i)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}), \quad t = n, l.$$

Суммирование по $t^{(i)}$ в (1.137) ведется по всем квантовым числам $t^{(i)} = n^{(i)}, l^{(i)}$, характеризующим электронные состояния ионного остова компонента i -го сорта. Для сплавов проекционные свойства оператора \mathcal{P} (1.137) ($\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}$) сохраняются, что легко доказать, приняв во внимание (1.94) и следующие очевидные тождества для чисел заполнения:

$$c_{\mathbf{R}}^{(i)} c_{\mathbf{R}}^{(j)} = \delta_{ij}, [c_{\mathbf{R}}^{(i)}]^2 = c_{\mathbf{R}}^{(i)}. \quad (1.138)$$

Блоховская сумма локализованных электронных функций симметрии t в сплаве имеет вид

$$|t_{\mathbf{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} [c_{\mathbf{R}}^{(1)} \Psi_t^{(1)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \delta_{t, t^{(1)}} + c_{\mathbf{R}}^{(2)} \Psi_t^{(2)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \delta_{t, t^{(2)}}] e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}. \quad (1.139)$$

Состояния $|t_{\mathbf{k}}\rangle$ (1.139) ортонормированы:

$$\langle t'_{k'} | t_k \rangle = \frac{1}{N} \sum_R e^{i(k-k')R} [c_R^{(1)} + c_R^{(2)}] \delta_{t',t} = \delta_{kk'} \delta_{t',t}. \quad (1.140)$$

При выводе (1.140) учтено (1.94б) и правило сумм для чисел заполнения

$$\sum_i c_R^{(i)} = 1, \quad (1.141)$$

указывающее, что узел R обязательно занят. Расписав явные выражения для $|t_k\rangle$ (1.139), можно убедиться, что, как и в идеальном кристалле, проекторы \mathcal{P} (1.137) и $\sum_i \sum_{k \in BZ} |t_k\rangle \langle t_k|$ эквивалентны:

$$\sum_{i=t^{(1)}, t^{(2)}} \sum_{k \in BZ} |t_k\rangle \langle t_k| = \sum_i \sum_{i^{(j)}} \sum_R c_R^{(i)} |t_R^{(i)}\rangle \langle t_R^{(i)}| c_R^{(i)}.$$

Для реализации блоховского представления в сплаве в рамках метода ПОПВ важно задать соответствие между векторами подмножеств $\{t_k\} k \in BZ$ и $\{k_i\}$ (см. (1.69)). Такое соответствие будет иметь место, если плоскую волну $|k_i\rangle$ по аналогии с (1.139) определить таким образом (ср. с (1.68) и (1.139)):

$$\begin{aligned} |G_i + k\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_R \{ c_R^{(1)} \exp[i(G_i^{(1)} + k)(r-R)] \delta_{i,t^{(1)}} + \\ &+ c_R^{(2)} \exp[i(G_i^{(2)} + k)(r-R)] \delta_{i,t^{(2)}} \} e^{i k R}, \quad (1.142) \\ k &\in BZ; \quad t \in \{t^{(1)}, t^{(2)}\}. \end{aligned}$$

Здесь $G_i^{(j)}$ — векторы обратной решетки, число которых равно деленному на два ¹⁰ числу электронов ионного остова атома i -го компонента, Ω — объем сплава. Из (1.142) видно, что при переборе индексами k и t всех допустимых значений получится столько плоских волн $|G_i + k\rangle$, сколько имеется в сплаве связанных состояний. При этом каждому узлу R отвечает определенная плоская волна $|G_i^{(1)} + k\rangle$ или $|G_i^{(2)} + k\rangle$ в зависимости от того, ионом какого сорта занят этот узел. Это обстоятельство мы учтем при определении проектора Q (1.44) в сплаве:

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{i=t^{(1)}, t^{(2)}} \sum_{k \in BZ} |G_i + k\rangle \langle G_i + k| = \\ &= \frac{1}{N \Omega} \sum_R \sum_{k \in BZ} \sum_{i,t^{(j)}} c_R^{(i)} e^{i(G_i^{(j)} + k)(r-R)} e^{-i(G_i^{(j)} + k)(r'-R)}. \quad (1.143) \end{aligned}$$

В правой части (1.143) числа заполнения $c_R^{(i)}$ выделяют соответствующий проектор $|G_i^{(j)} + k\rangle \langle G_i^{(j)} + k|$, далее выполняется суммирование

¹⁰ Теория строится без учета ориентации спина.

вание по индексам $l^{(i)}, i, \mathbf{k}$, и наконец по узлам решетки \mathbf{R} . Именно такой порядок суммирования обеспечивает $N(A_i - z_i) / 2$ разных слагаемых проектора Q , отвечающих связанным состояниям i -го компонента. Другими словами, нужно принять и помнить, что сумму по \mathbf{R} в (1.143) нельзя переставлять местами с суммами по другим индексам и выполнять в последнюю очередь. Теперь уже нетрудно ввести определение косоугольного проектора $\sum_{\alpha} | \mathbf{k}_{\alpha} \rangle \langle \alpha |$ в сплаве (см. (1.100)). С учетом (1.139), (1.142), и (1.138) имеем [60]

$$\begin{aligned} & \sum_{i=i^{(1)}, i^{(2)}} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} | \mathbf{G}_i + \mathbf{k} \rangle \langle t_{\mathbf{k}} | = \\ & = \frac{1}{N \Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \sum_{i^{(i)}, i} c_{\mathbf{R}}^{(i)} e^{i(\mathbf{G}_i^{(i)} + \mathbf{k})(\mathbf{r} - \mathbf{R})} \Psi_i^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}). \end{aligned} \quad (1.144)$$

В правой части (1.144), как и в (1.143), важен порядок суммирования.

Вычислим недиагональные матричные элементы \bar{W} . Матричные элементы $\bar{V}(\mathbf{r})$ (см. (1.134)) факторизуются:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \bar{V} | \mathbf{k} \rangle = S(\mathbf{q}) \sum_{i=1}^2 c_i \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathcal{V}^{(i)} + \mathcal{V}_{\text{scr}}^{(i)} | \mathbf{k} \rangle, \quad (1.145)$$

где отнесенный к одному иону i -го сорта потенциал $\mathcal{V}^{(i)}$ задан формулой (1.110б), $\mathcal{V}_{\text{scr}}^{(i)}[r, c_i]$ — экранирующий потенциал, обусловленный флуктуациями электронной плотности из-за действия на электроны проводимости среднего псевдопотенциала i -го компонента. Слагаемые \bar{W} , содержащие множитель $\langle \mathbf{G}_i + \mathbf{k} | \bar{H} | \mathbf{G}_i + \mathbf{k} \rangle$ (см. (1.100)), с учетом (1.144), (1.139) имеют вид

$$\begin{aligned} & \sum_{i, \mathbf{k}'} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | t_{\mathbf{k}'} \rangle \langle \mathbf{G}_i + \mathbf{k}' | \bar{T} | \mathbf{G}_i + \mathbf{k}' \rangle \langle t_{\mathbf{k}'} | \mathbf{k} \rangle = \\ & = \frac{1}{N} \langle \sum_{\mathbf{R}''} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{i^{(i)}, i} c_{\mathbf{R}''}^{(i)} e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{q} - \mathbf{k}')\mathbf{R}''} \mathfrak{B}_{i^{(i)}, \mathbf{k} + \mathbf{q}} \times \\ & \times \frac{1}{2} | \mathbf{G}_i + \mathbf{k}' |^2 \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}}^{(i)} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{R}} \mathfrak{B}_{i^{(i)}\mathbf{k}}^* \approx \\ & \approx \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{i^{(i)}, i} \langle c_{\mathbf{R}}^{(i)} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} \rangle \frac{1}{2} | \mathbf{G}_i + \mathbf{k} |^2 \mathfrak{B}_{i^{(i)}\mathbf{k}}^* \mathfrak{B}_{i^{(i)}, \mathbf{k} + \mathbf{q}}, \end{aligned} \quad (1.146a)$$

где $| \mathbf{G}_i + \mathbf{k} |^2$ — среднее значение величин $| \mathbf{G}_i^{(i)} + \mathbf{k} |^2$, $i=1, 2$, по зоне Бриллюэна. Напомним, что символ $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по конфигурациям:

$$\begin{aligned} & \sum_{i, \mathbf{k}' \in BZ} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | t_{\mathbf{k}'} \rangle \langle \mathbf{G}_i + \mathbf{k}' | \bar{V} | \mathbf{G}_i + \mathbf{k}' \rangle \langle t_{\mathbf{k}'} | \mathbf{k} \rangle = \\ & = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{i^{(i)}, i} \langle c_{\mathbf{R}}^{(i)} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} \rangle [\mathcal{V}_{\text{core}}^{(1)}(0)c_1 + \mathcal{V}_{\text{core}}^{(2)}(0)c_2 + \bar{V}_e(\mathbf{q}=0)] \times \end{aligned}$$

$$\times \mathfrak{B}_{\rho^{(i)} \mathbf{k}}^* \mathfrak{B}_{\rho^{(i)}, \mathbf{k}+\mathbf{q}} \quad (1.1466)$$

В (1.146) введены следующие обозначения: $\mathcal{V}_{\text{core}}^{(i)}(0)$ — диагональный матричный элемент потенциала ионного остова: $\langle \mathbf{k} | \mathcal{V}_{\text{core}} | \mathbf{k} \rangle = \mathcal{V}_{\text{core}}(0)$, $\bar{V}_e(\mathbf{q}=0) = \lim_{q \rightarrow 0} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \bar{V}_e | \mathbf{k} \rangle$ — вклад электронов проводимости в диагональный матричный элемент среднего потенциала сплава, фурье-компоненты функций электронов остова $\mathfrak{B}_{\rho^{(i)} \mathbf{k}}$ определяются формулой (1.73). Таким образом,

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{k}' \in BZ} \sum_{i \in \{i^{(1)}, i^{(2)}\}} [\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \bar{H} | \mathbf{G}_i + \mathbf{k}' \rangle \langle t_{\mathbf{k}'} | \mathbf{k} \rangle + \\ & + \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | t_{\mathbf{k}'} \rangle \langle \mathbf{G}_i + \mathbf{k}' | \bar{H} | \mathbf{k} \rangle] = \\ & = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{i^{(i)}, i} \{ \langle c_{\mathbf{R}}^{(i)} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} \rangle [\mathcal{V}_{\text{core}}(\mathbf{G}_i^{(i)}) + \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \bar{V}_e | \mathbf{G}_i^{(i)} + \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle] \mathfrak{B}_{\rho^{(i)} \mathbf{k}}^* + \\ & + [\mathcal{V}_{\text{core}}(\mathbf{G}_i^{(i)}) + \langle \mathbf{G}_i + \mathbf{k} | \bar{V}_e | \mathbf{k} \rangle] \mathfrak{B}_{\rho^{(i)}, \mathbf{k} + \mathbf{q}} \}, \quad (1.147) \end{aligned}$$

где

$$\bar{\mathcal{V}}_{\text{core}}(\mathbf{G}_i) = \mathcal{V}_{\text{core}}^{(1)}(\mathbf{G}_i) c_1 + \mathcal{V}_{\text{core}}^{(2)}(\mathbf{G}_i) c_2, \quad (1.148)$$

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{k}'', \mathbf{k}', i, i'} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | t_{\mathbf{k}''} \rangle \langle \mathbf{G}_i + \mathbf{k}'' | \bar{V} | \mathbf{G}_{i'} + \mathbf{k}' \rangle \langle i', \mathbf{k}' | \mathbf{k} \rangle = \\ & = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{i^{(i)} \neq i^{(i')}} \sum_i \langle c_{\mathbf{R}}^{(i)} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} \rangle \mathfrak{B}_{\rho^{(i)}, \mathbf{k} + \mathbf{q}} \times \mathfrak{B}_{\rho^{(i')} \mathbf{k}}^* \times \\ & \times [\bar{\mathcal{V}}_{\text{core}}(\mathbf{G}_i^{(i)} - \mathbf{G}_{i'}^{(i')}) + \langle \mathbf{G}_i^{(i)} + \mathbf{k} | \bar{V}_e | \mathbf{G}_{i'} + \mathbf{k} \rangle]. \quad (1.149) \end{aligned}$$

Расчет матричных элементов потенциала электронов проводимости $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V_e | \mathbf{k} \rangle$ подробно описан в [8, 9, 33, 45]. Из (1.147), (1.149) видно, что, в отличие от жидкого металла, эти слагаемые $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \bar{W} | \mathbf{k} \rangle$ сплава факторизуются на множители, относящиеся к структуре и отдельному иону (ср. с (1.124)). Это возможно вследствие того, что преобразование (1.135) позволяет выделить средний сплав с идеальной кристаллической решеткой.

Если учесть, что [59]

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \langle c_{\mathbf{R}}^{(i)} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} \rangle = S(\mathbf{q}) c_i \quad (1.150)$$

($S(\mathbf{q})$ — структурный фактор идеальной решетки), то недиагональные матричные элементы трансляционно инвариантной части псевдопотенциала сплава можно представить в таком виде (см. (1.145) — (1.149)):

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \bar{W} | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \bar{V}_{\text{scr}} | \mathbf{k} \rangle + S(\mathbf{q}) \sum_i c_i \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \bar{\mathcal{V}}^{(i)} | \mathbf{k} \rangle, \quad (1.151)$$

где $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \bar{\mathcal{V}}^{(i)} | \mathbf{k} \rangle$ — формфактор среднего псевдопотенциала,

отнесенного к i -тому иону i -го компонента,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \bar{\mathcal{W}}^{(i)} | \mathbf{k} \rangle &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathcal{V}^{(i)} | \mathbf{k} \rangle + \\ &+ \sum_{i^{(i)}} \left\{ \left[\frac{1}{2} | \overline{\mathbf{G}_i + \mathbf{k}}|^2 + \bar{\mathcal{V}}_{\text{core}}(0) + \bar{V}_e(0) - \bar{E}_{i^{(i)}} \right] \mathfrak{B}_{i^{(i)}\mathbf{k}}^* \mathfrak{B}_{i^{(i)}, \mathbf{k} + \mathbf{q}} + \right. \\ &+ \left[\bar{\mathcal{V}}_{\text{core}}(\mathbf{G}_i^{(i)}) + \bar{V}_e(\mathbf{G}_i^{(i)}) \right] (\mathfrak{B}_{i^{(i)}\mathbf{k}}^* + \mathfrak{B}_{i^{(i)}, \mathbf{k} + \mathbf{q}}) + \\ &+ \left. \sum_{i^{(i)}} \left[\bar{\mathcal{V}}_{\text{core}}(\mathbf{G}_i^{(i)} - \mathbf{G}_i^{(i)}) + \bar{V}_e(\mathbf{G}_i^{(i)} - \mathbf{G}_i^{(i)}) \right] \mathfrak{B}_{i^{(i)}\mathbf{k}}^* \mathfrak{B}_{i^{(i)}, \mathbf{k} + \mathbf{q}} \right\}, \quad (1.152) \end{aligned}$$

где $\bar{\mathcal{V}}_{\text{core}}(\mathbf{q})$ задано формулой (1.148).

В традиционных подходах (см., например, [34, 61]) при вычислении недиагональных матричных элементов псевдопотенциала сплава используется обычно приближение (1.151). При этом предполагается, что формфакторы $\mathcal{W}^{(i)}$ ионов зависят от среды только через равновесный атомный объем сплава Ω_0 , т. е.

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathcal{W}^{(i)} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\Omega_0} f^{(i)}(\mathbf{k}, | \mathbf{k} + \mathbf{q} |),$$

а функция $f^{(i)}(\mathbf{k}, | \mathbf{k} + \mathbf{q} |)$ такая же, как и в чистом металле i -го сорта. Из (1.152) следует, что это не так: формфакторы псевдопотенциалов компонентов зависят от состава сплава явно через $\bar{\mathcal{V}}_{\text{core}}$ и неявно, сложным образом, через величины $\bar{V}_e(\mathbf{q})$, $\mathfrak{B}_i(\mathbf{q})$, \bar{E}_i .

Если заменить $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathcal{W}^{(i)} | \mathbf{k} \rangle$ в (1.151) модельными потенциалами (МП), то параметры МП, имеющие размерность энергии, должны меняться с изменением состава сплава. Моделирование этой зависимости линейной по концентрации функцией пригодно лишь для случаев, когда атомные радиусы компонентов близки, а равновесный период решетки сплава подчиняется правилу Вегарда [6].

Кроме того, в псевдопотенциале неупорядоченного сплава присутствует флуктуационное слагаемое δW , которое не факторизуется (см. § 5). Оно определяется формулой типа (1.1126)

$$\begin{aligned} \delta W &= \delta V - \sum_{\mathbf{R}} \sum_{i, i^{(i)}} \delta E_{i^{(i)}}(\mathbf{R}) | t_{\mathbf{R}}^{(i)} \rangle \langle t_{\mathbf{R}}^{(i)} | \delta c_{\mathbf{R}}^{(i)} + \\ &+ \frac{1}{N\sqrt{\Omega}} \delta V \sum_{\mathbf{R}, i, i^{(i)}} \sum_{\mathbf{k}' \in BZ} \left[e^{i(\mathbf{G}_i^{(i)} + \mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}))} \Psi_{i^{(i)}}^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}) c_{\mathbf{R}}^{(i)} + \text{э. с.} \right]. \quad (1.153) \end{aligned}$$

Роль флуктуационного члена δW мала при выполнении условий (1.129), (1.130). Особо важным в случае сплавов представляется анализ неравенства (1.130). В первую очередь, необходимо сравнить диагональные матричные элементы $\langle \mathbf{k} | W^{A, B_s} | \mathbf{k} \rangle$ при $\mathbf{k} = 0$ чистых металлов компонентов сплава ($\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle |_{\mathbf{k}=0}$ характеризует положение дна зоны проводимости). Если окажется, что $\langle \mathbf{k} | W^A | \mathbf{k} \rangle |_{\mathbf{k}=0}$ металла сорта A выше z_B -потенциала ионизации металла сорта B , причем соответствующее значение энергии близко к $\langle \mathbf{k} | W^A | \mathbf{k} \rangle |_{\mathbf{k}=0}$, то для сплава AB , во-первых, несправедливо

предположение, что число электронов проводимости $N_e = z_A N_A + z_B N_B$; во-вторых, при разложении искомым функций валентных электронов на базисе ПОПВ нужно учесть возможность образования в случайном поле локализованных состояний, т. е. видоизменить формулу (1.96). Схема рассмотрения тогда очень похожа на случай исследования методом ПОПВ переходных и редкоземельных металлов (см. гл. 2).

Все сказанное в этом разделе можно перенести и на случай металла с вакансиями. При этом имеются два источника изменения матричных элементов \bar{W} псевдопотенциала металла с вакансиями в сравнении со случаем идеального кристалла.

1. Вследствие смещения ионов из-за наличия вакансий меняется структурный фактор решетки $S(\mathbf{q})$ (1.92). О том, как вычислять $\delta S(\mathbf{q})$ при наличии точечных дефектов, подробно написано в [59];

2. Конечная, хотя и очень малая, равновесная концентрация вакансий приводит к изменению формфактора псевдопотенциала иона (1.152): меняются $\bar{\mathcal{V}}_{\text{core}}(\mathbf{q})$, \bar{E}_i , $\bar{V}_e(\mathbf{r})$. В теории псевдопотенциалов при анализе физических свойств кристалла с точечными дефектами обычно не учитывается факт изменения матричных элементов \mathcal{W}^i отдельного иона. Нетрудно видеть, что даже в случае незначительного изменения из-за дефектов функции $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathcal{W} | \mathbf{k} \rangle$ при анализе интегральных характеристик металлов (т. е. таких свойств, когда нужно интегрировать выражения с $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathcal{W} | \mathbf{k} \rangle$ по всем импульсам передачи \mathbf{q}) суммарный эффект отличия $W(\mathbf{q})$ от псевдопотенциала идеального кристалла может оказаться не таким уже и малым. Кроме того, в \bar{W} металла с вакансиями имеется флуктуационный член, в котором структурные свойства системы и характеристики отдельных ионов запутываются. Если задать функцию распределения вакансий, то можно систематическим образом учесть δW .

**ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ
В МЕТОДЕ ПОЛНОСТЬЮ ОРТОГОНАЛИЗОВАННЫХ
ПЛОСКИХ ВОЛН****§ 1. Введение в проблему**

Переходные металлы представляют собой более сложный объект, чем простые, что обуславливает серьезные затруднения при попытке построения микроскопической теории.

В простых металлах все электронные состояния можно четко разделить на связанные (состояния ионных остовов) и состояния зоны проводимости. В переходных металлах, т. е. в металлах с частично заполненными d -оболочками, такого четкого разделения провести нельзя из-за специфического поведения d -функций. Мы не можем включить состояния внешних незаполненных d -оболочек в число состояний «сердцевин» иона, поскольку они перекрываются с d -состояниями других ионов, и в то же время электроны в этих состояниях нельзя отнести к электронам проводимости, так как соответствующие им волновые функции достаточно сильно локализованы: убывают как $\exp(-r/r_d)$, где r_d — эффективный радиус иона. Другими словами, d -функции незаполненных внешних d -оболочек переходного металла существенно меняются в сравнении со случаем свободного атома. К ним уже неприменимо приближение компактного ионного остова (1.33), (1.24).

Кроме того, энергии, отвечающие d -зоне, попадают в область энергетического спектра электронов проводимости, что приводит к проблеме аккуратного описания эффектов s — d -резонанса. Традиционные методы исследования переходных металлов являются по сути или феноменологическими (метод модельного гамильтониана), или чисто вычислительными (метод присоединенных плоских волн и его модификации [10, 11]), что ограничивает их возможности. Например, эти методы наиболее эффективны при исследовании электронной структуры и связанных с нею свойств. Они мало пригодны для изучения атомных свойств типа полная энергия связи, фононные спектры, и неприменимы к неупорядоченным системам (аморфные металлы, неупорядоченные сплавы и т. д.).

В этом плане более гибким и универсальным является метод псевдопотенциалов. В нем органически соединяется эффективность аналитических и вычислительных методов. Он с одинаковым успехом может быть применен как к металлам с идеальной кристаллической структурой, так и к неупорядоченным объектам (см. гл. 1).

Однако проблема обобщения метода псевдопотенциалов на случай переходных металлов оказалась не столь тривиальной. Охарак-

теризуем вкратце сущность затруднений метода псевдопотенциалов применительно к переходным металлам. Рассмотрим уравнение, определяющее энергетический спектр валентных электронов металла

$$(T + V(\mathbf{r}))\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.1)$$

Разложим $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ по системе функций, включающей волновые функции внутренних (глубоко лежащих на энергетической шкале) состояний ионных остовов $|\alpha\rangle$, функции внешних незаполненных d -оболочек $|d\rangle \equiv \Psi_{nd}^{HF}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ и плоские волны $|\mathbf{k}\rangle$ [62, 14]¹¹

$$\begin{aligned} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle + \sum_{\alpha} a_{\alpha} |\alpha\rangle + \sum_{d} a_d |d\rangle = \\ &= \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha} a_{\alpha} |\alpha\rangle + \sum_d a_d |d\rangle, \end{aligned} \quad (2.2)$$

где $a_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$, a_{α} , a_d — коэффициенты разложения, \mathbf{G} — векторы обратной решетки. Это означает, что рассматривается идеальный кристалл. От уравнения (2.1) с учетом (2.2) можно перейти к псевдоволновому уравнению (детали см. в [62, 14])

$$(T + W)\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \sum_d \frac{\Delta |d\rangle \langle d | \Delta | \varphi_{\mathbf{k}}\rangle}{E - E_d} = E_{\mathbf{k}}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

где

$$W = V + \sum_{t=\alpha, d} (E_{\mathbf{k}} - E_t) |t\rangle \langle t| + \sum_d (|d\rangle \langle d | \Delta + \text{э. с.}) \quad (2.4)$$

есть псевдопотенциал переходного металла;

$$E_d = \langle d | (T + V(\mathbf{r})) | d \rangle \quad (2.5)$$

есть среднее значение гамильтониана металла на $|d\rangle$ -функциях свободного атома, оператор Δ характеризует насколько потенциал кристалла в области локализации d -функций иона отличается от постоянной величины [62]:

$$\Delta |d, \mathbf{R}\rangle = \delta V_{\mathbf{R}} |d, \mathbf{R}\rangle - |d, \mathbf{R}\rangle \langle d, \mathbf{R} | \delta V_{\mathbf{R}} |d, \mathbf{R}\rangle, \quad (2.6)$$

где $\delta V_{\mathbf{R}} = V(\mathbf{r}) - \mathcal{V}^{(i)}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ — отклонение потенциала кристалла от потенциала свободного иона, центрированного на узле \mathbf{R} . Из (2.6) легко видеть, что $\Delta |d\rangle \equiv 0$ при $\delta V = \text{const}$. Последнее слагаемое в левой части уравнения (2.3) получило название потенциала гибридизации W^g .

Интегральное уравнение (2.3) можно решить по теории возмущений итерациями, если $E - E_d$ — большая величина и, следовательно, W^g — малая. Однако в переходных металлах возможна такая ситуация, когда энергия электронов проводимости в нулевом приближении

¹¹ Эта система функций — заведомо переполнена!

$$E_k^{(0)} = \frac{1}{2}k^2 + \langle k | W | k \rangle \approx E_d \quad (2.7)$$

очень близка к значению параметра E_d . Состояния $|k\rangle$, отвечающие условию (2.7), называют резонансными. Ясно, что при решении уравнения (2.3) для резонансных энергий уже неприменима стандартная теория возмущений по псевдопотенциалу. Из-за того что система базисных функций в (2.2) переполнена и неортогональна, нельзя вычислить зонную структуру переходного металла, пользуясь концепцией псевдопотенциалов. Кроме того, W металла (2.4), а следовательно, и псевдоволновая функция $\varphi_k(r)$ определены в (2.3), (2.4) неоднозначно (см. гл. 1 § 1). Перечисленные обстоятельства являются серьезным препятствием при обобщении метода псевдопотенциалов на случай переходных металлов.

Чтобы устранить неоднозначность W (2.4), в [63] использовалась сложная процедура оптимизации [8, гл. 8]. В итоге, вместо W (2.4) в расчетах используется оптимизированный псевдопотенциал, отвечающий «наиболее гладкой» псевдоволновой функции $\varphi_k(r)$ [63] (ср. с (1.64)),

$$\begin{aligned} W_{\text{opt}} |k\rangle = & V |k\rangle + \sum_{t=\alpha, d} (\langle k | H | k \rangle - E_t) |t\rangle \langle t | k \rangle + \\ & + \sum_{t, t'} (\langle k | H | k \rangle - E_t) \langle k | t \rangle \langle t | k \rangle \frac{|t'\rangle \langle t' | k \rangle}{1 - \langle k | \mathcal{P} | k \rangle} + \\ & + \sum_d [(|d\rangle \langle d | \Delta | k \rangle + \text{э. с.}) + (\langle k | d \rangle \langle d | \Delta | k \rangle + \text{э. с.}) \mathcal{P} | k \rangle]. \quad (2.8) \end{aligned}$$

Обозначения те же, что и в гл. 1, § 3. При этом остается проблема аккуратного учета эффектов $s-d$ -резонанса. В [63] рассматривались с применением оптимизированных W (2.8) благородные $3d$ -металлы, в которых зона d -состояний находится ниже дна зоны проводимости. Развитый авторами [62, 63] метод наиболее пригоден для изучения металлов с полностью заполненными или пустыми d -зонами, когда эффекты $s-d$ гибридизации существенны и их нужно учитывать, однако сам потенциал W^g мал и можно пользоваться теорией возмущений. К таким металлам принадлежат благородные металлы, цинк, кадмий, кальций, стронций. В наиболее законченном виде этот подход изложен в работах [45, 64].

Для решения проблемы резонансных состояний в [65] предложена ренормализация потенциала гибридизации.

$$W^g = \frac{\Delta |d\rangle \langle d | \Delta}{E - E_d} \rightarrow W^g(\lambda) = \lambda \frac{\Delta |d\rangle \langle d | \Delta}{E - \tilde{E}_d - \lambda(E_d - \tilde{E}_d)}. \quad (2.9)$$

Из (2.9) видно, что $W^g(\lambda) = W^g$ при $\lambda = 1$. Соответствующим выбором параметра \tilde{E}_d , имеющего смысл резонансной энергии, можно добиться, чтобы $E - \tilde{E}_d$ было большой величиной, а W^g — малой. В промежуточных выкладках автор [65] пользуется разложением по параметру λ , считая, что $\lambda \ll 1$, а в конечных формулах полагает,

что $\lambda = 1$. В рамках предложенной схемы в [66] рассмотрены благородные металлы и кальций.

В [67, 68] развита модификация метода модельного гамильтониана к переходным металлам. Авторы [67, 68] учитывали сильное резонансное рассеивание коллективизированных электронов на d -состояниях ионных остовов с помощью ряда параметров.

Заканчивая этот краткий обзор, следует более подробно остановиться на направлении, связанном с вычислением из первых принципов сингулярных атомных псевдопотенциалов [69—72].

Уравнение

$$[T + V(n(\mathbf{r}))] \Psi_i^{(c,v)}(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i^{(c,v)}(\mathbf{r}), \quad t = n, l, \quad (2.10)$$

определяющее энергетический спектр атома (символы c, v обозначают соответственно состояния ионного остова и валентных электронов), заменяется псевдоволновым уравнением для валентных электронов [69, 70]

$$[T + W^l + V_v(\rho(\mathbf{r}))] \chi_{nl}(\mathbf{r}) = \lambda_{nl} \chi_{nl}(\mathbf{r}), \quad (2.11)$$

где $\chi_{nl}(\mathbf{r})$ — псевдоорбитали атома,

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{t \in \{l^v\}} \chi_t(\mathbf{r}) \chi_t^*(\mathbf{r}'), \quad t = n, l, \quad (2.12)$$

есть плотность «псевдозаряда» валентных электронов, W^l — l -я компонента псевдопотенциала, l — орбитальное квантовое число. Следует учесть, что потенциал валентных электронов $V_v(\rho(\mathbf{r}))$ в (2.11) является функционалом только плотности псевдозаряда $\rho(\mathbf{r})$ (2.12). Ясно, что в общем случае если переход от (2.10) к (2.11) не является преобразованием подобия, то собственные значения (2.10) и (2.11) для состояний валентных электронов не совпадают: $E_i^{(v)} \neq \lambda_i^{(v)}$.

Можно потребовать, чтобы нормированные псевдоорбитали $\chi_{nl}(\mathbf{r})$ (2.11) были натянуты на подпространство собственных состояний атома той же симметрии, т. е. [69]

$$\chi_{nl}(\mathbf{r}) = \sum_{n'}^{c,v} C_{n'n}^{(l)} \Psi_{n'l}(\mathbf{r}), \quad (2.13)$$

а собственные значения уравнений (2.10), (2.11), отвечающие состояниям валентных электронов, совпадали

$$\lambda_{nl}^{(v)} = E_{nl}^{(v)}.$$

Суммирование в (2.13) ведется по всем атомным орбиталим симметрии l , известным из решения задачи Хартри — Фока для свободного атома [32]. Коэффициенты $C_{n'n}^{(l)}$ в (2.13) удовлетворяют условию [69]

$$\sum_{n'}^{c,v} |C_{n'n}^{(l)}|^2 = 1. \quad (2.14)$$

Очень важно уяснить разницу между (2.13) и обычным разложением неизвестной функции по некоторому базису. Система атомных функций $\{\Psi_{nl}\}$ в (2.13) заведомо не полная; вместе с тем для коэффициентов $C_{n'l}^{(l)}$ в (2.13) выполняется условие (2.14). Следовательно, псевдоорбитали $\chi_{nl}(\mathbf{r})$ (2.13) можно трактовать как результат унитарного преобразования (поворота) собственных волновых функций атома той же симметрии l . Рассмотрим конкретный пример. Атомная $3s$ -псевдоорбиталь кремния согласно (2.13) имеет вид

$$\chi_{3s}(\mathbf{r}) = C_{1s, 3s}^{(0)} \Psi_{1s}(\mathbf{r}) + C_{2s, 3s}^{(0)} \Psi_{2s}(\mathbf{r}) + C_{3s, 3s}^{(0)} \Psi_{3s}(\mathbf{r}),$$

причем

$$C_{1s, 3s}^2 + C_{2s, 3s}^2 + C_{3s, 3s}^2 = 1.$$

Поскольку $C_{3s, 3s} < 1$, то наблюдается стабильное различие между Ψ_{3s} и χ_{3s} во всей области значений r . Это недостаток метода, если учесть, что нужно знать истинную плотность распределения электронов, а не $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{v}')$ (2.12).

Псевдопотенциал W^l в (2.11) имеет вид [69]

$$\begin{aligned} W^l(\mathbf{r}) = & \left(U_l(\mathbf{r}) - \frac{z}{r} \right) + \left\{ -\frac{A-z}{r} + V_c[n_{\text{core}}(\mathbf{r})] + V_{xc}[n_{\text{core}}(\mathbf{r})] \right\} + \\ & + \{ V_{xc}[n_{\text{core}}(\mathbf{r}) + n_v(\mathbf{r})] - V_{xc}[n_{\text{core}}(\mathbf{r})] - V_{xc}[n_v(\mathbf{r})] \} + \\ & + \{ V_c[n_v(\mathbf{r})] - V_c[\rho(\mathbf{r})] \} + \{ V_{xc}[n_v(\mathbf{r})] - V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \}. \end{aligned} \quad (2.15a)$$

Напомним, что A — атомный номер (заряд ядра), z — валентность, $n_v(\mathbf{r})$ — истинная плотность валентных электронов, остальные обозначения те же, что и в § 5 гл. 1. «Отталкивательный потенциал» $U_l(\mathbf{r})$ в (2.15) определяется такой формулой [69]:

$$U_l(\mathbf{r}) = \frac{\sum_{n'} C_{n'l}^{(l)} [E_{nl}^{v'} - E_{nl}^{(c,v)}] \Psi_{n'l}(\mathbf{r})}{\sum_n C_{n'l}^{(l)} \Psi_{n'l}(\mathbf{r})}. \quad (2.156)$$

Второе слагаемое в (2.15a) — потенциал ионного остова, третье — результат выделения в обменно-корреляционном потенциале, являющемся функционалом полной электронной плотности членов, связанных отдельно с электронами остова и валентными электронами.¹² Четвертый и пятый члены в (2.15a) представляют собой, соответственно, кулоновский и обменно-корреляционный потенциалы ортогонализационной дырки [69].

Атомный псевдопотенциал $\sum_l W^l$ будет более слабым, чем истинный потенциал атома, если потребовать, чтобы атомные псевдоорбитали валентных электронов $\chi_{nl}(\mathbf{r})$ в (2.11) не имели узлов. Псевдопотенциал W^l (2.15) — сингулярный: на малых расстояниях от ядра $U_l(\mathbf{r})$ имеет следующую асимптотику:

¹² Фактически в (2.15a) добавили и вычли слагаемые $V_{xc}[n_{c,v}(\mathbf{r})]$.

$$U_l \rightarrow \frac{C_l}{r^2} \quad \text{при } r \rightarrow 0,$$

причем $C_l > 0$. В [70] показано, что атомный псевдопотенциал (2.15) с максимальной точностью воспроизводит рассеивающие свойства истинного потенциала атома, если интеграл от псевдозарядовой плотности $\rho(r)$ (2.12) в интервале $0 \leq r \leq r_c$ (r_c — эффективный ионный радиус) равен интегралу от истинной плотности $n_v(r)$. Псевдопотенциалы, удовлетворяющие такому требованию, называют псевдопотенциалами, сохраняющими норму [70]. В [71, 72] псевдопотенциалы вычислены из первых принципов для большинства элементов Периодической системы Д. И. Менделеева. Сохраняющие норму атомные псевдопотенциалы можно аппроксимировать сравнительно небольшим набором простых аналитических функций [71]. Важным представляется тот факт, что вычисленные для свободных атомов сингулярные псевдопотенциалы вида (2.15) могут быть с успехом применены для описания различных свойств твердых тел [72]. При этом единственным эффектом среды является экранирование затравочных атомных псевдопотенциалов. Развитый в [69—71] подход имеет свои ограничения. Из (2.15б) видно, если в остова иона нет состояний, характеризуемых некоторым значением орбитального квантового числа l , то на валентный электрон, находящийся в состоянии той же симметрии l , действует истинный потенциал $V(r)$, поскольку в этом случае $C_{nn'}^{(l)} = \delta_{nn'}$ и $U_l \equiv 0$ (см. (2.15б), (2.13)). В силу этого, сингулярные атомные псевдопотенциалы (2.15) мало пригодны для анализа переходных $3d$ -металлов, редкоземельных металлов: ряды теории возмущений по W медленно сходятся.

Из всего сказанного следует, что проблема развития теории псевдопотенциалов, которая была бы применима к широкому классу переходных и редкоземельных металлов, представляется актуальной. В данной главе изложен подход к решению этой проблемы, основанный на использовании формализма ПОПВ [73, 37].

Показано, что метод ПОПВ в отличие от ранее известных позволяет выполнить аналитически наиболее принципиальные пункты расчета зонного спектра. Важным обстоятельством является то, что совокупность пробных функций, по которым ведется разложение искомым волновых функций валентных электронов, образует полный и ортонормированный базис [37].

§ 2. Практические аспекты построения базиса полностью ортогонализированных плоских волн применительно к переходным металлам

Ограничимся анализом переходных $3d$ -металлов, когда эффектами спин-орбитального взаимодействия можно пренебречь. Рассматривается так называемый спин-ограниченный случай, когда атомные орбитали внешних незаполненных $3d$ -оболочек не зависят от ориентации спина [7], т. е. не учитывается мультиплетная структура $3d$ -уровней свободных атомов переходных металлов.

Предположим, что волновые функции электронов внутренних оболочек ионных остовов кристалла $\Psi_{nlm}(\mathbf{r})$ известны и равны соответствующим функциям $\Psi_{nlm}^{HF}(\mathbf{r})$, найденным при решении задачи Хартри — Фока для свободного атома, а Ψ_{nlm}^{HF} , центрированные на разных узлах, не перекрываются. Другими словами, к ним применимы приближения (1.33), (1.24). Волновые функции электронов внешних незаполненных d -оболочек и электронов проводимости (s -электронов) неизвестны.

Для их определения нужно решить уравнение

$$(T + V(\mathbf{r}))\Psi_{ik}(\mathbf{r}) = E_{ik}\Psi_{ik}(\mathbf{r}), \quad t = s, d. \quad (2.16)$$

Квантовое число k характеризует состояния валентных электронов, t — индекс зоны, E_{ik} — как функции волнового вектора k описывают электронный спектр переходного металла. Ищем Ψ_{ik} на базисе ПОПВ. Применительно к переходным металлам базис ПОПВ имеет такую структуру [37, 73]:

$$|\alpha\rangle \oplus |\tilde{d}\rangle \oplus \{COPW\}. \quad (2.17)$$

Базис (2.17) состоит из прямой суммы трех взаимно ортогональных подпространств, компонентами которых являются соответственно блоховские функции атомных орбиталей электронов ионных остовов — $|\alpha_k\rangle$, ортонормированных орбиталей внешних d -оболочек — функции $|\tilde{d}_k\rangle$ и $\{COPW_k\}$ -функции. Рассмотрим более подробно векторы подпространств (2.17) для случая переходных 3 d -металлов:

$$|\alpha_k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} |\alpha_{\mathbf{R}}\rangle e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}, \quad (2.18)$$

$$|\alpha_{\mathbf{R}}\rangle = \Psi_{nl}^{HF}(\mathbf{r} - \mathbf{R}),$$

$$n l = 1s, 2s, \dots, 3p, \quad k \in BZ.$$

В силу приближений (1.24), (1.33) $|\alpha_k\rangle$ являются собственными функциями гамильтониана кристалла и взаимно ортогональны: $\langle \alpha_k | \alpha_{k'} \rangle = \delta_{kk'}$. В качестве элементов подпространства $|\tilde{d}\rangle$ рассмотрим атомные орбитали внешних незаполненных d -оболочек свободного атома Ψ_{3dm} , локализованные в узлах \mathbf{R} , m — магнитное квантовое число: $\Psi_{3dm}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \equiv |d m, \mathbf{R}\rangle$. Межатомные расстояния в переходных металлах таковы, что d -орбитали, центрированные на разных узлах \mathbf{R} , перекрываются

$$\langle d m, \mathbf{R} | \mathbf{R}', m' d \rangle = \beta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^{m m'}, \quad (2.19)$$

$\beta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^{m m'}$ — интеграл перекрывания. Векторы базиса $|d m, \mathbf{R}\rangle$ можно ортонормировать [74]

$$|\tilde{d} m, \mathbf{R}\rangle = |\tilde{d} m, \mathbf{R}\rangle - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}} \sum_{m'} \beta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^{m m'} |d m', \mathbf{R}'\rangle + O(\beta^2), \quad (2.20a)$$

$$\langle \tilde{d} m, \mathbf{R} | \mathbf{R}' m', \tilde{d} \rangle \approx \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \delta_{m m'}. \quad (2.20b)$$

Символом $O(\beta^2)$ обозначено слагаемое, пропорциональное квадрату интеграла перекрытия. Ортогональность $|\tilde{d} m, \mathbf{R}\rangle$ функций является приближенной и зависит от того, каким порядком по интегралу перекрытия $\beta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^{m m'}$ мы ограничимся в разложении (2.20a). Например, в линейном приближении по β ортонормированность выполняется с точностью β^2 . Разложение (2.20a) имеет смысл, если $\beta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^{m m'}$ — малый параметр. В [75] детально исследованы интегралы перекрытия внешних d -орбиталей в разных переходных металлах. Приведем некоторые результаты, которые понадобятся нам в дальнейшем. Атомные орбитали $|d m, \mathbf{R}\rangle$ представим в аналитическом виде [76]

$$|d m, \mathbf{R}=0\rangle = (2r_d^{-1})^{n^*+1/2} [(2n^*)]^{-1/2pn^{-1}} \exp(-r/r_d) Y_{dm}, \quad (2.21)$$

где эффективное квантовое число n^* и параметр r_d можно определить или согласно правилу Слэтера [76], или из требования, чтобы $|d m, \mathbf{R}\rangle$ (2.21) наилучшим образом согласовались с соответствующими функциями свободного атома Хартри — Фока [22]. В (2.21) угловая часть

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos\theta) \begin{cases} \frac{\cos m\varphi}{\sqrt{\pi}}, & m > 0, \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, & m = 0, \\ \frac{\sin m\varphi}{\sqrt{\pi}}, & m < 0, \end{cases}$$

$P_l^m(\cos\theta)$ — полиномы Лежандра, θ, φ — сферические координаты. Для атомных $|d m\rangle$ -орбиталей (2.21) интегралы перекрытия $\beta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^{m m'}$ можно вычислить в аналитическом виде. Рассчитаны β_{R0} для всех $3d$ -, $4d$ -, $5d$ -металлов [75]. В табл. 4 приведены значения $\beta_{R0}^{m m}$ (интегралы перекрытия σ -, π - и δ -типов) для некоторых $3d$ -, $5d$ -металлов.

Интегралы перекрытия $\beta_{R0}^{m m}$ вычислялись для расстояний R , отвечающих первой координационной сфере. Данные по R были взяты из [77]. Из табл. 4 видно, что интегралы σ -типа больше, чем π -типа, а δ -типа на порядок меньше, чем π -типа. Такая тенденция наблюдается в $3d$ -металлах. С ростом квантового числа n перекрытие внешних d -орбиталей увеличивается.

В [75] также исследовалась зависимость $\beta_{R0}^{m m}$ от расстояния между ядрами перекрывающихся ионов. В табл. 5 представлена

Т а б л и ц а 4. Интегралы перекрытия внешних d -орбиталей ионов ближайших соседей

Металл	β_{R0}^{σ}	β_{R0}^{π}	β_{R0}^{δ}
Fe	0,109	0,073	—
Co	0,074	0,041	—
Ni	0,048	0,023	—
Cu	0,033	0,014	0,002
Zn	0,010	0,003	$3 \cdot 10^{-4}$
Au	0,196	0,128	0,024

Т а б л и ц а 5. Зависимость интегралов перекрытия d -орбиталей ионов железа от расстояния между ионами

R , ат. ед.	β_{R0}^{σ}	β_{R0}^{π}
$R_1 = 4,68$	0,109	0,073
$R_2 = 5,41$	0,062	0,032
$R_3 = 7,64$	0,005	0,002

такая зависимость для железа R_1, R_2, R_3 — расстояния, отвечающие соответственно первой, второй и третьей координационным сферам. Интегралы перекрытия быстро убывают с расстоянием между перекрывающимися ионами (см. табл. 5), что типично для всех рассмотренных $3d$ -, $4d$ -, $5d$ -металлов. Из сделанных оценок следует: если ортонормировать d -орбитали с точностью до интегралов перекрытия (см. (2.20а)), то в слагаемом, пропорциональном $\beta_{RR'}^{mm'}$, суммирование следует вести только по первым двум координационным сферам, поскольку $\beta_{R,0}^{mm} \ll (\beta_{R,0}^{mm})^2$.

Функции $|dm, \mathbf{R}\rangle$ (2.20а) неортогональны к волновым функциям электронов ионных остовов $|\alpha_{\mathbf{R}}\rangle$. Однако эта неортогональность более высокого порядка малости, чем неортогональность разных $|\tilde{d}m, \mathbf{R}\rangle$. Например, в железе [75]

$$\langle 3p, \mathbf{R} | \mathbf{R}', 3d \rangle \approx O(|\beta_{RR'}^{\sigma}|^{3+4}).$$

Иными словами, интеграл перекрытия $3p$ -орбиталей одного иона с $3d$ -орбиталями соседнего на три-четыре порядка меньше интеграла перекрытия $3d$ -орбиталей этих ионов. Поэтому в рамках той точности, с которой образуются ортонормированные $|\tilde{d}m, \mathbf{R}\rangle$ -орбитали (2.20а), можно считать, что $|\tilde{d}m, \mathbf{R}\rangle$ и $|\alpha_{\mathbf{R}}\rangle$ взаимно ортогональны.

Образует блоховские суммы

$$|\tilde{d}m_{\mathbf{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} |\tilde{d}m, \mathbf{R}\rangle \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}), \quad \mathbf{k} \in Bz, \quad (2.22)$$

совокупность которых образует подпространство $\{\tilde{d}\}$ в (2.17). Следует помнить, что взаимная ортогональность разных $|\tilde{d}m_{\mathbf{k}}\rangle$ (2.22) и их ортогональность к векторам подпространства $\{\alpha\}$ являются приближенными. Степень приближения регулирует интеграл перекрытия $\beta_{RR'}^{mm'}$ (2.19), который для большинства металлов — малый параметр [75] (см. табл. 4 и 5). Например, в случае переходных $3d$ -металлов необходимая во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу точность сохраняется, если при образовании ортонормированных орбиталей $|\tilde{d}m, \mathbf{R}\rangle$ в (2.20а) ограничиться линей-

ным членом по $\beta_{RR'}$ [33]. Компонентами подпространства $\{COPW\}$ в (2.17) являются $|COPW_k\rangle$ -функции (см. гл. 1, § 1, 2)

$$|COPW_k\rangle = \mathcal{L} |k\rangle,$$

представляющие собой плоские волны, трансформированные линейным оператором \mathcal{L} таким образом, что вблизи ядер они ведут себя как атомоподобные функции (Ψ_{4s} — в случае переходных 3d-металлов), а вне остовов похожи на соответствующие $|k\rangle$. Структура оператора \mathcal{L} следующая (ср. с (1.56), (1.70)):

$$\mathcal{L} = (1-S)(1-Q) + \sum_{t=1s}^{3dm} \sum_{k \in BZ} |k\rangle \langle G_t + k|. \quad (2.23)$$

Символ $\sum_t^{3d,m}$ означает, что при $t=3dm$ в качестве $|t_k\rangle$ следует выбрать блоховские функции (2.22):

$$S = \sum_{t=1s}^{3dm} \sum_{k \in BZ} (|t_k\rangle - |G_t + k\rangle) \langle C_{tk}|;$$

$$\langle C_{tk}| = \sum_{t'=1s}^{3dm} M_{tk,t'k}^{-1} \langle t'_k|; \quad (2.24)$$

$$Q = \sum_{t=1s}^{3dm} \sum_k |G_t + k\rangle \langle G_t + k|,$$

где M^{-1} — матрица, обратная M (см. (1.72)),

$$M_{tk,t'k} = \delta_{tk,t'k} - \langle t_k | G_{t'+k} \rangle =$$

$$= \delta_{tk,t'k} - \mathfrak{B}_{t, G_{t'+k}}^* \quad (2.25)$$

Матрица M с элементами (2.25) в случае переходных 3d-металлов состоит из блоков размерности 14×14 , стоящих на главной диагонали, т. е. имеет квазидиагональный вид.¹³

Чтобы полностью определить базис (2.17), нужно задать в (2.24) (2.25) волновые числа G_{nlm} , которые ставятся в соответствие электронным оболочкам иона переходного металла (см. гл. 1, § 3). При выбранных G_{nlm} обращение матрицы M (2.25) можно осуществить

¹³ Квазидиагональный вид матрица M (1.72), (2.25) имеет только в случае идеального кристалла. Ситуация резко усложняется, если рассматривать неупорядоченные переходные металлы (см. гл. 1, § 5, 7).

двоичным образом: или численно, точно, с помощью ЭВМ, или приближенно, аналитически, пользуясь итерационной процедурой (1.81):

$$M = M_0 + M_1, \quad M^{-1} = M_0^{-1} - M_0^{-1} M_1 M^{-1},$$

$$(M^{-1})^0 = M_0^{-1}, \quad (M^{-1})^{(1)} = M_0^{-1} - M_0^{-1} M_1 M_0^{-1} \dots \quad (2.26)$$

В качестве матрицы нулевого приближения M_0 удобно выбрать диагональную матрицу (см. (2.25)):

$$M_0 = (1 - \mathfrak{B}_{t, \mathbf{G}_t + \mathbf{k}}^*), \quad t = 1s, \dots, 3dm.$$

Тогда

$$M_1 = \begin{pmatrix} 0 & -\mathfrak{B}_{1s(\mathbf{G}_{2s} + \mathbf{k})}^* & -\mathfrak{B}_{1s(\mathbf{G}_{2p} + \mathbf{k})}^* \dots \\ -\mathfrak{B}_{2s(\mathbf{G}_{1s} + \mathbf{k})}^* & 0 & -\mathfrak{B}_{2s(\mathbf{G}_{2p} + \mathbf{k})}^* \dots \end{pmatrix}$$

Поскольку модуль коэффициентов ортогональности $\mathfrak{B}_{t(\mathbf{G}_t + \mathbf{k})}$ (1.73) строго меньше единицы [8, 33]

$$|\mathfrak{B}_{t(\mathbf{G}_t + \mathbf{k})}| < 1, \quad (2.27)$$

то итерационная процедура (2.26) должна быть эффективной. Кстати, неравенство (2.27) существенно упрощает и прямой численный расчет обратной матрицы M^{-1} . Аналитический способ приближенного обращения матрицы M более предпочтителен при исследовании тяжелых переходных (4d, 5d) и редкоземельных металлов, когда порядок матрицы M большой.

Функции $|CORW_{\mathbf{k}}\rangle$ ортогональны между собой и к $|\alpha_{\mathbf{k}}\rangle$, $|\tilde{d}m_{\mathbf{k}}\rangle$ в силу своей конструкции (см. гл. 1, § 1). Базис (2.27) является полным [33, 75]:

$$\sum_{nl=1s}^{\text{core}} \sum_{\mathbf{k} \in Bz} |nl_{\mathbf{k}}\rangle \langle nl_{\mathbf{k}}| + \sum_m \sum_{\mathbf{k} \in Bz} |\tilde{d}m_{\mathbf{k}}\rangle \langle \tilde{d}m_{\mathbf{k}}| +$$

$$+ \sum_{\mathbf{k} \notin \{\mathbf{G}_t + \mathbf{k}\}} \mathcal{L} |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| \mathcal{L}^+ = 1. \quad (2.28)$$

Суммирование в последнем слагаемом (2.28) ведется по всем плоским волнам, не принадлежащим подмножеству $\{\mathbf{G}_t + \mathbf{k}\}$. Волновые векторы \mathbf{G}_t принимают такие разные значения, чтобы два подмножества $\{\mathbf{G}_t + \mathbf{k}\}$ и $\{\mathbf{G}_{t'} + \mathbf{k}\}$ не имели общих элементов: $t \neq t'$. В конкретном случае переходных 3d-металлов в качестве \mathbf{G}_t удобно выбрать 14 различных векторов обратной решетки [33].

§ 3. Электронная структура переходных металлов

Приступим к решению уравнения (2.16). Ищем $\Psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, $t=s, d$, на полном и ортонормированном базисе ПОПВ (2.17). В силу приближения компактного остова (1.33), (1.24), которое применимо к электронам заполненных внутренних оболочек ($nl=1s, \dots, 3p$), разложение $\Psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ имеет вид [37]¹⁴.

$$\Psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{i\mathbf{G}}^{(s)}(\mathbf{k}) | COPW_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \rangle + \sum_{m} a_{im}^{(d)}(\mathbf{k}) | \tilde{d}m_{\mathbf{k}} \rangle, \quad (2.29)$$

где $a_{i\mathbf{G}}^{(s)}(\mathbf{k})$, $a_{im}^{(d)}(\mathbf{k})$ — коэффициенты разложения, верхний индекс коэффициентов (s, d) указывает, что векторы базиса (2.17) $| COPW_{\mathbf{k}} \rangle$ описывают делокализованные (s) состояния, а векторы $| \tilde{d}m_{\mathbf{k}} \rangle$ — локализованные (d -типа). Согласно теореме Блоха суммирование в первом слагаемом (2.29) проводится только по векторам обратной решетки \mathbf{G} . Чтобы найти неизвестные коэффициенты $a_{i\mathbf{G}}(\mathbf{k})$, $a_{im}(\mathbf{k})$, подставим (2.29) в (2.16). В результате придем к секулярной задаче

$$\text{Det} \begin{vmatrix} H_{G_i G_j}(\mathbf{k}) - E\delta_{ij}, & H_{G_i dm}(\mathbf{k}) \\ H_{dm, G}(\mathbf{k}), & H_{dm, dm'}(\mathbf{k}) - E\delta_{m m'} \end{vmatrix} = 0, \quad (2.30)$$

где $(H_{G_i G_j} - E\delta_{ij})$, $(H_{G_i dm}(\mathbf{k}))$, $(H_{dm, dm'} - E\delta_{m m'})$ — для каждого фиксированного значения волнового вектора \mathbf{k} — субматрицы порядка $N \times N$, $N \times 5$ и 5×5 , соответственно, с элементами

$$\begin{aligned} H_{G_i G_j}(\mathbf{k}) &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | \mathcal{L}^+ H \mathcal{L} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle; \mathbf{G}_i \notin \{\mathbf{G}_i\}; \\ H_{G_i dm}(\mathbf{k}) &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | \mathcal{L}^+ H | \tilde{d}m_{\mathbf{k}} \rangle; H_{G_i dm} = H_{dm, G_i}^+; \\ H_{dm, dm'} &= \langle dm_{\mathbf{k}} | H | dm'_{\mathbf{k}} \rangle. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Напомним, что знак «+» означает эрмитово сопряжение оператора.

Рассмотрим действие гамильтониана металла на компоненты базиса (2.17). Согласно приближению компактного остова (1.33) (см. (1.34))

$$H | \alpha_{\mathbf{R}} \rangle = H | nl, \mathbf{R} \rangle = E_{nl}^{cr} | nl, \mathbf{R} \rangle;$$

$$E_{nl}^{cr} = E_{nl}^{HF} + \delta E_{nl}, \quad (2.32)$$

где E_{nl}^{HF} — собственное значение энергии, найденное из решения задачи Хартри — Фока для свободного атома, δE_{nl} — сдвиги энергии электронов ионных остовов в металле (E_{nl}^{HF} — известные величины [22, 32]). В кристалле, обладающем трансляционной симмет-

¹⁴ Согласно (1.33) $\Psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ и $| nl_{\mathbf{k}} \rangle$ (2.18), как собственные функции одного и того же гамильтониана кристалла, взаимно ортогональны. Поэтому коэффициенты разложения $\Psi_{i\mathbf{k}}$ по векторам $| nl_{\mathbf{k}} \rangle$, $nl=1s, \dots, 3p$, тождественно равны нулю.

рий, сдвиги собственных значений энергии остовных электронов δE_{nl} в (2.32) зависят только от квантовых чисел nl и не зависят от координат ионов. Поэтому результат действия оператора H на блоховские функции (2.18) можно представить в виде

$$H | nl_{\mathbf{k}} \rangle = E_{nl}^{cr} | nl_{\mathbf{k}} \rangle. \quad (2.33)$$

Ортонормированные $|\tilde{d}m, \mathbf{R}\rangle$ орбитали (2.20а) не являются собственными функциями гамильтониана металла, так что [37]

$$H |\tilde{d}m, \mathbf{R}\rangle = E_{dm}^{cr} |\tilde{d}m, \mathbf{R}\rangle + \Delta |\tilde{d}m, \mathbf{R}\rangle, \quad (2.34a)$$

где

$$E_{dm}^{cr} = \langle \tilde{d}m, \mathbf{R} | H | \mathbf{R}, \tilde{d}m \rangle \quad (2.34b)$$

есть среднее значение гамильтониана кристалла на ортонормированных орбиталях (2.20а) (ср. с (2.5)). Оператор Δ задается формулой вида (2.6), в которой $|d\rangle$ следует заменить на $|\tilde{d}m, \mathbf{R}\rangle$:

$$\Delta |\tilde{d}m, \mathbf{R}\rangle = \delta V_{\mathbf{R}} |\tilde{d}m, \mathbf{R}\rangle - |\tilde{d}m, \mathbf{R}\rangle \langle \mathbf{R}, \tilde{d}m | \delta V_{\mathbf{R}} | \tilde{d}m, \mathbf{R}\rangle. \quad (2.34b)$$

Для доказательства соотношения (2.34а) достаточно умножить его слева на $\langle \tilde{d}m, \mathbf{R} |$ и учесть определение (2.34в). Если в разложении (2.20а) для $|\tilde{d}m, \mathbf{R}\rangle$ ограничиться линейным членом по интегралу перекрытия $\beta_{RR'}$, то при расчете E_{dm}^{cr} (2.34б) необходимо вычислить только двухцентровые интегралы. Для их расчета можно воспользоваться схемой, описанной в [78]. В силу трансляционной симметрии кристалла E_{dm}^{cr} не зависят от координаты узла. Тогда результат действия H на блоховские функции $|\tilde{d}m_{\mathbf{k}}\rangle$ (2.22) представляется в такой форме [33, 37]:

$$H |\tilde{d}m_{\mathbf{k}}\rangle = E_{dm}^{cr} |\tilde{d}m_{\mathbf{k}}\rangle + \Delta |\tilde{d}m_{\mathbf{k}}\rangle. \quad (2.35)$$

Оператор Δ в (2.35) действует на отдельные слагаемые блоховской функции $|\tilde{d}m_{\mathbf{k}}\rangle$ (2.22) согласно формуле (2.34в).

С учетом (2.35) матричные элементы (2.31) переписываются следующим образом:

$$H_{dm, dm}(\mathbf{k}) = \langle \tilde{d}m_{\mathbf{k}} | H | \tilde{d}m_{\mathbf{k}} \rangle = E_{dm}^{cr}(\mathbf{k}), \quad H_{dm, dm'}(\mathbf{k}) = \langle dm_{\mathbf{k}} | \Delta | \tilde{d}m'_{\mathbf{k}} \rangle,$$

$$H_{G_i, dm}(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | \mathcal{L}^+ \Delta | \tilde{d}m_{\mathbf{k}} \rangle, \quad H_{dm, G_i}(\mathbf{k}) = H_{G_i, dm}^+(\mathbf{k}). \quad (2.36)$$

Из (2.36) видно преимущества того, что базис ПОПВ (2.17) является ортонормированным. Вследствие ортогональности компонентов базиса все большие по абсолютной величине постоянные ($\sim E_{dm}^{cr}(\mathbf{k})$) не дают вклада в матричные элементы субматриц $(H_{G_i, dm})$, (H_{dm, G_i}) . Поэтому элементы $(H_{G_i, dm})$ можно считать малым параметром [33]. Также малым параметром в сравнении с E_{dm}^{cr} являются недиагональные элементы субматрицы $(H_{dm, dm'} - E \delta_{mm'})$. В этом можно убедиться, выполнив конкретные численные расчеты для переходных 3d-металлов [33, 79]. Однако такой же вывод может быть получен

с помощью следующих качественных соображений. Недиagonальные матричные элементы (2.36) тождественно равны нулю при $\delta V_R = \text{const}$ (см. (2.34в)). Следовательно, если отклонение потенциала кристалла от потенциала свободного атома δV_R слабо меняется в области максимума атомной $|dm, R\rangle$ -орбитали, то $H_{dm, dm'}$ и $H_{G, dm}(\mathbf{k})$ малы. Это обстоятельство очень упрощает решение секулярной задачи (2.30).

Чтобы показать преимущества использования ортонормированного базиса, вычислим $E_{dm}(\mathbf{k})$. Учитывая (2.22), (2.20а) и (2.34), получаем

$$E_{dm}(\mathbf{k}) = \langle \tilde{d}m_{\mathbf{k}} | H | \tilde{d}m_{\mathbf{k}} \rangle = E_d^{HF} + \langle dm, \mathbf{R} | \delta V_R | \mathbf{R}, dm \rangle + \\ + \frac{1}{N} \sum_{R_1 \neq R} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}-R_1)} \langle dm, \mathbf{R}_1 | \delta V_R | \mathbf{R}, dm \rangle - \frac{1}{N} \sum_{R \neq R_1 \neq R_2} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}-R_1)} \times \\ \times \beta_{R_1 R_2}^{mm} \langle dm, \mathbf{R}_2 | \delta V_R | \mathbf{R}, dm \rangle. \quad (2.37)$$

Распишем более детально последние два слагаемые (2.37). Если поместить начало координат в узле R , то

$$\frac{1}{N} \sum_{R_1 \neq R} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}-R_1)} \langle dm, \mathbf{R}_1 | \delta V_R | \mathbf{R}, dm \rangle = \\ = \sum_{R' \neq 0} e^{i\mathbf{k}R'} \int \Psi_{3dm}^*(\mathbf{r}-R') \delta V(\mathbf{r}) \Psi_{3dm}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.38a)$$

$$\frac{1}{N} \sum_{R_1 \neq R_2 \neq R} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}-R_1)} \beta_{R_1 R_2}^{mm} \langle dm, \mathbf{R}_2 | \delta V_R | \mathbf{R}, dm \rangle = \\ = \sum_{R' \neq R''} \beta_{R' R''}^{mm} e^{i\mathbf{k}R'} \int \Psi_{3dm}(\mathbf{r}-R') \delta V(\mathbf{r}) \Psi_{3dm}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.38б)$$

где $R' = R_1 - R$, $R'' = R_2 - R$. При вычислении интегралов (2.38) мы сталкиваемся с проблемой расчета трицентровых интегралов. Важно оценить их вклад в (2.38), хотя он заведомо меньше, чем от двухцентровых. Можно заметить, что слагаемые в третьем и четвертом членах (2.37), зависящие от координат трех ионов, с противоположными знаками, хотя полностью не компенсируют друг друга. Поэтому мы их опустим, т. е., вычисляя эффекты кристаллического поля в (2.38а), ограничиваемся учетом вклада в $\delta V(\mathbf{r})$ только от ионов, расположенных в тех же узлах R' , что и фигурирующая волновая функция $\Psi_{dm}(\mathbf{r}-R')$, (см. (2.38а) и пренебрежем (2.38б). Таким образом, использование ортонормированного базиса позволяет в известной мере обосновать приближение двухцентровых интегралов при вычислении $E_{dm}(\mathbf{k})$ (2.37).

Рассмотрим матричные элементы $H_{G, G_i}(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | \mathcal{L}^+ H \mathcal{L} \times$

$\times | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle$. Выделим в выражении $\mathcal{L}^+ H \mathcal{L}$ (см. (1.59)) оператор кинетической энергии

$$\mathcal{L}^+ H \mathcal{L} = T + W. \quad (2.39)$$

Оператор W в (2.39) имеет смысл псевдопотенциала переходного металла [73]. Подставим в (2.39) явные выражения для операторов \mathcal{L} , (2.23), (2.24), \mathcal{L}^+ и учтем (2.33), (2.34а), (2.35). Для упрощения записи, воспользовавшись в (2.24) приближением больших волновых векторов \mathbf{G}_i , (1.61), (1.62), получим следующее выражение для псевдопотенциала W переходного металла (ср. с (1.63)):

$$\begin{aligned} W = & V + \sum_{l=1s}^{3\bar{d}m} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \{ (\langle \mathbf{G}_l + \mathbf{k} | H | \mathbf{G}_l + \mathbf{k} \rangle - E_l^{cr}) | t_{\mathbf{k}} \rangle \langle t_{\mathbf{k}} | + \\ & + (H | \mathbf{G}_l + \mathbf{k} \rangle \langle t_{\mathbf{k}} | + \text{э. с.}) \} + \\ & + \sum_{l \neq l'=1s}^{3\bar{d}m} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \in BZ} | t_{\mathbf{k}} \rangle \langle \mathbf{G}_l + \mathbf{k} | V | \mathbf{G}_{l'} + \mathbf{k}' \rangle \langle t'_{\mathbf{k}'} | + \\ & + \sum_{m, \mathbf{k} \in BZ} (| \bar{d}m_{\mathbf{k}} \rangle \langle \bar{d}m_{\mathbf{k}} | \Delta + \text{э. с.}). \end{aligned} \quad (2.40)$$

Оператор W (2.40) обладает всеми свойствами, присущими классу псевдопотенциалов [73]. Они подробно рассмотрены в гл. 1, § 3. Здесь только отметим, что W (2.40) не зависит от энергий состояний валентных электронов $E_{l\mathbf{k}}$ (ср. с (2.4)), что сильно упрощает расчет электронного спектра при использовании псевдопотенциалов. Кроме того, матричные элементы W (2.40) обладают очень важным свойством [33, 79]:

$$| \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | W | \mathbf{k} \rangle | \ll \frac{1}{2} | \mathbf{k} + \mathbf{G} |^2.$$

Поэтому недиагональные элементы субматрицы $(H_{G_i G_j}(\mathbf{k}) - E \delta_{ij})$ в (2.30) являются малым параметром. Наличие малых параметров существенно облегчает расчет зонной структуры переходных металлов методом ПОПВ.

Приступим к решению секулярной задачи (2.30). Методом Левдина (см. гл. 1, § 4) матрицу в (2.30) можно квазидиагонализировать [37]

$$\begin{pmatrix} \tilde{H}_{G_i G_j}(\mathbf{k}) - E \delta_{ij} & 0 \\ 0 & \tilde{H}_{d_m, d_m'}(\mathbf{k}) - E \delta_{m m'} \end{pmatrix}, \quad (2.41)$$

где

$$(\tilde{H}_{G G'} - E \delta_{G G'}) = (H_{G G'} - E \delta_{G G'}) - (H_{G, d_m}) (H_{d_m, d_m'} - E \delta_{m m'})^{-1} (H_{d_m', G'}),$$

$$(\tilde{H}_{d_m, d_m'} - E \delta_{m m'}) = (H_{d_m, d_m'} - E \delta_{m m'}) -$$

$$-(H_{dm, G})(H_{GG'} - E\delta_{GG'})^{-1}(H_{G', dm'}). \quad (2.42)$$

Зонный спектр s -электронов переходного металла (для каждого фиксированного значения волнового вектора \mathbf{k} определяется собственными значениями матрицы):

$$(\tilde{H}_{GG'}(\mathbf{k}) - E\delta_{GG'}). \quad (2.43)$$

Поскольку матричные элементы субматриц $(H_{G, dm})$, $(H_{dm, G})$ являются малым параметром, то обратная матрица $(H_{dm, dm'} - E\delta_{mm'})^{-1}$ в (2.42) ищется в более низком приближении, чем собственные значения (2.43). Например, в рамках второго порядка теории возмущений по псевдопотенциалу $(H_{dm, dm'} - E\delta_{mm'})^{-1}$ необходимо вычислить в нулевом приближении по W [33, 37]. Чтобы найти собственные значения субматрицы $(H_{dm, dm'} - E\delta_{mm'})$, нужно знать самосогласованный потенциал кристалла $V(\mathbf{r})$, который определяется формулой

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} [\mathcal{V}_{\text{яцс}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + \mathcal{V}_{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R})] + V_{\mathcal{V}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})], \quad (2.44)$$

где $\mathcal{V}_{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, $V_{\mathcal{V}}(\mathbf{r})$, $\mathcal{V}_{\text{яцс}}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ — кулоновские потенциалы, создаваемые соответственно электронами остова ($1s, \dots, 3p$), валентными (s, d) электронами и ядром, $V_{\text{xc}}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]$ — обменно-корреляционный потенциал — функционал полной электронной плотности $n_{\text{tot}}(\mathbf{r})$.

Введем обозначение $(H_{dm, dm'} - E)^{(0)} = (E - E_{dm}^{\text{LCAO}}(\mathbf{k}))$. Символ «0» — означает номер итерации. В качестве нулевого (исходного) приближения воспользуемся следующим «затравочным» выражением для полной электронной плотности [33, 37] (см. также гл. 1, § 5 и приложение 2)

$$\begin{aligned} n_{\text{tot}}^{(0)}(\mathbf{r}) = & \sum_{i=1s}^{3dm} \sum_{\mathbf{R}} c_i^0 \Psi_i^{\text{HF}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \Psi_i^{\text{HF}*}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + \\ & + \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} \mathcal{L} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \mathcal{L}^+, \end{aligned} \quad (2.45)$$

где c_i^0 — числа заполнения атомных орбиталей. Предполагается, что они не зависят от координат узлов, а только от квантовых чисел $t = nl, m$. Ясно, что

$$c_i^0 \equiv 1 \quad \text{при } t = 1s, \dots, 3p.$$

В свободном атоме для внешних частично заполненных 3 d -оболочек числа заполнения c_{3dm}^0 принимают два значения:

$$c_{3dm}^0 = \begin{cases} 1, & \text{если } |dm\rangle \text{ — орбиталь занята;} \\ 0 & \text{— в противном случае,} \end{cases}$$

причем

$$\sum_m c_{3dm}^0 = z_{3d}^0,$$

где z_{3d}^0 — число $3d$ -электронов в свободном атоме. Далее будет показано, что в кристалле вследствие гибридизации средние (в расчете на один атом) числа локализованных $3dm$ -электронов z_{dm}^* не равны z_{3dm}^0 свободного атома и являются, в принципе, дробными числами.

Импульс Ферми k_F переходного металла определен в следующем параграфе (см. гл. 2, § 4). С помощью $n_{\text{tot}}^{(0)}(\mathbf{r})$ можно вычислить в нулевом приближении потенциал кристалла $V(\mathbf{r})$ (2.44) и найти $E_{dm}^{LCAO}(\mathbf{k})$. Поиск $E_{dm}^{LCAO}(\mathbf{k})$ похож на решение задачи о структуре d -зон переходного металла модифицированным методом сильной связи (отсюда обозначение $E_{dm}^{LCAO}(\mathbf{k})$.) Модификация метода заключается в следующем. Во-первых, волновая функция валентных s -электронов описывается не блоховской суммой $4s$ -атомных орбиталей, а функцией $|\mathcal{L} | \mathbf{k} \rangle$ ($COPW_{\mathbf{k}}$), которая более близка к истинной $\Psi_{s\mathbf{k}}^{\text{cr}}(\mathbf{r})$. При этом отпадает необходимость вычисления сложных многоцентровых интегралов, обусловленных сильным перекрыванием $4s$ -атомных орбиталей, что упрощает метод. Во-вторых, блоховская сумма $|\tilde{d}m_{\mathbf{k}} \rangle$ (2.22) строится на ортонормированных $|\tilde{d}m, \mathbf{R} \rangle$ -орбиталях.

Вычислив $E_{dm}^{LCAO}(\mathbf{k})$, перепишем (2.43) с учетом (2.36) в виде [37]

$$(\tilde{H}_{G_i G_j}(\mathbf{k}) - E \delta_{ij}) = ([T_{G_i G_j}(\mathbf{k}) - E] \delta_{ij} + \tilde{W}_{G_i G_j}), \quad (2.46)$$

где

$$T_{G_i G_j}(\mathbf{k}) = |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 / 2; \quad \tilde{W}_{G_i G_j} = W_{G_i G_j} + W_{G_i G_j}^g. \quad (2.47)$$

Перенормированный псевдопотенциал W представляет собой сумму истинного псевдопотенциала (2.40) и потенциала гибридизации W^g , учитывающего эффекты перемешивания s -, d -зон. Матричные элементы потенциала гибридизации определяются такой формулой [33, 37]:

$$W_{G_i G_j}^g(\mathbf{k}) = \sum_m \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | \mathcal{L}^+ \Delta | \tilde{d}m_{\mathbf{k}} \rangle \langle \tilde{d}m_{\mathbf{k}} | \Delta \mathcal{L} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle}{E - E_{dm}^{LCAO}(\mathbf{k})}. \quad (2.48)$$

В отличие от результатов работ [62, 63] в знаменателе (2.48) вместо параметра E_d (2.5), характеризующего положение середины d -зоны, фигурирует спектр dm -зон, найденный модифицированным методом линейной комбинации атомных орбиталей ($LCAO$).

Учет в потенциале гибридизации W^g деталей спектра d -зон особенно важен для резонансных состояний, определяемых условием (ср. с (2.7))

$$k^2 / 2 + \langle \mathbf{k} | \tilde{W} | \mathbf{k} \rangle \approx E_{dm}^{LCAO}(\mathbf{k}).$$

Для таких состояний задача решается следующим образом. Ищем волновые функции валентных электронов в нулевом порядке по псевдопотенциалу (ср. с (2.29))

$$\Psi_{ik}^{(0)}(\mathbf{r}) = a_{ik}^{(s)} \mathcal{L} | \mathbf{k} \rangle + \sum_m a_{im}^{(d)}(\mathbf{k}) | \tilde{d}_{m\mathbf{k}} \rangle. \quad (2.49)$$

Заметим, что коэффициенты разложения $a_{l,km}$ можно найти в аналитическом виде [80]. Подставив (2.49) в (2.16), получим секулярное уравнение порядка 6×6 :

$$\text{Det} \begin{vmatrix} H_{kk} - E, & H_{k,m_1} & \dots & H_{k,m_5} \\ H_{m_1,k}, & H_{m_1,m_1} - E & & \\ H_{m_5,k}, & & & H_{m_5,m_5} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (2.50)$$

Решив (2.50), найдем $E_s^{(0)}(\mathbf{k})$, $E_{dm}^{(0)}(\mathbf{k})$, т. е. спектр переходного металла в нулевом порядке по псевдопотенциалу. Если подставить в (2.48) вместо E решение $E_s^{(0)}(\mathbf{k})$ (2.50), отвечающее s -зоне, то потенциал гибридизации будет слабым во всем интервале значений волнового вектора \mathbf{k} : знаменатель не обращается в нуль, для резонансных энергий он имеет порядок $|H_{km}|$, в то время как числитель (2.48) пропорционален $|H_{k+G, dm}|^2 \ll |H_{km}|$. Конкретные численные расчеты W^g , выполненные для типичных переходных металлов железа, кобальта, никеля в [33, 79], подтверждают этот вывод.

Таким образом, метод ПОПВ позволил корректно определить потенциал гибридизации, а тем самым успешно решить проблему описания эффектов s - d -резонанса на языке теории псевдопотенциалов. Заканчивая анализ выражения для потенциала гибридизации (2.48), обратим внимание на важность присутствия в числителе операторов \mathcal{L} , \mathcal{L}^+ . (Потенциал гибридизации, полученный в рамках других подходов [62, 63, 65], имеет сходную структуру, только в числителе (2.48) операторы \mathcal{L} , \mathcal{L}^+ нужно заменить единичными.)

Из (2.48), видно: при $\Delta = \text{const}$ в силу ортогональности векторов $| \text{COP} W_{\mathbf{k}} \rangle$, $| \tilde{d}_{m\mathbf{k}} \rangle$ потенциал гибридизации тождественно равен нулю. Последнее не выполняется, если $\mathcal{L} \rightarrow I$, $\mathcal{L}^+ \rightarrow I$, так что такая замена завышает эффекты гибридизации.

Если перенормированный псевдопотенциал переходного металла (2.47) определен, то далее расчет энергетического спектра s -электронов (поиск собственных значений матрицы (2.46)) ведется хорошо разработанными методами (см. [10, 11, 36]). Задачу можно решать итерациями, при этом следует помнить, что обратную матрицу $(H_{dm, dm'} - E \delta_{mm'})^{-1}$ нужно искать в более низком (на два порядка по псевдопотенциалу) приближении, чем искомый энергетический спектр.

Структуру d -зон удобнее исследовать, рассматривая матрицу $(\tilde{H}_{dm, dm'} - E \delta_{mm'})$ (2.42). Распишем ее более детально (см. [33, 37])

$$\left(\left(H_{n_1 m_1}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{G}} \frac{H_{m_1 \mathbf{G}} H_{\mathbf{G} m_1}}{E_s(\mathbf{k}, \mathbf{G}) - E_{m_1}^{(0)}(\mathbf{k})} - E \quad \dots \quad H_{m_1 m_5} + \sum_{\mathbf{G}} \frac{H_{m_1 \mathbf{G}} H_{\mathbf{G}} H_{\mathbf{G} m_5}}{E_s(\mathbf{G}) - E_{m_5}^{(0)}(\mathbf{k})} \right) \right. \\ \left. H_{m_5 m_1} + \sum_{\mathbf{G}} \frac{H_{m_5 \mathbf{G}} H_{\mathbf{G} m_1}}{E_s(\mathbf{k}, \mathbf{G}) - E_{m_1}^0} \quad \dots \quad H_{m_5 m_5} + \sum_{\mathbf{G}} \frac{H_{m_5 \mathbf{G}} H_{\mathbf{G} m_5}}{E_s(\mathbf{k}, \mathbf{G}) - E_{m_5}^0(\mathbf{k})} - E. \right) \quad (2.51)$$

Здесь $E_s(\mathbf{k}, \mathbf{G})$ — собственные значения матрицы $(H_{\mathbf{G}\mathbf{G}}(\mathbf{k}) - E\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}})$, вычисленные в более низком (на два порядка по псевдопотенциалу) приближении, чем ищется спектр d -зон, индекс \mathbf{G} в $E_s(\mathbf{k}, \mathbf{G})$ нумерует собственные значения субматрицы $(H_{\mathbf{G}\mathbf{G}} - E\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}})$, $E_{m_i}^{(0)}(\mathbf{k})$ — решения задачи (2.50), соответствующие d -зонам. Матричные элементы $H_{m_i \mathbf{G}}(\mathbf{k})$, $H_{m_i m_j}(\mathbf{k})$ задаются формулами (2.36), (2.37). Для простоты в обозначениях (2.51) опущен индекс d . Вторые слагаемые в матричных элементах (2.51) описывают влияние s - d -гибридизации на зонный спектр d -электронов. В нулевом порядке по недиагональным матричным элементам псевдопотенциала (2.40)

$$E_s^{(0)}(\mathbf{k}, \mathbf{G}) = \frac{1}{2} | \mathbf{k} + \mathbf{G} |^2 + \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | W | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle.$$

Собственные значения матрицы (2.51) как функции волнового вектора \mathbf{k} определяют структуру d -зон переходного металла. Для кристаллов кубической симметрии матрица (2.51) разбивается на блоки размерности 2×2 и 3×3 .

Видно, что метод ПОПВ позволил проанализировать основные этапы расчета электронного спектра переходных $3d$ -металлов в аналитическом виде. В силу малости недиагональных субматриц $(H_{\mathbf{G}, dm}), (H_{dm, \mathbf{G}})$, малости недиагональных матричных элементов субматриц $(H_{\mathbf{G}\mathbf{G}} - E\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}})$, $(H_{dm, dm'} - E\delta_{mm'})$, а также адекватного стартового (нулевого) приближения для электронной плотности валентных электронов (2.49), расчет зонного спектра переходных металлов методом ПОПВ должен быть более быстро сходящимся процессом, чем в рамках других подходов [80]. Достоинства нового метода исследования электронного спектра металлов с s - d (s - f) гибридизацией обоснуются в [80]. Приведем основные положения этого анализа.

Секюлярная задача (2.30), полученная методом ПОПВ, имеет структуру, в точности совпадающую по своему виду с уравнениями на собственные значения для переходных металлов в методах ППВ [10, 11] и модельного гамильтониана [81, 82]. Принципиальное преимущество метода ПОПВ перед методом ППВ заключается в наличии в субматрицах (2.30) малых параметров. В методе ППВ для недиагональных элементов субматрицы $(H_{G_i G_j}(\mathbf{k}) - E\delta_{ij}) - \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | W^{APW} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle$ — не выполняется неравенство типа (1.17). Кроме того, $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | W^{APW} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle$ убывают с ростом

импульса передачи $g = G_i - G_j$; значительно медленнее, чем аналогичные матричные элементы псевдопотенциала W (2.40) [33]. В методе ППВ элементы субматриц (H_{Gd}) , (H_{dG}) также не малы, поскольку используемый базис — неортогональный и медленно убывает с ростом значений векторов G . Поэтому, решая задачу (2.30) методом ППВ, приходится решать секулярное уравнение высокого порядка [10, 11]. Дополнительные осложнения возникают из-за того, что W^{APW} (см. (1.9)) явно зависят от искомой энергии. Кроме того, базис ППВ — переполненный (см. гл. 1, § 1). Наконец, в методе ППВ при диагонализации матрицы (2.30) для некоторых состояний, которые удовлетворяют условию резонанса (2.7), наблюдаются расходимости. Тем не менее, несмотря на отмеченные трудности, большую трудоемкость и потребность для реализации мощных ЭВМ, метод ППВ наиболее часто применяется в задачах исследования электронной структуры переходных металлов и их соединений [11].

Расчет зонного спектра переходных металлов методом модельного гамильтониана также сводится к решению секулярного уравнения вида (2.30), причем — невысокого порядка [81, 82]. Однако метод модельного гамильтониана — чисто феноменологический: элементами субматриц в (2.30) есть эмпирические подгоночные параметры [81, 82].

В методе ПОПВ электронная структура переходного металла рассчитывается из первых принципов, а для элементов матрицы (2.30) имеются явные аналитические выражения (см. (2.36), (2.37), (2.40)). Преимущества метода особо наглядно проявляются при самосогласованном расчете псевдопотенциала металла.

§ 4. Статическая диэлектрическая функция экранирования

В выражении для перенормированного псевдопотенциала переходного металла (2.47), (2.40), (2.48) единственной неизвестной величиной является потенциал кристалла $V(r)$ (2.44), который нужно вычислять согласованно. Потенциалы ионных остовов $\mathcal{V}_{\text{core}}(r - \mathbf{R})$ в силу (1.33) известны. Кулоновский потенциал $V_{\mathcal{V}(r)}$, обусловленный валентными s -, d -электронами, можно найти из уравнения Пуассона, вычислив соответствующие плотности

$$n_s(\mathbf{r}) = \sum_{k \leq k_F} \Psi_{sk}(\mathbf{r}) \Psi_{sk}^*(\mathbf{r});$$

$$n_d(\mathbf{r}) = \sum_m \sum_{k \leq \mathcal{X}_{dm}} \Psi_{dm,k}(\mathbf{r}) \Psi_{dm,k}^*(\mathbf{r}), \quad (2.52)$$

где $\Psi_{l,k}$, $l = s, dm$, заданы формулами (2.29), \mathcal{X}_{dm} — максимальный импульс занятых состояний в dm -зоне. Выражение для полной электронной плотности $n_{\text{tot}}(\mathbf{r})$ с учетом (2.52) и (2.29) переписывается так [33]:

$$n_{\text{tot}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} n_{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + n_d^{\text{loc}}(\mathbf{r}) + n_{\text{cond}}(\mathbf{r}) + n_g(\mathbf{r}), \quad (2.53)$$

где

$$\begin{aligned} n_{\text{cond}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \left\{ \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} a_{s\mathbf{G}}^{(s)}(\mathbf{k}) a_{s\mathbf{G}'}^{*(s)}(\mathbf{k}) \mathcal{L} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \langle \mathbf{G}' + \mathbf{k} | \mathcal{L}^+ + \right. \\ &+ \sum_m \sum_{\mathbf{k} \leq \mathcal{K}_{md}} a_{dm, \mathbf{G}}^{(s)}(\mathbf{k}) a_{dm, \mathbf{G}'}^{*(s)}(\mathbf{k}) \mathcal{L} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \langle \mathbf{G}' + \mathbf{k} | \mathcal{L}^+, \quad (2.54a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_d^{\text{loc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{1}{\Omega} \sum_m \left\{ \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} |a_{sm}^{(d)}(\mathbf{k})|^2 | \tilde{d}m_{\mathbf{k}} \rangle \langle \tilde{d}m_{\mathbf{k}} | + \right. \\ &+ \left. \sum_{m'} \sum_{\mathbf{k} \leq \mathcal{K}_{dm'}} |a_{mm'}^{(d)}|^2 | \tilde{d}m'_{\mathbf{k}} \rangle \langle \tilde{d}m'_{\mathbf{k}} | \right\}, \quad (2.54b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{1}{\Omega} \sum_{m, \mathbf{G}} \left\{ \sum_{\mathbf{k} < \mathbf{k}_F} [a_{s\mathbf{G}}^{(s)}(\mathbf{k}) a_{sm}^{*(d)}(\mathbf{k}) \mathcal{L} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \langle \tilde{d}m_{\mathbf{k}} | + \text{э. с.}] + \right. \\ &+ \left. \sum_{m'} \sum_{\mathbf{k} \leq \mathcal{K}_{dm'}} [a_{dm, \mathbf{G}}^{(s)}(\mathbf{k}) a_{dm, dm'}^{*(d)}(\mathbf{k}) \mathcal{L} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \langle \tilde{d}m'_{\mathbf{k}} | + \text{э. с.}] \right\} \quad (2.54b) \end{aligned}$$

есть матрицы плотности, соответственно, электронов проводимости (2.54a), локализованных d -электронов (2.54b) и перераспределения валентных электронов вследствие $s-d$ гибридизации (2.54b). Чтобы вычислить (2.54), нужно знать коэффициенты разложения $\Psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ по базису ПОПВ $a_{i\mathbf{G}}^{(l)}(\mathbf{k})$, $a_{i, dm}^{(l')}\mathbf{k}$. В матричной формулировке о собственных значениях поиск $a_{i\mathbf{G}}$, $a_{i, dm}$ очень простой и элегантный [80].

Коэффициенты разложения $\Psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ на базисе ПОПВ (см. (2.29)) образуют вектор-столбец B_n :

$$B_n^T = (a_{i\mathbf{G}_1}^{(n)}(\mathbf{k}), \dots, a_{i\mathbf{G}_N}^{(n)}(\mathbf{k}), a_{i, dm_1}^{(n)}(\mathbf{k}), \dots, a_{i, dm_5}^{(n)}(\mathbf{k})). \quad (2.55)$$

Для удобства записи мы представили в (2.55) вектор-строку B_n^T , соответствующую $\Psi_{i\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$, n — номер зоны Бриллюэна. Если диагонализировать матрицу (2.30) с помощью некоторого преобразования S , то собственные векторы диагональной матрицы $\Lambda_n^T = (0, \dots, \lambda^{(n)}, 0, \dots, 0)$ связаны с собственными векторами исходной матрицы соотношением (см. например, [83])

$$B_n = S \Lambda_n. \quad (2.56)$$

Пусть нас интересуют собственные значения и собственные векторы уравнения (2.16) в первой зоне Бриллюэна ($n=1$). Используя последовательно два преобразования [80]

$$S_1 = \begin{pmatrix} I & -(H_{GG}(\mathbf{k}) - E\delta_{GG})^{-1}(H_{G,d}) \\ -(H_{dd}(\mathbf{k}) - E\delta_{dd'})^{-1}(H_{dG}) & I \end{pmatrix};$$

$$S_2 = \begin{pmatrix} I & \left(\frac{\langle \mathbf{k} \tilde{W} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle}{E - \frac{1}{2}k^2 - \tilde{W}_{kk}} \right) \\ \left(\frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_j | \tilde{W} | \mathbf{k} \rangle}{E - \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 - \tilde{W}_{GG}} \right) & I \end{pmatrix}, \quad (2.57)$$

можно найти коэффициенты разложения $\Psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ (2.29). Обозначения в (2.57) следующие: $(\langle \mathbf{k} | \tilde{W} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \rangle / [E - \frac{1}{2}k^2 - \tilde{W}_{kk}])$ — матрица порядка $1 \times (N-1)$, перенормированный псевдопотенциал \tilde{W} задан формулами (2.47), (2.40), (2.48). В первом порядке по псевдопотенциалу, учитывая (2.55) — (2.57), получаем [33]

$$a_{i\mathbf{k}}^{(s)}(\mathbf{k}) = \lambda_{i\mathbf{k}}, \quad a_{i\mathbf{G}}^{(s)}(\mathbf{k}) = \frac{\lambda_{i\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \tilde{W} | \mathbf{k} \rangle}{\frac{1}{2}k^2 + \tilde{W}_{kk} - \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 - \tilde{W}_{GG}}, \quad \mathbf{G} \neq 0,$$

$$a_{i m_i}^{(d)}(\mathbf{k}) = \frac{\lambda_{i m_i} H_{d m_i, \mathbf{k}}}{E_i^{(0)} - E_{m_i}^{LCAO}(\mathbf{k})}, \quad t = s, d m_1, \dots, d m_5. \quad (2.58)$$

Здесь $\lambda_{i\mathbf{k}}$ — постоянные нормировки, которые ищутся из условия $\int \Psi_{i\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \Psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1$, $E_i^{(0)}$ — собственные значения секулярного уравнения (2.50), $t = s, m_1, \dots, m_5$. С учетом (2.58) и условия нормировки [33]

$$\lambda_{i\mathbf{k}} = \pm \left[1 + \sum_m \frac{H_{d m, \mathbf{k}} H_{\mathbf{k}, d m}}{(E_s^{(0)} - E_{d m}^{LCAO}(\mathbf{k}))^2} \right]^{-1/2},$$

$$\lambda_{i m_i} = \left[1 + \sum_{m'} \frac{H_{d m', \mathbf{k}} H_{\mathbf{k}, d m'}}{(E_{d m_i}^{(0)} - E_{d m'}^{LCAO}(\mathbf{k}))^2} \right]^{-1/2}. \quad (2.59)$$

Знаки в (2.59) выбираются таким образом, чтобы вектор-строки (2.55), отвечающие разным $t = s, d m_i$, $i = 1, \dots, 5$, были взаимно ортогональны.

Введем понятия об эффективном числе носителей электрического заряда и средней заселенности d уровней ионов переходного металла. Поскольку (см. (2.54))

$$\int n_{\text{cond}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N z_s^*, \quad \sum_m \int n_{d m}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \sum_m z_{d m}^* = N z_d^*,$$

$$\int n_g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \equiv 0,$$

то в рамках второго порядка по псевдопотенциалу имеем

$$\left[\sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} |a_{s\mathbf{k}}^{(s)}(\mathbf{k})|^2 + \sum_{m, \mathbf{k} \leq \mathcal{X}_{dm}} |a_{dm, \mathbf{k}}^{(s)}|^2 \right] = Nz_s^*,$$

$$\left[\sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} |a_{s, dm}^{(d)}(\mathbf{k})|^2 + \sum_{\mathbf{k} \leq \mathcal{X}_{dm'}} \sum_{m'} |a_{dm, dm'}^{(d)}(\mathbf{k})|^2 \right] = Nz_{dm}^*. \quad (2.60)$$

Здесь z_s^* — эффективная валентность иона переходного металла, z_{dm}^* — среднее число локализованных d — электронов на m -м уровне. Ясно, что

$$z_d^* + z_s^* = z_d^0 + z_s^0, \quad (2.61)$$

где z_s^0, z_d^0 — числа электронов на внешних s, d -оболочках свободного атома. В железе, например, $z_s^0 = 2, z_d^0 = 6$. Значит, $z_s^* + z_d^* = 8$. Так как базис ПОПВ — полный и ортонормированный, то (2.61) должно выполняться автоматически¹⁵. В рамках второго порядка теории возмущений по псевдопотенциалу плотность электронов проводимости $n_{\text{cond}}(\mathbf{r})$ с учетом (2.54а) и явных выражений для \mathcal{L} и \mathcal{L}^+ (см. (2.23), (2.24) и (2.58), (2.60)) можно переписать в таком виде (см. приложение 1):

$$n_{\text{cond}}(\mathbf{r}) = \frac{z_s^*}{\Omega_0} + n_{\text{ori}}(\mathbf{r}) + n_{\text{scr}}(\mathbf{r}), \quad (2.62)$$

$$n_{\text{ori}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} |a_{s\mathbf{k}}^{(s)}(\mathbf{k})|^2 n_{\text{ori}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \sum_{m, \mathbf{k} \leq \mathcal{X}_{dm}} |a_{dm, \mathbf{k}}^{(s)}(\mathbf{k})| n_{\text{ori}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (2.63)$$

$n_{\text{ori}}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ — перераспределение плотности коллективизированных электронов, обусловленных ортогональностью их волновых функций к волновым функциям электронов ионного остова (см. приложение 1, (П.10), (П.12))

$$n_{\text{ori}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{t=1s}^{3dm} \left[\mathfrak{B}_t^*(\mathbf{k}) \mathfrak{B}_t(\mathbf{k}) - (e^{-iG_t r} \mathfrak{B}_t(\mathbf{k}) + \text{э. с.}) \right] +$$

$$+ \sum_{t' \neq t}^{3dm} e^{i(G_t - G_{t'})r} \mathfrak{B}_t(\mathbf{k}) \mathfrak{B}_{t'}^*(\mathbf{k}) -$$

$$- \frac{1}{N\Omega} \sum_{\mathbf{g}, \mathbf{R}} \sum_{t=1s}^{3dm} \mathfrak{B}_t(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \mathfrak{B}_t^*(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{g}(\mathbf{r} - \mathbf{R})}. \quad (2.64)$$

Определим $n_{\text{scr}}(\mathbf{r})$ — флуктуации электронной плотности, связанные с действием на электроны проводимости перенормированного псевдопотенциала металла \tilde{W} . Во втором порядке теории возмущений по \tilde{W} расчет $n_{\text{scr}}(\mathbf{r})$ в переходных металлах практически ничем не

¹⁵ Условие (2.61) может служить текстом правильности проводимых расчетов [33, 79].

отличается от случая простых металлов, подробно рассмотренного в приложении 1. В итоге для фурье-компонентов $n_{\text{scr}}(\mathbf{r})$ получим следующее выражение (см. П(14)):

$$n_{\text{scr}}(\mathbf{g}) = \frac{1}{\Omega} \left[\sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} \frac{|a_{s\mathbf{k}}^{(s)}(\mathbf{k})|^2 \langle \mathbf{k} + \mathbf{g} | \tilde{W} | \mathbf{k} \rangle}{\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{g}|^2} + \right. \\ \left. + \sum_m \sum_{\mathbf{k} \leq \mathcal{K}_m} \frac{|a_{dm, \mathbf{k}}^{(s)}(\mathbf{k})|^2 \langle \mathbf{k} + \mathbf{g} | \tilde{W} | \mathbf{k} \rangle}{\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{g}|^2} \right] \quad (2.65)$$

Если подставить в (2.65) явное выражение для \tilde{W} , выделив в нем потенциал кристалла $V(r)$, то

$$n_{\text{scr}}(\mathbf{g}) = \frac{g^2}{4\pi} (1 - \varepsilon(\mathbf{g}))V(\mathbf{g}) + n_R(\mathbf{g}), \quad (2.66)$$

где

$$\varepsilon(\mathbf{g}) = 1 + \frac{1}{\Omega} \left[\sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} \frac{|a_{s\mathbf{k}}^{(s)}(\mathbf{k})|^2}{\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{g}|^2} + \right. \\ \left. + \sum_{m, \mathbf{k} \leq \mathcal{K}_m} \frac{|a_{dm, \mathbf{k}}^{(s)}(\mathbf{k})|^2}{\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{g}|^2} \right] \quad (2.67)$$

есть диэлектрическая функция электронов проводимости переходного металла, в которой учтены эффекты $s-d$ гибридизации. Выражение для $n_R(\mathbf{g})$ определяется формулой вида (2.65), в которой \tilde{W} нужно заменить на $\tilde{W} - V(r)$. Слагаемое $n_R(\mathbf{g})$ в (2.66) связано с нелокальным характером перенормированного псевдопотенциала металла: оно учитывает тот факт, что рассеяние электронов проводимости на псевдопотенциале \tilde{W} зависит не только от импульса передачи \mathbf{g} , но и от вектора начального состояния \mathbf{k} . Выражение для диэлектрической функции электронов проводимости (2.67) переходит в формулу Линдхарда для статистической диэлектрической проницаемости электронного газа (см., например, [8, 9])

$$\varepsilon_H(\mathbf{g}) = 1 + \frac{1}{2\pi k_F \eta^2} \left(1 + \frac{1 - \eta^2}{2\eta} \ln \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| \right), \quad \eta = \frac{g}{2k_F}, \quad (2.68)$$

если в (2.67) пренебречь $s-d$ гибридизацией, т. е. подставить

$$a_{dm, \mathbf{k}}^{(s)} = 0, \quad a_{s\mathbf{k}}^{(s)}(\mathbf{k}) = 1.$$

В рамках второго порядка теории возмущений по \tilde{W} граничные импульсы \mathbf{k}_F , \mathcal{K}_m в (2.67), (2.65), (2.60), имеют вид [33]

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 z_s^*}{\Omega_0} \right)^{1/3}; \quad \mathcal{K}_m = \left(\frac{3\pi^2 z_{dm}^*}{\Omega_0} \right)^{1/3}. \quad (2.69)$$

Отсюда видно, что (2.60) представляет собой систему интегральных уравнений относительно z_s^* , z_{dm}^* . Таким образом, все слагаемые полной электронной плотности $n_{\text{tot}}(\mathbf{r})$ (2.53) определены. Формулу (2.53) с учетом (2.62), (2.64) удобно переписать в таком виде:

$$n_{\text{tot}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} [n_i^0(\mathbf{r}-\mathbf{R})] + \delta n_d^{\text{loc}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) + n_g(\mathbf{r}) + \frac{z_s^* + \delta z}{\Omega_0} + n_{\text{ort}}(\mathbf{r}) \quad (2.70)$$

Здесь

$$n_i^0(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = n_{\text{core}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) + n_d^0(\mathbf{r}-\mathbf{R}), \quad (2.71)$$

$$\delta n_d^{\text{loc}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = n_d^{\text{loc}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) - n_d^0(\mathbf{r}-\mathbf{R}),$$

$$\begin{aligned} \delta z = \frac{1}{N} \sum_{l=1s}^{3dm} \left[\sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} |a_{s\mathbf{k}}^{(s)}(\mathbf{k})|^2 \mathfrak{B}_l^*(\mathbf{k}) \mathfrak{B}_l(\mathbf{k}) + \right. \\ \left. + \sum_{m', \mathcal{X}_{m'}} |a_{dm', \mathbf{k}}^{(s)}(\mathbf{k})|^2 \mathfrak{B}_l^*(\mathbf{k}) \mathfrak{B}_l(\mathbf{k}) \right]. \quad (2.72) \end{aligned}$$

В правой части (2.53) прибавили и вычли плотность d -электронов внешней оболочки свободного иона n_d^0 , так что $n_i^0(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ в (2.71) — электронная плотность свободного иона, находящегося в узле \mathbf{R} , а $\delta n_d^{\text{loc}}(\mathbf{r})$ — флуктуации $n_d^{\text{loc}}(\mathbf{r})$ металла относительно $n_d^0(\mathbf{r})$, пропорциональные $(z_s^* - z_d^0)$. Выражение для $n_{\text{ort}}(\mathbf{r})$ в (2.70) можно получить по формулам (2.63), (2.64), если вычест постоянное слагаемое $\delta z / \Omega_0$.

В первом порядке по псевдопотенциалу перераспределения электронной плотности $n_g(\mathbf{r})$, $n_{\text{ort}}(\mathbf{r})$ и $n_{\text{scr}}(\mathbf{r})$ зависят от структуры расположения ионов следующим образом:

$$\begin{aligned} n_{\text{ort}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{R}} n_{\text{ort}}^{(i)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) + n_G(\mathbf{r}), \\ n_g(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{R}} n_g^{(i)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}), \\ n_{\text{scr}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{R}} n_{\text{scr}}^{(i)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}). \quad (2.73) \end{aligned}$$

Индекс « i » в правой части (2.73) означает, что соответствующее слагаемое относится к отдельному иону, находящемуся в узле \mathbf{R} . Чтобы получить явные выражения для $n_{\text{ort}}^{(i)}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$, $n_g^{(i)}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$, $n_{\text{scr}}^{(i)}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$, необходимо выполнить следующее.

1. Подставить в (2.63) в качестве $n_{\text{ort}}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ \mathbf{k} -е слагаемое из (П.12а);

2. Выполнить, используя (2.65), обратное фурье-преобразование с учетом того, что

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \tilde{W} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \tilde{\mathcal{W}} | \mathbf{k} \rangle,$$

где $\tilde{\mathcal{W}}$ — перенормированный псевдопотенциал, отнесенный к одному иону;

3. Подставить в (2.54в) определение $|\tilde{d}m_{\mathbf{k}}\rangle$ (2.22) и опустить все слагаемые с $G \neq 0$.

Символом $n_G(\mathbf{r})$ в (2.73) обозначен вклад в $n_{\text{ort}}(\mathbf{r})$ от членов, пропорциональных $\exp(i\mathbf{G}\mathbf{r})$ (см. (2.64)). В приближении больших волновых чисел G_i , которые здесь используются, этим сильно осциллирующим слагаемым можно пренебречь.

Столь детальное описание структуры отдельных членов полной электронной плотности (2.53), (2.70) нам понадобится при вычислении обменно-корреляционного потенциала $V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]$, являющегося функционалом $n_{\text{tot}}(\mathbf{r})$. Расчет $V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]$ в переходных металлах ведется по той же схеме, что и в простых, описанной в гл. 1, § 3, а также в приложении 1.

Если воспользоваться разложением $V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]$ в ряд Тейлора, то соответствующим выбором точки разложения можно пренебречь зависимостью аргумента V_{xc} от координат ионов. В областях между ионными остовами, где

$$\delta n_d^{\text{loc}}(\mathbf{r}), n_i^0(\mathbf{r}), n_{\text{scr}}(\mathbf{r}) < n_{\text{unif}} = \frac{z_s^* + \delta z}{\Omega_0},$$

$V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]$ представляется в виде ряда (ср. с (П.13))

$$\begin{aligned} V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})] = & V_{xc}[n_{\text{unif}}] + \left. \frac{dV_{xc}}{dn} \right|_{n=n_{\text{unif}}} \left\{ \sum_{\mathbf{R}} [n_i^0(\mathbf{r}-\mathbf{R}) + \right. \\ & + \delta n_d^{\text{loc}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) + n_g^i(\mathbf{r}-\mathbf{R}) + \\ & \left. + n_{\text{ort}}^i(\mathbf{r}-\mathbf{R}) + n_{\text{scr}}^i(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \right\} + \left. \frac{1}{2} \frac{d^2V_{xc}}{dn^2} \right|_{n=n_{\text{unif}}} \times \\ & \times \left\{ \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} [\text{idem}(\mathbf{r}-\mathbf{R})][\text{idem}(\mathbf{r}-\mathbf{R}')] \right\} + \dots \end{aligned} \quad (2.74a)$$

Символ $\text{idem}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ — сокращенное обозначение выражения, стоящего в квадратных скобках второго слагаемого (2.74a). Ряд (2.74a) может быть переписан следующим образом [46] (ср. с (П.13) для простого металла):

$$\begin{aligned} V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})] = & V_{xc}(n_{\text{unif}}) + \\ & + \sum_{\mathbf{R}} \left\{ V_{xc}[n_{\text{unif}} + n_i^0(\mathbf{r}-\mathbf{R}) + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \delta n_d^{\text{loc}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) + n_g^i(\mathbf{r}-\mathbf{R}) + n_{\text{ort}}^i(\mathbf{r}-\mathbf{R}) + n_{\text{scr}}^i(\mathbf{r}-\mathbf{R}) - V_{xc}[n_{\text{unif}}] + \\
& + \frac{1}{2} \frac{d^2 V_{xc}}{dn^2} \Big|_{n=n_{\text{unif}}} \left\{ \sum_{\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}} [\text{iden}(\mathbf{r}-\mathbf{R})] [\text{iden}(\mathbf{r}-\mathbf{R}')] \right\} + \dots \quad (2.746)
\end{aligned}$$

Третье слагаемое в (2.746) учитывает вклад в обменно-корреляционный потенциал от перекрывания электронных плотностей ионных остовов, а также «ортогонализационных и гибридизационных дырок», центрированных на разных узлах. В простых металлах, в силу приближения малого остова, такого типа вклад в $V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]$ пренебрежимо мал. В случае переходных металлов, в особенности тяжелых (4d, 5d), разложение (2.74) может представлять собой медленно сходящиеся ряды, когда важен учет $d^2 V_{xc}/dn^2$ и высших производных. Разложение (2.74) не выполняется в окрестности ионных остовов, где

$$n_i^0(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \gg n_{\text{cond}}(\mathbf{r}); \quad \sum_{\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}} n_i^0(\mathbf{r}-\mathbf{R}')$$

В областях $|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i| < r_c$ (r_c — ионный радиус)

$$\begin{aligned}
& \left\{ V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})] = V_{xc}[n_i^0(\mathbf{r}-\mathbf{R})] + \frac{dV_{xc}}{dn} \Big|_{n=n_i^0(\mathbf{r}-\mathbf{R})} \left\{ n_{\text{cond}}(\mathbf{r}) + \delta n_d^{\text{loc}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) + \right. \right. \\
& \left. \left. + n_g^i(\mathbf{r}-\mathbf{R}) + \sum_{\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}} [n_i^0(\mathbf{r}-\mathbf{R}') + \delta n_d^{\text{loc}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}') + n_g^i(\mathbf{r}-\mathbf{R}')] \right\} + \dots \quad (2.75)
\end{aligned}$$

В простых металлах ионные остовы занимают менее 10 % всего объема кристалла. Поэтому в таких металлах аппроксимация для $V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]$ (2.74) может быть распространена на все пространство [45]. Насколько такое упрощение пригодно для переходных и благородных металлов? Приблизительно об этом можно судить, рассмотрев отношение r_c/R_0 , где R_0 — радиус сферы Вигнера — Зейтца. Ответы на этот вопрос, а также вопросы сходимости рядов (2.74), (2.75), сшивания разложений (2.74), (2.75) — важны, поскольку связаны с установлением вида функции локального поля в реальном металле (см. приложение 1).

Действительно, если ограничиться в (2.74а) первыми двумя слагаемыми, то экранирующий потенциал $V_{\text{scr}}(\mathbf{r})$, обусловленный перераспределением электронной плотности $n_{\text{scr}}(\mathbf{r})$, может быть записан в виде (см. (2.44), (2.70))

$$V_{\text{scr}}(\mathbf{r}) = V_{\text{scr}}^c(\mathbf{r}) + \frac{dV_{xc}}{dn} \Big|_{n=n_{\text{unif}}} n_{\text{scr}}(\mathbf{r}), \quad (2.76)$$

$$V_{\text{scr}}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{q^2} [1 + \Phi(\mathbf{q})] n_{\text{scr}}(\mathbf{q}).$$

Здесь

$$\Phi(q) = \frac{q^2 dV_{xc}}{4\pi} \Big|_{n=n_{\text{unif}}} \quad (2.77)$$

имеет смысл функции локального поля [45]. О трудностях определения явного вида $\Phi(q)$ написано в приложении 1. Здесь только отметим, что для $\Phi(q)$ уже не будет столь простого выражения, вида (2.77), если разложение (2.74а) нельзя оборвать на первых двух слагаемых.

Распишем все вклады в (2.44) с учетом (2.70), (2.66), (2.74а) и (2.76). В итоге получим (ср. с (П.28)):

$$V(q) = \frac{4\pi}{q^2 \epsilon^*(q)} - \left\{ \frac{A}{\Omega_0} + [n_i^0(q) + \delta n_d^{\text{loc}}(q) + n_g(q) + n_{\text{ort}}(q) + n_R(q)] [1 + \Phi(q)] \right\}, \quad (2.78)$$

где

$$\epsilon^*(q) = \epsilon(q) + \Phi(q) (\epsilon(q) - 1) \quad (2.79)$$

есть статическая диэлектрическая функция электронов проводимости переходных металлов с явным учетом эффектов локального поля и s - d гибридизации, $\epsilon(q)$ задано выражением (2.67), A — заряд ядра. Из сравнения формул (2.78), (П.28) видно, что самосогласованные расчеты потенциала кристалла переходного и простого металлов различаются. Различие обусловлено тем обстоятельством, что в переходных металлах распределения электронной плотности ионного остова $n_i^0(\mathbf{r}-\mathbf{R})$, ортогонализационной дырки $n_{\text{ort}}^i(\mathbf{r}-\mathbf{R})$, а также $n_g^i(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ и $\delta n_d^{\text{loc}}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ медленно убывают по мере удаления от ядра. Поэтому в разложении для $V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]$, (2.74) в областях между ионными остовами «хвостами» этих распределений пренебрегать нельзя (ср. (2.74а) и (П.13)). В итоге мы приходим к формуле (2.78).

Проанализируем более подробно выражение (2.79). Из него можно получить формулу для $\epsilon^*(q)$ простых металлов, если в $\epsilon(q)$ (2.67) пренебречь s — d гибридизацией. Тогда

$$\epsilon^*(q) = \epsilon_H(q) + \Phi(q) [\epsilon_H(q) - 1], \quad (2.80)$$

где $\epsilon_H(q)$ задано формулой (2.68). Подставляя в (2.80) различные аппроксимации $\Phi(q)$, можно получить ранее известные выражения для $\epsilon^*(q)$ простого металла [84—87]. Как видно из (2.77), выражения для функции локального поля и $V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]$ должны быть согласованы. В этом смысле наиболее последовательный расчет функции $\Phi(q)$ взаимодействующего электронного газа выполнен в [43].

Чтобы проследить связь полученного результата с ранее известными исследованиями в теории диэлектрической проницаемости переходных металлов [88,89], сделаем ряд упрощений. Считаем отклонение потенциала кристалла от потенциала свободного иона δV_R в (2.34в) сферически симметричным. В этом приближении структура секулярного уравнения (2.50) очень проста

$$\text{Det} \begin{vmatrix} H_{kk} - E, & H_{k m_1}; & 0, \dots, 0 \\ H_{m_1 k}, & H_{m_1 m_1} - E, & 0, \dots, 0 \\ 0 & 0 & H_{m_s m_s} - E \end{vmatrix} = 0, \quad m_1 = 0.$$

Постоянные нормировки (2.59) вычисляются в аналитическом виде [46,90]

$$\lambda_{sk} = \cos \frac{\beta_s(\mathbf{k})}{2}, \quad \lambda_{m_1 k} = \sin \frac{\beta_m(\mathbf{k})}{2}, \quad m_1 = 0,$$

$$\lambda_{s m_1} = -\sin \frac{\beta_s(\mathbf{k})}{2}, \quad \lambda_{m_1 m_1} = \cos \frac{\beta_m(\mathbf{k})}{2},$$

$$\lambda_{s m_j} = 0, \quad \lambda_{m_j m_j} = 1, \quad m_j = \pm 1, \pm 2. \quad (2.81)$$

Параметр $\beta_s(\mathbf{k})$ в (2.81) характеризует гибридизацию зоны проводимости с зоной d $m=0$ [46]

$$\text{tg} \frac{\beta_t(\mathbf{k})}{2} = \frac{H_{k, d m_1}(\mathbf{k})}{E_t^0 - E_{\text{LCAO}}(\mathbf{k})}, \quad m_1 = 0, \quad t = s, m. \quad (2.82)$$

Формула для $\varepsilon(q)$ (2.67) с учетом (2.81), (2.58) принимает вид

$$\begin{aligned} \varepsilon(q) = 1 + \frac{2}{(2\pi)^3} & \left[\int_0^{k_F} \frac{\cos^2(\beta_s(\mathbf{k})/2)}{\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2} d\mathbf{k} + \right. \\ & \left. + \int_0^{\mathcal{X}_0} \frac{\sin^2(\beta_m(\mathbf{k})/2)}{\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2} d\mathbf{k} \right]. \quad (2.83) \end{aligned}$$

Если предположить, что $\cos^2(\beta(\mathbf{k})/2)$; $\sin^2(\beta(\mathbf{k})/2)$ — медленно меняющиеся функции волнового вектора \mathbf{k} (в [33,79] прямым численным расчетом показано, что для переходных 3d-металлов это довольно грубая аппроксимация), то (2.83) легко вычисляется и $\varepsilon^*(q)$ (2.79) имеет вид

$$\begin{aligned} \varepsilon^*(q) = 1 + \frac{1 + \Phi(q)}{\pi q^2} & \left\{ \langle \cos^2 \frac{\beta_s(\mathbf{k})}{2} \rangle_s \times \right. \\ & \times \left[2k_F + \frac{(2k_F)^2 - q^2}{2q} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right] + \\ & \left. + \langle \sin^2 \frac{\beta_m(\mathbf{k})}{2} \rangle_d \left[2\mathcal{X}_0 + \frac{(2\mathcal{X}_0)^2 - q^2}{2q} \ln \left| \frac{2\mathcal{X}_0 + q}{2\mathcal{X}_0 - q} \right| \right] \right\}, \quad (2.84) \end{aligned}$$

где символ $\langle \dots \rangle_t$, $t = s, d$ означает среднее, соответственно по зонам s и d , $m=0$. В [89] предложено следующее аппроксимирующее выражение для статической диэлектрической функции элект-

ронного газа в переходных металлах:

$$\begin{aligned} \varepsilon(q) = 1 + \frac{m_s}{\pi q^2} \left[2k_F + \frac{(2k_F)^2 - q^2}{2q} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right] + \\ + \frac{m_d}{\pi q^2} \left[2\mathcal{K}_d + \frac{(2\mathcal{K}_d)^2 - q^2}{2q} \ln \left| \frac{2\mathcal{K}_d + q}{2\mathcal{K}_d - q} \right| \right], \end{aligned} \quad (2.85)$$

где m_s , m_d — эффективные массы электронов в s -, d -зонах, \mathcal{K}_d — некоторый варьируемый параметр. Видно, что формулы (2.84), (2.85) очень близки. Сравнивая их, можно получить аналитические выражения для параметров m_s , m_d . При переходе от общих выражений (2.79), (2.67) к (2.84) очень четко видно, какие нужно сделать упрощения, чтобы получить формулу вида (2.85), а также степень ее применимости.

Как и в случае простых металлов (см. [43], а также обзор [91]), вопрос о виде статической диэлектрической функции электронов проводимости переходного металла еще далек от своего решения: формулы (2.79), (2.67) устанавливают лишь общую структуру $\varepsilon^*(q)$ при явном учете эффектов $s-d$ гибридизации. Имеется ряд проблем, требующих отдельных исследований. Главная из них — вид потенциала V_{xc} в реальных металлах.

В этом параграфе обращено внимание только на те вопросы, которые появляются в теории диэлектрического экранирования, если пользоваться формализмом функционала электронной плотности. Вид функционала $V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]$ при этом предполагается известным. Некоторые наиболее широко используемые функционалы $V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]$ приведены в [11] (гл. 1), см. также [43]. В данной книге весь иллюстрационный материал, касающийся переходных металлов, получен с использованием для V_{xc} результатов [92, 93]. Более детально об этом написано в приложении 2.

§ 5. Расчет из первых принципов псевдопотенциалов переходных металлов, а также свойств, которые ими определяются

В качестве примера, развиваемого в книге подхода в данном параграфе представлены результаты исследований нелокальных свойств перенормированных псевдопотенциалов переходных $3d$ -металлов железа, кобальта, никеля. Расчет \tilde{W} (2.47) в [33, 79, 94] велся из первых принципов, без привлечения экспериментальной информации. Схема расчета матричных элементов W (2.47) подробно описана в приложении 2.

В качестве элементов базиса ПОПВ (2.17) использовались аналитические функции $\Psi_{nl}(\mathbf{r})$, заимствованные из [32]. В выражении для псевдопотенциала переходного металла (2.40) фигурируют «большие» векторы G_{nl} , которые ставятся в соответствие электронным оболочкам ионных остовов. В [94] это соответствие задавалось

следующим образом:

$$G_{nl} = \frac{\pi}{\gamma \langle r_{nl}^2 \rangle^{1/2}}, \quad \langle r_{nl}^2 \rangle = \int r^2 \mathcal{P}_{nl}^2(r) r^2 dr, \quad (2.86)$$

где γ — параметр, имеющий смысл масштабного множителя, $\mathcal{P}_{nl}(r)$ — радиальная часть волновой функции $\Psi_{nl}^{HF}(r)$. Параметр γ в (2.86) следует подбирать так, чтобы центрированные в точках G_{nl} сферы радиуса k_F (2.69) не перекрывались. В [94] для γ были получены такие значения:

$$\gamma_{Fe} = 1.217; \quad \gamma_{Co} = 1.228; \quad \gamma_{Ni} = 1.273.$$

Результаты вычислений $\langle r_{nl}^2 \rangle$ и G_{nl} по формулам (2.86) сведены в табл. 6. Отсюда видно, что с увеличением атомного номера среднеквадратичные значения $\langle r_{nl}^2 \rangle$ убывают. Такая тенденция наблюдается для всех электронных оболочек ионов Fe, Co, Ni.

Ясно, что (2.86) не единственный способ определения G_{nl} . Фактически G_{nl} — параметры теории. Результаты точных расчетов не должны зависеть от G_{nl} . Однако на практике приходится пользоваться различными приближениями: например, второй порядок теории возмущений по псевдопотенциалу и т. д. Поэтому, интересно рассмотреть вопрос о выборе G_{nl} в (2.40).

Мы предлагаем два варианта решения этого вопроса, позволяющие не прибегать к экспериментальной информации.

1. Использовать оптимизационную процедуру:

$$\frac{\partial (\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle)}{\partial G_{nl}} = 0, \quad \frac{\partial^2 (\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle)}{\partial G_{nl}^2} < 0. \quad (2.87)$$

Другими словами, найти такую область волновых векторов G_{nl} , в которой при небольших вариациях δG_{nl} матричные элементы псевдопотенциала (2.40) меняются слабо.

2. Выбрать параметр γ в (2.86) таким ($\gamma < 1$), чтобы G_{nl} «наилучшим образом» удовлетворяли критерию больших волновых чисел (1.61), (1.62). (Кстати, только тогда допускается наименьшая

Таблица 6. Среднеквадратичные значения $\langle r_{nl}^2 \rangle$ и параметры G_{nl} для переходных металлов [94]

Металл	$\langle r_{1,0}^2 \rangle$	$\langle r_{2,0}^2 \rangle$	$\langle r_{2,1}^2 \rangle$	$\langle r_{3,0}^2 \rangle$	$\langle r_{3,1}^2 \rangle$	$\langle r_{3,2}^2 \rangle$
Fe	0,0684	0,292	0,262	0,879	0,940	1,221
Co	0,0659	0,279	0,250	0,840	0,892	1,159
Ni	0,0634	0,268	0,239	0,804	0,853	1,102
Металл	G_{10}	G_{20}	G_{21}	G_{30}	G_{31}	G_{32}
Fe	37,72	8,857	9,874	2,936	2,748	2,115
Co	38,85	9,159	10,24	3,046	2,870	2,207
Ni	40,83	9,660	10,82	3,222	3,038	2,350

ошибка при использовании формул вида (2.40), полученных в предположении, что $|\langle n|_k | \mathbf{G}_{nl} + \mathbf{k} \rangle| \ll 1$.

Чтобы результаты вычислений матричных элементов \tilde{W} (2.40) были мало чувствительными к выбору конкретных чисел \mathbf{G}_{nl} , целесообразно принять $\langle \mathbf{k} | \tilde{W} | \mathbf{k} \rangle |_{\mathbf{k}=0} = f(\mathbf{G}_{nl})$ за нуль отсчета энергии электронов проводимости, т. е. в качестве $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \tilde{W} | \mathbf{k} \rangle$ (см. (П.34)). рассматривать значения

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \tilde{W} | \mathbf{k} \rangle - \langle 0 | \tilde{W} | 0 \rangle. \quad (2.88)$$

Можно надеяться, что формфакторы (2.88) будут в большей мере зависеть от векторов \mathbf{k} , $\mathbf{k} + \mathbf{q}$, чем от набора $\{\mathbf{G}_{nl}\}$. Кроме того, второй способ нахождения \mathbf{G}_{nl} более простой для реализации, чем (2.87).

Коль скоро векторы \mathbf{G}_{nl} определены,¹⁶ расчет матричных элементов \tilde{W} можно осуществлять по формулам (П.31) — (П.56).

В [33, 94†] использовалось приближение, что в области узлов \mathbf{R} разность между потенциалами кристалла и свободного атома δV_R является сферически симметричной функцией, т. е. учитывался только член $\delta \tilde{V}_R(\Omega)$ (П.49а). Такое приближение позволяет решить секулярную задачу (2.50) в аналитическом виде (см. гл. 2, § 4).

Расчет формфакторов \tilde{W} (2.47) в [33] проводился в три этапа.

1. Определение эффективной валентности ионов переходных металлов (численное решение системы уравнений (2.60)).

2. Вычисление статической диэлектрической функции экранирования $\epsilon^*(q)$ по формулам (2.79), (2.83), (2.82).

3. Непосредственный расчет матричных элементов \tilde{W} (см. (П.56), (2.78), (П.33) и т. д.).

Опишем последовательно эти этапы.

Из формул приложения 2 следует, что перенормированный псевдопотенциал переходного металла является функцией средних (в расчете на один атом) чисел электронов проводимости z_s^* и локализованных d -электронов z_d^* . Вследствие $s - d$ гибридизации эффективные числа z_s^* , z_d^* отличаются от z_s^0 , z_d^0 в свободном атоме и могут быть найдены из системы уравнений (2.60), коэффициенты $a_{l,k}^{(s)}(\mathbf{k})$, $a_{l, dm}^{(d)}(\mathbf{k})$, $l = s, dm$, которой выражаются формулами (2.81), (2.82), (2.58), а граничные импульсы k_F , \mathcal{K}_0 — (2.69). Из (2.82), (2.69) видно, что (2.60) представляет собой систему сложных интегральных уравнений относительно z_s^* , z_d^* . Она решалась в [94] методом последовательных приближений. С учетом (2.81) система (2.60) переписывается так:

$$\frac{\Omega_0}{\pi^2} \left[\int_0^{k_F^{(i)}} k^2 \cos^2 \frac{\beta_s(k)}{2} dk + \int_0^{\mathcal{K}_0^{(i)}} k^2 \sin^2 \frac{\beta_m(k)}{2} dk \right] = z_s^{(i+1)}, \quad (2.89a)$$

¹⁶ В случае идеальных кристаллов в качестве \mathbf{G}_{nl} удобно выбирать «дальние» векторы обратной решетки, модуль которых удовлетворяет критерию (1.61), (1.62) (см. гл. 1, § 3, 5).

Таблица 7. Эффективная валентность ионов Fe, Co, Ni в кристалле

Металл	z_s^*	z_d^*	z_s^*	z_d^*	z_s^*	z_d^*	z_s^*	z_d^*
	[94]		[95]		[96]		[97]	
Fe	1,54	6,46	2,0	6,0	1,60	6,40	1,4	6,6
Co	1,54	7,46	1,5	7,5	1,26	7,74	1,4	7,6
Ni	1,52	8,48	1,4	8,6	1,25	8,75	1,4	8,6

$$\frac{\Omega_0}{\pi^2} \left[\int_0^{k_F^{(i)}} k^2 \sin^2 \frac{\beta_s(k)}{2} dk + \int_0^{\mathcal{K}_0^{(i)}} k^2 \cos^2 \frac{\beta_m(k)}{2} dk \right] = z_{m=0}^{(i+1)}. \quad (2.896)$$

Символ « i » означает номер итерации. При переходе от (2.60) к (2.89) было учтено, что

$$\sum_k \rightarrow \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int dk.$$

На нулевой итерации для Fe, Co, Ni полагалось: $z_s^0 = 2$, $z_{dm=0}^0 = 1$.¹⁷ Самосогласованный потенциал кристалла $V(\mathbf{r})$ (2.44) на нулевой итерации выражается через электронную плотность $n_{\text{то}}^0(\mathbf{r})$ (2.45). Поскольку базис ПОПВ полный и ортонормированный (см. § 2, гл. 2), то

$$z_s^* + z_d^* = z_s^{(i)} + z_d^{(i)} = z_s^0 + z_{m=0}^0, \quad (2.90)$$

Подставим z_s^0 , z_d^0 в (2.89а), найдем $z_s^{(1)}$, а значит $z_{m=0}^{(1)}$ (см. (2.90)). Из (2.69) вычислим $k_F^{(1)}$, $\mathcal{K}_0^{(1)}$, подставим в (2.89б) и найдем $z_d^{(1)}$. Система уравнений (2.89а), (2.89б) считалась согласованной, если после n -й итерации

$$|z_{dm=0}^{(n)} - z_{dm=0}^{(n-1)}| < \delta,$$

где δ — малое число. В [33, 94] полагали $\delta = 0,01$. Результаты решения системы уравнений (2.89) представлены в табл. 7. Вычисленные для Fe, Co, Ni средние значения s -электронов (электронов проводимости) и локализованных d -электронов согласуются с экспериментальными оценками, полученными из рентгеновских эмиссионных спектров [95] и результатами теоретических расчетов, выполненных методами функций Грина [96] и Корринги — Кона — Ростокера [97]. Из табл. 7 следует, что вследствие гибридизации $z_s^* < z_s^0$, т. е. в кристалле заселенность d -уровней выше, чем в свободном атоме.

Для известных значений z_s^* , z_d^* легко вычислить параметр гибридизации $\beta_i(\mathbf{k})$ по формулам (2.82), (2.36), (П.53), (П.49а).

¹⁷ Согласно правилам Хунда [7] в свободных атомах Fe, Co, Ni $z_{dm=0}^0 = 1$.

Таблица 8. Зависимость параметра гибридизации $\beta_t(\mathbf{k})$ и коэффициентов разложений на базисе ПОПВ волновых функций Ψ_{sk}, Ψ_{dk} от волнового вектора \mathbf{k} в железе.

k/k_{\max}	$\sin^2(\beta_s(\mathbf{k})/2)$	$\text{tg}^2(\beta_s(\mathbf{k})/2)$	$\sin^2(\beta_m(\mathbf{k})/2)$	$\text{tg}^2(\beta_m(\mathbf{k})/2)$
0,25	0,0032	0,0563	0,0030	0,0551
0,50	0,0435	0,2132	0,0418	0,2090
0,75	0,1484	0,4174	0,1442	0,4106
1,00	0,2854	0,7146	0,2790	0,6220

В табл. 8 приведены результаты расчетов $\beta_t(\mathbf{k})$ для железа, $k_{\max} = k_F \mathcal{K}_0$. Отсюда видно, что, начиная с $k > 0,5k_{\max}$ наблюдается сильное перемешивание s -, d -состояний, коэффициенты разложений волновых функций s -, d -электронов на базисе ПОПВ (см. (2.29)) заметно меняются с изменением значений волнового вектора \mathbf{k} . Особенно это касается $\sin^2(\beta_s(\mathbf{k})/2)$, $\sin^2(\beta_m(\mathbf{k})/2)$, ($\alpha_{sm}^{(d)}(\mathbf{k}) = \sin^2(\beta_s(\mathbf{k})/2) \dots$), которые в интервале $0,25 \leq k/k_{\max} \leq 1$ увеличиваются почти на два порядка! Аналогичная тенденция поведения $\beta_t(\mathbf{k})$, $t=s, m=0$, свойственна кобальту и никелю [94].

Следовательно, при вычислении статической диэлектрической функции переходного металла $\epsilon^*(q)$ в (2.83) нельзя считать $\cos^2(\beta_s(\mathbf{k})/2)$, $\sin^2(\beta_m(\mathbf{k})/2)$ медленно меняющимися функциями вектора \mathbf{k} , так что аппроксимационное выражение для $\epsilon(q)$ (2.85) в случае Fe, Co, Ni является весьма грубым приближением. В [33, 79] $\epsilon^*(q)$ (2.79) вычислялась точно.

На рис. 1 приведен график зависимости функции $\epsilon(q)$ (2.67) в железе, вычисленной по формуле (2.83) с $z_s^* = 1,54$, $z_{dm=0}^* = 1,46$ (см. табл. 7). Там же, для сравнения, приведена функция Линдхарда $\epsilon_H(q)$ (2.68), которую можно получить из (2.83), положив $\cos^2(\beta_s(\mathbf{k})/2) = 1$, $\sin^2(\beta_m(\mathbf{k})/2) = 0$, (тогда $z_s^* = 2$). Отсюда видно, что $\epsilon(q)$ (2.83) и $\epsilon_H(q)$ (2.68) различаются в области импульсов передачи $0 \leq q \leq 1,5k_F$. В этой области наиболее сильно проявляются эффекты $s-d$ гибридизации. Отметим, что при всех q выполняется неравенство

$$\epsilon(q) > \epsilon_H(q),$$

т. е. $s-d$ гибридизация усиливает эффекты экранирования в железе.

В [79] выполнен расчет недиагональных матричных элементов экранированных псевдопотенциалов Fe, Co, Ni (см. формулы (П.56), (2.78), (П.33) и т. д.).

Поскольку \tilde{W} является оператором, то матричные элементы

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \tilde{W} | \mathbf{k} \rangle = f(|\mathbf{k}|, |\mathbf{k} + \mathbf{q}|, q)$$

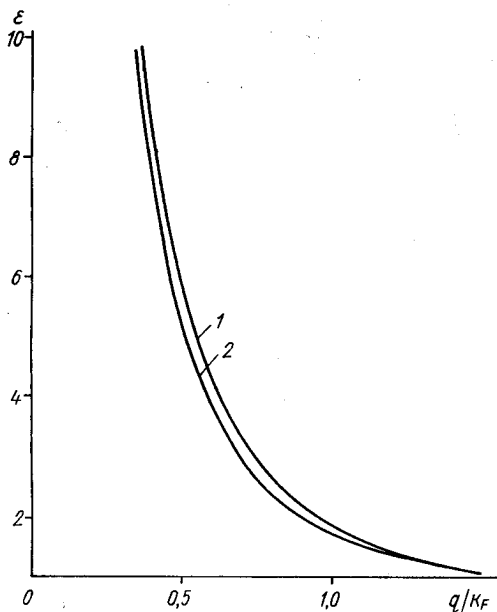


Рис. 1. Статическая диэлектрическая функция электронов проводимости $\epsilon(q)$ (2.67) в железе (кривая 1) и функция Линдхарда $\epsilon_H(q)$ (2.68) (кривая 2).

зависят не только от импульса передачи q , но и вектора начального состояния k и геометрии взаимного расположения векторов k и $k+q$. Граничными являются ситуации, когда векторы k и $k+q$ параллельны и антипараллельны (рассеивание вперед и назад). Ясно, что всевозможные случаи рассеивания электронов проводимости на псевдопотенциале переходного металла характеризуются формфакторами $\langle k+q | \bar{W} | k \rangle$, которые находятся между двумя граничными функциями, описываемыми рассеивание вперед и назад. На рис. 2—4 представлена зависимость матричных элементов $\langle k_F+q | \bar{W} | k_F \rangle$ от геометрии расположения векторов k_F и k_F+q , соответственно в Fe, Co и Ni.¹⁸ Приближению сферы Ферми [9, 14]

$$\cos(k_F+q, k_F) = \begin{cases} 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{q}{k_F} \right)^2, & q \leq 2k_F \\ -1, & q > 2k_F \end{cases} \quad (2.91)$$

соответствуют кривые 1 на рис. 2—4.

Из рис. 2—4 видно, что псевдопотенциалы Fe, Co, Ni сильно нелокальны. В области импульсов передачи $0 \leq q \leq 1,5k_F$ ход зави-

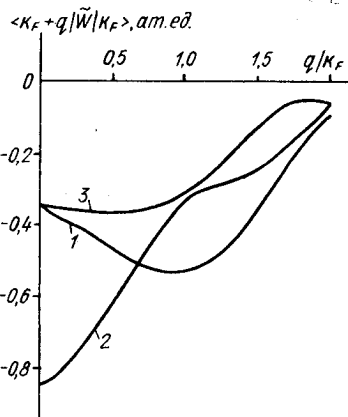


Рис. 2. Зависимость матричных элементов перенормированного псевдопотенциала железа $\langle k_F+q | \bar{W} | k_F \rangle$ от геометрии расположения начального и конечного векторов состояний:

кривая 1 — приближение сферы Ферми, кривая 2 — рассеивание вперед, кривая 3 — рассеивание назад.

¹⁸ Кривая 3 $\langle k_F | W | -k_F - q \rangle$ описывает ситуацию, когда в результате рассеивания на псевдопотенциале кристалла вектор состояния k_F поворачивается на 180° , что отвечает импульсу передачи $q_0 = -2k_F - q$.

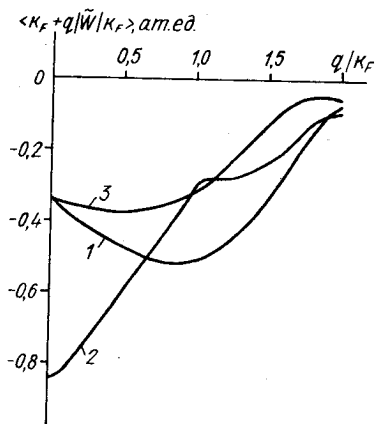


Рис. 3. Формфактор $\langle \mathbf{k}_F + \mathbf{q} | \tilde{W} | \mathbf{k}_F \rangle$ кобальта. Обозначения те же, что и на рис. 2.

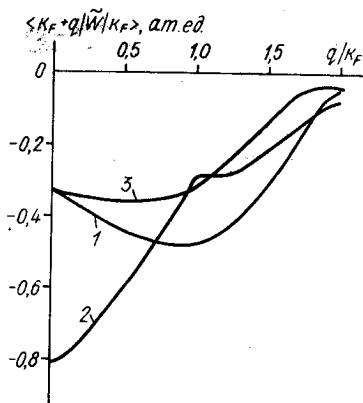


Рис. 4. Формфактор $\langle \mathbf{k}_F + \mathbf{q} | \tilde{W} | \mathbf{k}_F \rangle$ никеля. Обозначения те же, что и на рис. 2.

симости $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \tilde{W} | \mathbf{k} \rangle$ при рассеянии вперед и назад различается не только количественно, но и качественно. Различие уменьшается при $q > 2k_F$. С уменьшением модуля вектора начального состояния \mathbf{k} область значений импульса передачи \mathbf{q} , в которой формфакторы $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \tilde{W} | \mathbf{k} \rangle$, описывающие рассеяние вперед и назад, различаются качественно, сужается. На рис. 5, 6 изображено поведение формфакторов $\langle \frac{1}{2}\mathbf{k}_F + \mathbf{q} | \tilde{W} | \frac{1}{2}\mathbf{k}_F \rangle$ соответственно, в железе и кобальте. Отсюда видно, что, начиная с импульсов передачи, $q \geq 0,75k_F$ поведение кривых 1,2 качественно одинаковое.

Столь сильная нелокальность псевдопотенциалов переходных

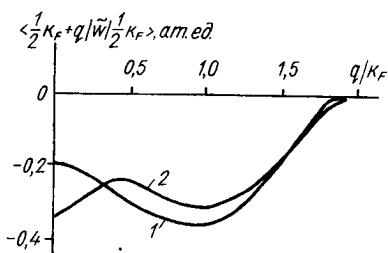
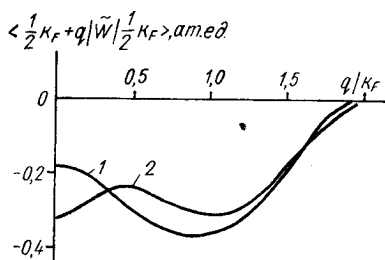


Рис. 5. Исследование нелокального характера перенормированного псевдопотенциала железа:

кривая 1 — формфактор $\langle \frac{1}{2}\mathbf{k}_F + \mathbf{q} | \tilde{W} | \frac{1}{2}\mathbf{k}_F \rangle$, описывающий рассеяние вперед, кривая 2 — рассеяние назад.

Рис. 6. Формфактор $\langle \frac{1}{2}\mathbf{k}_F + \mathbf{q} | \tilde{W} | \frac{1}{2}\mathbf{k}_F \rangle$ кобальта. Обозначения те же, что и на рис. 5.

3d-металлов обусловлена, главным образом, вкладом в формфакторы внешних, незаполненных 3d-оболочек. В [79] проанализирован относительный вклад всех слагаемых \tilde{W} в матричные элементы $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \tilde{W} | \mathbf{k} \rangle$. На примере конкретных численных расчетов для Fe, Co, Ni показано, что матричные элементы потенциала гибридизации W^g (см. (П.326)) во всем спектре значений \mathbf{k} не вносят главный вклад в формфакторы \tilde{W} (2.47) [79].

Отсюда можно сделать вывод, что метод ПОПВ позволил успешно решить одну из принципиальных трудностей теории псевдопотенциалов, связанную с адекватным описанием в переходных металлах $s - d$ гибридизации: W^g — ограниченный оператор. Из проведенных в [79] исследований формфакторов \tilde{W} можно заключить следующее.

1. В отличие от простых металлов псевдопотенциалы переходных металлов являются сильно нелокальными операторами. Поэтому, при вычислении методом псевдопотенциалов различных физических свойств переходных металлов нужно с большой осторожностью пользоваться аппроксимациями, типа приближения сферы Ферми [8, 9]:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle \rightarrow \langle \mathbf{k}_F + \mathbf{q} | W | \mathbf{k}_F \rangle.$$

Косинус угла между векторами $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ и \mathbf{k} определяется формулой (2.91).

2. Учет нелокального характера псевдопотенциалов переходных 3d-металлов обязателен при исследованиях тех свойств, которые выражаются через формфакторы \tilde{W} , начальный вектор состояний которых лежит на поверхности Ферми: $\mathbf{k} = \mathbf{k}_F$. К таким свойствам в первую очередь относятся кинетические.

3. Анализ роли различных слагаемых в перенормированном псевдопотенциале \tilde{W} переходных металлов показывает [79], что при малых значениях импульса передачи \mathbf{q} основной вклад в формфакторы $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \tilde{W} | \mathbf{k} \rangle$ дают самосогласованный потенциал кристалла $V(\mathbf{r})$ и «потенциал отталкивания» \mathcal{W}_R (П.33а) (соответственно первый и второй члены в (П.56)). В области импульсов передачи $k_F \leq q \leq 2k_F$ вклады всех слагаемых \tilde{W} , включая W_Δ , W^g , сравнимы по порядку величины. Происходит их взаимная компенсация [79]. Именно эта область особо важна при исследовании методом псевдопотенциалов равновесных атомных свойств металлов [9]. Поэтому расчет всех слагаемых формфактора перенормированного псевдопотенциала переходного металла должен быть особо точным в интервале значений $k_F \leq q \leq 2k_F$.

Естественно поставить вопрос: насколько «реалистичны» вычисленные из первых принципов псевдопотенциалы Fe, Co, Ni. Насколько будут успешны исследования равновесных атомных свойств можно судить, оценив эффективную ширину заселенной валентной полосы

$$\Delta E = E(\mathbf{k}_F) - E(\mathbf{k} = 0), \quad (2.92a)$$

где

$$E(\mathbf{k}_F) = \frac{1}{2}k_F^2 + \langle \mathbf{k}_F | \bar{W} | \mathbf{k}_F \rangle + \sum_{\mathbf{G}} \frac{\langle \mathbf{k}_F | \bar{W} | \mathbf{k}_F + \mathbf{G} \rangle \langle \mathbf{G} + \mathbf{k}_F | \bar{W} | \mathbf{k}_F \rangle}{\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2} \quad (2.926)$$

Такие оценки ширины валентной зоны, занятой электронами проводимости, проведены в [79] для Fe, Co, Ni (табл. 9). Из табл. 9 следует, что оценки ΔE , эВ согласно формулам (2.92) с использованием вычисленных псевдопотенциалов — разумные. Экспериментальные данные заимствованы из [98]. Во втором столбце приведены данные рентгеновской эмиссионной L -спектроскопии, а в последнем — значения энергий возбуждения плазменных колебаний. Видно, что разброс результатов различных экспериментов составляет $0,1 \div 0,3$ Ry. Теоретически вычисленные значения ΔE находятся в середине интервала экспериментальных данных. Хорошей проверкой теоретически полученного псевдопотенциала может служить расчет электросопротивления жидкого металла. Известно, что вычисленные методом псевдопотенциала значения проводимости неупорядоченных систем очень чувствительны к деталям поведения форм-фактора \bar{W} в области максимума структурной функции, который приходится на значения q : $k_F \leq q \leq 2k_F$ [51].

В [99] метод ПОПВ применен к исследованию проводимости переходных металлов. В рамках теории линейной реакции Кубо [100] получено выражение для проводимости (см. [99])

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_d, \quad (2.93)$$

где σ_s — вклад делокализованных электронов, σ_d — вклад тяжелых частиц (тяжелых носителей тока), какими являются локализованные d -электроны.

Вычислим σ_s жидких переходных металлов. Если ограничиться вторым порядком теории возмущений по перенормированному псевдопотенциалу \bar{W} , получим [99, 33] (ср. с формулой (1.133)).

$$\frac{1}{\sigma_s} = \rho_s = \frac{3\pi^2\Omega_0}{4k_F^6} \int_0^{2k_F} \langle |\langle \mathbf{k}_F + \mathbf{q} | \bar{W} | \mathbf{k}_F \rangle|^2 \rangle q^3 dq \approx$$

$$\approx \frac{3\pi^2\Omega_0}{4k_F^6} \int_0^{2k_F} S_2(q) |\langle \mathbf{k}_F +$$

$$+ \mathbf{q} | \bar{W} | \mathbf{k}_F \rangle|^2 q^3 dq,$$

$$(2.94)$$

Таблица 9. Эффективная ширина заселенной части зоны проводимости в Fe, Co, Ni

Металл	Теория [79]	Экспериментальные данные [98], эВ	
		L -спектр	Плазмон
		Fe	6,3
Co	7,2	$6,5 \pm 0,5$	10,3
Ni	7,7	$5,5 \pm 0,5$	10,0

ρ_s — вклад в электросопротивление жидкого переходного металла, обусловленный рассеиванием электронов проводимости на ионах. Напомним, что $S_2(q)$ — структурный фактор жидкого металла. При усреднении в (2.94) по конфигурациям ионов квадрата матричного элемента перенормированного псевдопотенциала пренебрегли флуктуационными слагаемыми δW (см. гл. 1, § 4, 5), а также теми слагаемыми перенормированного псевдопотенциала «среднего иона» \mathcal{W} , которые содержат интегралы перекрывания $\beta_{RR'}$ [33].¹⁹

В [94] вычислено ρ_s жидких Fe, Co, Ni. Схема вычисления матричных элементов $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathcal{W} | \mathbf{k} \rangle$ та же, что и в случае кристалла: изменялся только равновесный атомный объем $\Omega_0^{cr} \rightarrow \Omega_0^{liq}$ и полагалось $\beta_{RR'}^{lm} = 0$. В качестве структурного фактора жидкого металла в (2.94) подставляли S_{exp} , полученное в [101] методом рентгеновской дифракции, и $S_{th}(q)$, вычисленное в рамках модели твердых сфер [55, 56]:

$$S_{th}(y) = \left\{ 1 + 24\eta \left[\alpha \left(\frac{\sin y}{y^3} - \frac{\cos y}{y^2} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \beta \left(2 \frac{\sin y}{y^3} - \frac{\cos y}{y^2} + \frac{2\cos y - 2}{y^4} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \gamma \left(\frac{24(1 - \cos y)}{y^6} - \frac{24\sin y}{y^5} + \frac{12\cos y}{y^4} + \frac{4\sin y}{y^3} - \frac{\cos y}{y^2} \right) \right] \right\}^{-1}. \quad (2.95)$$

Здесь $y = qd$, d — диаметр твердой сферы, $\eta = \pi n d^3/6$ — параметр плотной упаковки, n — плотность системы, параметры α , β , γ выражаются через η ,

$$\alpha = \frac{1 + 2\eta}{(1 - \eta)^4}; \quad \beta = -6\eta \frac{(1 + 0,5\eta)^2}{(1 - \eta)^4};$$

$$\gamma = \frac{1}{2}\eta(1 + 2\eta)^2(1 - \eta)^{-4}.$$

Чтобы удостовериться, насколько результаты расчетов чувствительны к виду $S_2(q)$, также использовалось модифицированное выражение для $S_{th}(q)$, полученное в [102],

$$S_2(q, d) = [1 - n C(q, d)]^{-1},$$

$$C(q, d) = -4\pi d^3 \int_0^1 (\alpha + \beta x + \gamma x^2) \frac{\sin(q d x)}{q d x} x^2 dx. \quad (2.96)$$

Обозначения те же, что и в формуле (2.95). Результаты вычисле-

¹⁹ Столь детальный (как это было сделано в гл. 1, § 4, 5 для простых металлов) анализ структуры псевдопотенциалов неупорядоченных переходных металлов не проводился. Читатель может попробовать решить эту задачу.

Таблица 10. Вклад электронов проводимости в электросопротивление жидких переходных металлов

Металл	$S_{\text{exp}}(q)$ [101]	$S_{\text{th}}(q)$		$\frac{\rho_{\text{exp}}}{\text{Ом} \cdot \text{м} \cdot 10^{-8}}$ ([51])	
		(2.95)	(2.96)		
Fe	165,6	165,6	177,5	137,9	136,0
Co	137,9	145,8	133,6	109,1	118
Ni	106,7	106,7	104,6	87,6	86,7

ний представлены в табл. 10. В первых трех столбцах таблицы помещены результаты расчета по формуле (2.94) вклада электронов проводимости в электросопротивление, Fe, Co Ni в жидком состоянии.

Отсюда видно, что результаты вычислений относительно слабо зависят (в особенности для никеля) от вида используемого структурного фактора жидкого металла: $S_{\text{exp}}(q)$ или $S_{\text{th}}(q)$, вычисленные по формулам (2.95) и (2.96). Значительно сильнее вычисленные значения ρ_s жидких переходных металлов зависят от вида используемого псевдопотенциала [33]. Следует отметить, что в [94] вычислен только вклад в ρ жидкого металла, обусловленный электронами проводимости. Если еще рассчитать вклад в σ (2.93) локализованных d -электронов (σ_d), то согласие вычисленных значений ρ с экспериментальными данными (см. последний столбец табл. 10) улучшится. Как вытекает из оценок, выполненных в [103], эффективная масса локализованных d -электронов на порядок больше массы свободных электронов. Например, в никеле $m_d^* = 8,33m_s = 8,33$ [103]. Соответственно вклад d -электронов в проводимость должен быть на порядок меньше, чем от делокализованных электронов, т. е. $\sigma_d \ll \sigma_s$ [51, 99, 103]. Это означает, что учет σ_d в (2.93) не изменит радикально результаты вычислений электросопротивления. При этом, однако, получится $\rho < \rho_s$, так что согласие теории с экспериментальными данными обязательно улучшится.

Вопрос о роли тех слагаемых псевдопотенциала жидкого переходного металла, которые не факторизуются (см. гл. 1, § 5, 6), требует отдельных исследований. Их мы предлагаем читателю в качестве задачи.

Сделанные расчеты ρ_s показывают, что вычисленные из первых принципов псевдопотенциалы переходных $3d$ -металлов Fe, Co, Ni могут быть успешно применены к исследованию кинетических свойств этих металлов.

Построение микроскопической теории переходных металлов можно упростить, если воспользоваться концепцией модельных псевдопотенциалов (МП). Метод МП обобщен на случай переходных металлов в [104, 50]. Исходя из формул (2.40), (2.47) (см. также приложение 2), построим перенормированный МП переходных металлов. Часть выражения (2.40) для псевдопотенциала переходного металла, которая совпадает по структуре с псевдопотенциалом простого металла, заменим МП, а все слагаемые в (2.47), содержащие оператор Δ , оставим и вычислим теоретически из первых принципов [104]. В итоге, перенормированный $s-d$ гибридизацией МП переходного металла имеет такую структуру [104]:

$$\begin{aligned} \tilde{W}_{\text{МП}} = & W_{\text{МП}}^0 + V_v(\mathbf{r}) + \sum_m \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} (|\tilde{d}m_{\mathbf{k}}\rangle \langle \tilde{d}m_{\mathbf{k}}| \Delta + \text{э. с.}) + \\ & + \sum_m \sum_{\mathbf{k} \in \text{BZ}} \frac{\Delta |\tilde{d}m_{\mathbf{k}}\rangle \langle \tilde{d}m_{\mathbf{k}}| \Delta}{E_s^{(0)} - E_{dm}^{\text{LCAO}}(\mathbf{k})}, \end{aligned} \quad (2.97)$$

где

$$W_{\text{МП}}^0 = \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{W}_{\text{МП}}^0(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (2.98)$$

есть сумма по узлам решетки затравочных (неэкранированных) МП отдельных ионов переходного металла $\mathcal{W}_{\text{МП}}^0$. Третье слагаемое в (2.97) описывает изменение d -компоненты МП изолированных ионов (2.98) за счет кристаллического поля, а последний член в (2.97) — потенциал гибридизации.

Предложенный МП (2.97) можно назвать априорным, поскольку его выражение получено из первых принципов. Чтобы провести конкретные расчеты, необходимо выбрать затравочный МП отдельного иона $\mathcal{W}_{\text{МП}}^0$. Наибольшего успеха можно ожидать в том случае, если МП $\mathcal{W}_{\text{МП}}^0$ имеет структуру теоретически полученного псевдопотенциала [31]. Такими являются, например, МП Хейне — Абаренкова [52] и МП, предложенный в [105]

$$\mathcal{W}_{\text{МП}}^0 = -\frac{z}{r} + \sum_{l=0}^{l_0} e^{-r/R_l} \left(A_l + \frac{z}{r} \right) |Y_l\rangle \langle Y_l|, \quad (2.99)$$

где z — валентность иона, A_l , R_l — параметры МП,

$$|Y_l\rangle \langle Y_l| = \sum_m |Y_{lm}\rangle \langle Y_{lm}|,$$

l_0 — граничное значение орбитального квантового числа, которым характеризуются связанные состояния ионного остова. Для переходных $3d$ -металлов МП (2.99) содержит шесть неизвестных параметров. В [104] предложена особая методика определения параметров МП (2.99), согласно которой при вычислении шести параметров используются значения всего двух спектроскопических термов свободного иона валентности z .

Для проведения прецизионных расчетов атомных свойств переходных металлов методом МП следует в (2.98) в качестве $\mathcal{W}_{\text{МП}}^0$ использовать сингулярные атомные псевдопотенциалы [69—72]. В [71] для большинства элементов Периодической системы химических элементов они представлены в виде небольшого набора аналитических функций с известными параметрами. При построении таким образом МП (2.97) не используется экспериментальная информация и МП является «истинно априорным».

В гл. 3 показано, как использовать вычисленные формфакторы псевдопотенциалов в исследованиях различных атомных свойств переходных металлов.

§ 6. Микроскопическая теория переходных металлов с учетом спиновой поляризации

До сих пор мы рассматривали переходные металлы в рамках так называемого спин-ограниченного подхода [7].

Спин-ограниченный подход предполагает, что потенциалы свободных атомов обладают сферической симметрией и волновые функции электронов имеют вид $\Psi_{nlm}(r) = \frac{1}{r} \mathcal{P}_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Радиальная часть $\mathcal{P}_{nl}(r)$ волновой функции одинакова для всех $2(2l+1)$ спиновых орбиталей. Собственные значения энергии E_{nl} зависят только от квантовых чисел n, l .

Приближение сферической симметрии менее пригодно к атомам с частично заполненными внешними оболочками, которыми являются атомы переходных и редкоземельных металлов. Энергетические уровни атома с незаполненными оболочками имеют мультиплетную структуру. Различным мультиплетным состояниям отвечают различные энергии и спин-орбитали [7].

Для полного квантово-механического описания таких атомов нужно задать суммарные орбитальный (L) и спиновой (S) моменты. В переходных $3d$ -металлах значения L и S можно получить сложением, соответственно, орбитальных (l) и спиновых (s) моментов отдельных электронов внешней частично заполненной оболочки [106]

$$L = \sum_i l_i, \quad S = \sum_i s_i. \quad (2.100)$$

Получение полных моментов L, S электронной оболочки по правилам (2.100) соответствует L, S связи²⁰ [106].

Энергетические состояния атомов с частично заполненными внешними d -оболочками (термы) обозначаются символом $^{2S+1}L_J$, где J — квантовое число полного момента количества движения,

$$J = L + S$$

L, S — орбитальное и спиновое квантовые числа. Если $L > S$, то J принимает $2S + 1$ значения

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, L - S.$$

Соответствующая группа $2S + 1$ уровней при фиксированных значениях L и S называется мультиплетом и образует тонкую структуру энергетического спектра свободного атома [106]. В переход-

²⁰ В электронных оболочках тяжелых атомов спин-орбитальная связь может быть очень велика. Тогда сначала складываются векторы l_i, s_i отдельных электронов, образуя вектор полного момента электрона $j_i = l_i + s_i$, а затем отдельных j_i в полный момент атома $J = \sum_i j_i$. Такая связь называется j - j -связью [106].

ных 3 *d*-металлах разности энергий состояний *d*-оболочки с различными *L* и *S* намного больше, чем разность между уровнями в мультиплете, так что тонкой структурой можно пренебречь.

Различные термы свободных атомов переходных металлов могут быть рассчитаны теоретически методом гипер-Хартри — Фока [7].

Метод гипер-Хартри — Фока (ГХФ) [7] позволяет учесть спиновые ориентации электронов атома. В основе метода лежит следующее приближение. Предполагается, что для атомов с частично заполненной внешней оболочкой волновые функции электронов можно представить в виде

$$\Psi_{nlm,\sigma}(\mathbf{r}) = \mathcal{P}_{nl,\sigma}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad \sigma = \uparrow, \downarrow, \quad (2.101)$$

характерном для сферически симметричного случая. Однако радиальная часть волновой функции $\mathcal{P}_{nl,\sigma}(\mathbf{r})$ различна для двух ориентаций спина σ . Например, в переходных 3 *d*-металлах $\mathcal{P}_{3d\uparrow}(\mathbf{r}) \neq \mathcal{P}_{3d\downarrow}(\mathbf{r})$. Ясно, что и $E_{3d\uparrow} \neq E_{3d\downarrow}$. Если решать задачу самосогласованного поля с учетом спиновой поляризации (см. (2.101)), то на электроны со спином вверх и вниз будут действовать различные обменные потенциалы [7]:

$$V_x^\sigma(\mathbf{r}) = -6\alpha \left[\frac{3}{4\pi} n_\sigma(\mathbf{r}) \right]^{1/3}, \quad \sigma = \uparrow, \downarrow,$$

где α — коэффициент, значения которого лежат в границах [7]

$$1 \leq \alpha \leq \frac{2}{3}, \quad n_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{n,l} \Psi_{nl,\sigma}(\mathbf{r}) \Psi_{nl,\sigma}^*(\mathbf{r}).$$

В методе ГХФ снимается вырождение задачи (2.10) по спиновому квантовому числу.

Следует подчеркнуть, что в рамках спин-ограниченного метода Хартри — Фока мультиплетная структура уровней атома является многочастичным эффектом, который нельзя описать в одноэлектронном приближении.

Использование же метода самосогласованного поля с учетом спиновой поляризации позволяет в первом приближении ввести в одноэлектронную задачу мультиплетную структуру. В таком подходе решения задачи Хартри — Фока для атома с незаполненной внешней *d*-оболочкой зависят от ориентации спина: $\Psi^{GHF}(\mathbf{r}) = \Psi_{nlm,\sigma}(\mathbf{r})$, $E^{GHF} = E_{nl,\sigma}$, что показано в табл. 11, данные которой заимствованы из [7]. Отсюда видно, что с ростом на частично заполненной оболочке числа *d*-электронов разность между энергиями $E_{3d\uparrow}$ и $E_{3d\downarrow}$ увеличивается.

Таблица 11. Одноэлектронные энергии, ридберг, атомных 3*d*-орбиталей, вычисленные методом ГХФ

Металла	Конфигурация	$-E_{3d\uparrow}^{GHF}$	$-E_{3d\downarrow}^{GHF}$
Sc	$3d_{\uparrow} 4s_{\uparrow} 4s_{\downarrow}$	0,1617	0,1034
Ti	$3d_{\uparrow}^2 4s_{\uparrow} 4s_{\downarrow}$	0,2563	0,1242
V	$3d_{\uparrow}^3 4s_{\uparrow} 4s_{\downarrow}$	0,3515	0,1330
Mn	$3d_{\uparrow}^4 4s_{\uparrow} 4s_{\downarrow}$	0,5503	0,1241
Fe	$3d_{\uparrow}^5 3d_{\downarrow} 4s_{\uparrow} 4s_{\downarrow}$	0,5641	0,1998

Таким образом, учет спиновой поляризации при вычислении E_{3d} весьма важен.

Следует отметить удовлетворительное применение метода ГХФ для описания электронной структуры ферро- и антиферромагнитных металлов, а также их соединений [7].

В силу сказанного обобщение на основе метода ГХФ концепции псевдопотенциалов на спин поляризованный случай может оказаться плодотворным при построении микроскопической теории ферро- и антиферромагнетизма переходных металлов.

Как и в спин-ограниченном подходе считаем, что волновые функции электронов внутренних (заполненных) оболочек ионных остовов в кристалле такие же, как и в свободном атоме, т. е.

$$\Psi_{nl, \sigma}^{cr}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = \Psi_{(L, S)}^{GHF}(\mathbf{r}-\mathbf{R}), \quad nl = 1s, \dots, 3p, \quad (2.102)$$

решения уравнений Шредингера для свободного атома, найденные методом ГХФ. Символ (L, S) указывает, что спин-орбитали (2.102), отвечающие термам свободного атома, которые характеризуются разными квантовыми числами L, S — различные [32]. Естественно в качестве $\Psi_{nlm, \sigma}^{GHF}$ рассматривать набор орбиталей терма, обладающего минимальной энергией. В дальнейшем, для упрощения записи в обозначениях $\Psi_{nlm, \sigma}$ опустим верхний индекс GHF .

Волновые функции валентных электронов неизвестны и могут быть определены из уравнений (ср. с (2.16))

$$(T + V(\mathbf{r}))\Psi_{t, k, \sigma}(\mathbf{r}) = E_{t, k, \sigma}\Psi_{t, k, \sigma}(\mathbf{r}), \quad t = s, \quad dm, \sigma = \uparrow, \downarrow \quad (2.103)$$

где $k\sigma$ — квантовое число, характеризующее состояние валентного электрона в t -зоне с учетом направления спина.

Разложим $\Psi_{t, k, \sigma}(\mathbf{r})$ на полном и ортонормированном базисе. В качестве такого используем базис ПОПВ. В [107] метод ПОПВ модифицирован для решения задач, когда важна ориентация спина.

В целом, построение базиса ПОПВ для переходных $3d$ -металлов с учетом направления спина похоже на спин-ограниченный случай, подробно рассмотренный в § 2 настоящей главы. Опуская детали, остановимся на отличительных моментах.

Волновые функции связанных состояний в спин-поляризованном случае имеют вид [107]:

$$\Phi_{nlm, \sigma} = \Psi_{nlm, \sigma}(\mathbf{r})\chi(\sigma), \quad (2.104)$$

где

$$\chi(\uparrow) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi(\downarrow) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (2.105)$$

Запись (2.104) возможна, если пренебречь спин-орбитальным взаимодействием. Из (2.105) вытекает, что

$$\langle \Phi_{n'l'm', \sigma'} | \Phi_{nlm, \sigma} \rangle = \delta_{nl, n'l'} \delta_{mm'} \delta_{\sigma\sigma'}$$

Обозначим волновые функции $\Phi_{nlm, \sigma}$ (2.104), центрированные на разных узлах решетки, символом

$$\Phi_{nlm, \sigma}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \equiv |t, m, \mathbf{R}, \sigma\rangle, \quad t = n, l.$$

Ортонормированные d -орбитали в спин-поляризованном случае (ср. с (2.20а)) имеют вид

$$\begin{aligned} |\bar{d}m, \mathbf{R}, \sigma\rangle &= |dm, \mathbf{R}, \sigma\rangle - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}} \sum_{m'} \beta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^{mm', \sigma} |dm', \mathbf{R}' \sigma\rangle + \dots, \end{aligned} \quad (2.106)$$

$$|dm, \mathbf{R}, \sigma\rangle \equiv \Psi_{ndm, \sigma}^{GHF}(\mathbf{r}-\mathbf{R})\chi(\sigma), \quad \beta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^{mm', \sigma} = \langle \sigma, \mathbf{R}, dm | dm', \mathbf{R}', \sigma \rangle.$$

Поскольку в методе ГХФ радиальная часть волновой функции зависит от направления спина, интегралы перекрывания $\beta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^{mm', \sigma}$ для разных $\sigma = \uparrow, \downarrow$ — различные.

Определяем оператор \mathcal{L}_σ , который, действуя на плоские волны

$$|\mathbf{k}, \sigma\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \chi(\sigma), \quad \sigma = \uparrow, \downarrow,$$

преобразует их в базис ПОПВ. Формулы (2.23), (2.24), обобщаются на спин-поляризованный случай так:

$$\mathcal{L}_\sigma |\mathbf{k}, \sigma\rangle = \begin{cases} |tm, \mathbf{k}, \sigma\rangle, & \text{если } \mathbf{k} \in \{\mathbf{G}_{tm, \sigma} + \mathbf{k}\}, \\ |COPW_{\mathbf{k}\sigma}\rangle, & \text{если } \mathbf{k} \notin \{\mathbf{G}_{tm, \sigma} + \mathbf{k}\}, \end{cases} \quad (2.107)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_\sigma &= (1 - S_\sigma)(1 - Q_\sigma) + \sum_{t=1s}^{3\bar{d}m, \sigma} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} |tm, \mathbf{k}\sigma\rangle \langle \sigma, \mathbf{G}_{tm, \sigma} + \mathbf{k} |, \\ S_\sigma &= \sum_{t=1s}^{3\bar{d}m, \sigma} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} (|tm, \mathbf{k}\sigma\rangle - |\mathbf{G}_{tm, \sigma} + \mathbf{k}\rangle) \langle \sigma, \mathbf{k}, tm |, \\ Q_\sigma &= \sum_{t=1s} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} |\mathbf{G}_{tm, \sigma} + \mathbf{k}, \sigma\rangle \langle \sigma, \mathbf{k} + \mathbf{G}_{tm, \sigma} |. \end{aligned} \quad (2.108)$$

Оператор \mathcal{L}_σ , действующий на состояния с ориентацией спина σ , записан в (2.108) в приближении больших волновых чисел $\mathbf{G}_{tm, \sigma}$ (см. (1.61), (1.62)). В (2.108) при суммировании по индексу t , когда $t=3d$ в качестве $|tm, \mathbf{k}\sigma\rangle$ следует подставлять блоховскую функцию (2.22), принимая во внимание (2.106) и (2.104). Остаются в силе все замечания, высказанные в § 2 данной главы, относительно ортонормированности базиса (2.107). Базис ПОПВ (2.107) — полный.

Приступим к решению (2.103). Ищем неизвестные функции $\Psi_{t\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r})$ на базисе ПОПВ. В силу (2.102) имеем

$$\begin{aligned} \Psi_{t\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r})\chi(\sigma) &= \sum_{\mathbf{G}} a_{t\mathbf{G}, \sigma}^{(s)}(\mathbf{k}) \mathcal{L}_\sigma |\mathbf{k} + \mathbf{G}, \sigma\rangle + \\ &+ \sum_m a_{tm, \sigma}^{(d)}(\mathbf{k}) |\bar{d}m, \mathbf{k}\sigma\rangle. \end{aligned} \quad (2.109)$$

Поиск неизвестных коэффициентов разложения в (2.109) приводит к решению следующей секулярной задачи [107] (ср. с (2.30)):

$$\text{Det} \left| \begin{array}{cc|c} H_{GG}^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}) - E\delta_{ij}, & H_{G, dm}^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}) & \\ \hline H_{dm}^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}), & H_{dm', dm'}^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}) - E\delta_{mm'} & 0 \\ \hline & 0 & I \text{ den}(\downarrow \downarrow) \end{array} \right| = 0. \quad (2.110)$$

Здесь символом $I \text{ den}(\downarrow \downarrow)$ обозначен такой же блок, как и в левом верхнем углу детерминанта (2.110), только с ориентацией спина вниз. Явный аналитический вид матричных элементов блоков ($H_{GG}^{\sigma\sigma}$)... определяется выражениями вида (2.31) или более детальными — (2.35), (2.40) и т. д. Какие изменения при этом нужно внести, ясно из следующего примера: (ср. с (2.31), (2.36))

$$\begin{aligned} H_{G_i G_j}^{\sigma\sigma}(\mathbf{k}) &= \langle \sigma, \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | \mathcal{L}_\sigma^+ H \mathcal{L}_\sigma | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \sigma \rangle = \\ &= \langle \sigma, \mathbf{k} + \mathbf{G}_i | (T + W_\sigma) | \mathbf{k} + \mathbf{G}_j \sigma \rangle, \\ H_{G, dm}^{\sigma\sigma}(\mathbf{k}) &= \langle \sigma, \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mathcal{L}_\sigma^+ H | \bar{d}m, \mathbf{k}\sigma \rangle = \\ &= \langle \sigma, \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mathcal{L}_\sigma^+ \Delta_\sigma | \bar{d}m, \mathbf{k}\sigma \rangle. \end{aligned} \quad (2.111)$$

Самосогласованный потенциал кристалла, фигурирующий в формулах (2.111), зависит от направления спина [33, 107] (ср. с (2.44))

$$\begin{aligned} V_\sigma(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{V}_{\text{nucl}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + \sum_{\sigma', \mathbf{R}} \mathcal{V}_{\text{core}}^{\sigma'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + \sum_{\sigma' = \uparrow, \downarrow} V_v^{\sigma'}(\mathbf{r}) + \\ &+ V_x[n_{\text{tot}}^\sigma(\mathbf{r})] + V_{\text{cor}}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (2.112)$$

Зависимость $V_\sigma(\mathbf{r})$ от спина обусловлена обменным потенциалом $V_x[n_{\text{tot}}^\sigma(\mathbf{r})]$, который в спин-поляризованном случае является функционалом полной электронной плотности с той же ориентацией σ . Наличие в $V_\sigma(\mathbf{r})$ (2.112) кулоновских потенциалов ионных составов $\sum_{\sigma'} \mathcal{V}_{\text{core}}^{\sigma'}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, $\sigma' = \uparrow, \downarrow$, валентных электронов $\sum_{\sigma'} V_v^{\sigma'}(\mathbf{r})$, а также корреляционного потенциала $V_c[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]$ приводит к тому, что блоки детерминанта (2.110), отвечающие разным направлениям спина, запутываются.

Чтобы исследовать электронный спектр переходного металла с учетом спиновой поляризации, нужно повторить все выкладки § 3, 4 данной главы, а также приложения 2. Эту задачу предлагается читателю решить самому. Обратим внимание на некоторые «подводные камни», которые могут возникнуть при рассмотрении предложенного задания.

1. Самосогласованный расчет матричных элементов псевдопотенциала металла следует проводить строго по схеме, изложенной в приложении 2. Самосогласование очень быстро достигается, если в качестве нулевого приближения для электронной плотности кристалла воспользоваться выражением (ср. с (2.45))

$$n_{\text{tot}, \sigma}^0(\mathbf{r}) = \sum_{l=1s}^{3dm} \sum_{\mathbf{R}} c_{l\sigma}^{(0)} \Psi_{l\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \Psi_{l\sigma}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) +$$

$$+ \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_{F\sigma}} \mathcal{L}_\sigma | \mathbf{k}, \sigma \rangle \langle \sigma, \mathbf{k} | \mathcal{L}_\sigma^+ \quad (2.113)$$

Числа заполнения внешней $3d$ -оболочки свободного атома $c_{3dm,\sigma}^{(0)}$ принимают значения 1 или 0 в зависимости от того, занята ли данная спин-орбиталь $| dm, \sigma \rangle$ или нет.²¹ Ясно, что

$$\sum_m c_{3dm,\sigma}^{(0)} = z_{d\sigma}^{(0)}$$

где $z_{d\sigma}^{(0)}$ — число в свободном атоме $3d$ -электронов с ориентацией спина $\sigma = \uparrow, \downarrow$. Для разных термов $\Psi_{t\sigma}^{GHF}(\mathbf{r})$ и $c_{3dm,\sigma}^{(0)}$ различные [7]. Важно, чтобы было соответствие между $c_{3dm,\sigma}^{(0)}$ и набором волновых функций $\Psi_{t\sigma}^{GHF}(\mathbf{r})$, которые используются при конструировании базиса ПОПВ (2.107).

2. Ключевым моментом является решение секулярного уравнения (2.110) в нулевом порядке по псевдопотенциалу. Размерность задачи 12×12 , структура блоков, стоящих на главной диагонали, такая же, как и в (2.50). Собственные векторы этой задачи в рамках второго порядка теории возмущений по псевдопотенциалу определяют средние (в расчете на один атом, для двух направлений спина) числа электронов проводимости и локализованных d -электронов. Их можно найти, решив систему интегральных уравнений

$$\sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_{F\sigma}} | a_{sk,\sigma}^{(s)} |^2 + \sum_m \sum_{\mathbf{k} \leq \mathcal{K}_{m\sigma}} | a_{mk,\sigma}^{(s)}(\mathbf{k}) |^2 = N z_{s\sigma}^*$$

$$\sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_{F\sigma}} | a_{sm,\sigma}^{(d)}(\mathbf{k}) |^2 + \sum_{m'} \sum_{\mathbf{k} \leq \mathcal{K}_{m'\sigma}} | a_{mm',\sigma}^{(d)}(\mathbf{k}) |^2 = N z_{dm,\sigma}^* = N \langle c_{dm,\sigma} \rangle \quad (2.114)$$

Граничные импульсы занятых состояний в $t\sigma$ -зонах $k_{F\sigma}$, $\mathcal{K}_{m\sigma}$ заданы формулами типа (2.69). Методика решения такой системы уравнений описана в § 5 данной главы, см. также приложение 2.

Вследствие $s-d$ гибридизации происходит перераспределение валентных электронов. В итоге, $\langle c_{dm,\sigma} \rangle \neq c_{dm,\sigma}^{(0)}$. Они связаны следующим условием:

$$\sum_\sigma (z_{s\sigma}^* + \sum_m \langle c_{dm,\sigma} \rangle) = z_d^0 + z_s^0,$$

где z_d^0 и z_s^0 — числа электронов на $3d$ - и $4s$ -оболочках свободного атома. Если в результате решения системы (2.114) окажется, что

$$z_{d\uparrow}^* - z_{d\downarrow}^* = \mu \neq 0,$$

то это означает наличие в ионах переходного металла в кристалле магнитного момента, равного $\mu/2$ магнетонов Бора.

3. Покажем, как следует вычислять недиагональные матричные

²¹ Можно привести примеры, когда уравнение Шредингера для свободного атома переходного металла решалось методом ГХФ с дробными числами заполнения внешних спин-орбиталей [7].

элементы самосогласованного потенциала кристалла (см. 2.112)). Для этого нужно знать полную электронную плотность. Формула (2.53) с учетом (2.62), (П.37) принимает вид

$$n_{\text{tot}}^{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} [n_{\text{core}}^{\sigma}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) + z_{dm,\sigma}^* \Psi_{3dm,\sigma}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \Psi_{3dm,\sigma}^*(\mathbf{r}-\mathbf{R})] + \\ + n_g^{\sigma}(\mathbf{r}) + n_{\text{ort}}^{\sigma}(\mathbf{r}) + \frac{\delta z_{s\sigma} + z_{s\sigma}^*}{\Omega_0} + n_{\text{scr}}^{\sigma}(\mathbf{r}), \quad (2.115)$$

где $\delta z_{s\sigma}$ задано выражением (2.72), $n_g^{\sigma}(\mathbf{r})$, $n_{\text{ort}}^{\sigma}(\mathbf{r})$ в рамках второго порядка теории возмущений по псевдопотенциалу известны величины²² (см. гл. 2, § 4, а также приложение 1). Остается вычислить $n_{\text{scr}}^{\sigma}(\mathbf{r})$. Удобнее рассмотреть фурье-компоненты $n_{\text{scr}}^{\sigma}(\mathbf{q})$. Их расчет проведем приближенно, не учитывая вклад обменно-корреляционных эффектов. Если ограничиться в разложении (2.74а) для $V_{xc}(n_{\text{tot}}^{\sigma}(\mathbf{r}))$ только первым членом, то $n_{\text{scr}}^{\sigma}(\mathbf{q})$ имеет вид (ср. с (2.66)), (2.67))

$$n_{\text{scr}}^{\sigma}(\mathbf{q}) = \frac{q^2}{4\pi} [1 - \varepsilon_{\sigma}(\mathbf{q})] V(\mathbf{q}) + n_R^{\sigma}(\mathbf{q}), \quad (2.116)$$

где

$$\varepsilon_{\sigma}(\mathbf{q}) = 1 + \frac{1}{\Omega} \left[\sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_{F\sigma}} \frac{|a_{sk,\sigma}^{(s)}(\mathbf{k})|^2}{\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}|\mathbf{k}+\mathbf{q}|^2} + \right. \\ \left. + \sum_{m\mathbf{k} \leq \mathcal{K}_{m\sigma}} \frac{|a_{dm,k,\sigma}^{(s)}(\mathbf{k})|^2}{\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}|\mathbf{k}+\mathbf{q}|^2} \right], \quad (2.117)$$

$$n_R^{\sigma}(\mathbf{q}) = \left[\frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_{F\sigma}} \frac{|a_{sk,\sigma}^{(s)}|^2 \langle \sigma, \mathbf{k}+\mathbf{q} | \bar{W}_{\sigma} - V_{\sigma} | \mathbf{k}, \sigma \rangle}{\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}|\mathbf{k}+\mathbf{q}|^2} + \right. \\ \left. + \sum_m \sum_{\mathbf{k} \leq \mathcal{K}_{m\sigma}} \frac{|a_{dm,k,\sigma}^{(s)}|^2 \langle \sigma, \mathbf{k}+\mathbf{q} | \bar{W}_{\sigma} - V_{\sigma} | \mathbf{k}, \sigma \rangle}{\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}|\mathbf{k}+\mathbf{q}|^2} \right]. \quad (2.118)$$

Суммирование в (2.117), (2.118) ведется до граничных импульсов $\mathbf{k}_{F\sigma}$, $\mathcal{K}_{m\sigma}$ в зоне с направлением спина σ . Фурье-компоненты самосогласованного потенциала кристалла (2.112) в силу сделанного приближения $V_{xc}[n_{\text{tot}}^{\sigma}(\mathbf{r})] \approx V_{xc}[n_{\text{unif}}^{\sigma}]$ не зависят от направления спина: $V_{\uparrow}(\mathbf{q}) = V_{\downarrow}(\mathbf{q}) = V(\mathbf{q})$.

Между формулами (2.66), (2.67) и (2.116), (2.117), несмотря на их внешнюю схожесть, имеется существенное различие. Во-первых, фигурирующие в выражениях (2.117), (2.118) коэффициенты $a_{ik,\sigma}^{(s)}(\mathbf{k})$ являются собственными векторами секулярной задачи (2.110) (в

²² При условии, что решена секулярная задача (2.110) в нулевом порядке по псевдопотенциалу размерности 12×12 .

нулевом порядке по псевдопотенциалу), при решении которой оба направления спина «запутываются» через диагональные матричные элементы самосогласованного потенциала кристалла $V^\sigma(\mathbf{r})$ (см. (П.31) — (П.33)). Во-вторых, перераспределение электронной плотности $n_R^\sigma(\mathbf{q})$, учитывающее нелокальность псевдопотенциала W_σ , зависит сложно от средних чисел $z_{dm,\sigma}^*$, $z_{s\sigma}^*$, $\sigma = \uparrow, \downarrow$ (см. приложение 2). Таким образом, $n_{scr}^\uparrow(\mathbf{q})$ и $n_{scr}^\downarrow(\mathbf{q})$ — взаимосвязаны.

Самосогласованный расчет потенциала кристалла с учетом (2.112), (2.115), (2.116) дает следующий результат (ср. с (2.78)):

$$V(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{q^2 \epsilon_{\text{eff}}(\mathbf{q})} \left\{ -\frac{A}{\Omega_0} + \sum_{\sigma} [n_{\text{core}}^{\sigma}(\mathbf{q}) + \sum_m z_{dm,\sigma}^* n_{3dm}^{\sigma}(\mathbf{q}) + n_g^{\sigma}(\mathbf{q}) + n_{\text{ort}}^{\sigma}(\mathbf{q}) + n_R^{\sigma}(\mathbf{q})] \right\}. \quad (2.119)$$

Здесь

$$\epsilon_{\text{eff}}(\mathbf{q}) = \epsilon_{\uparrow}(\mathbf{q}) + \epsilon_{\downarrow}(\mathbf{q}) - 1, \quad (2.120)$$

где $\epsilon_{\sigma}(\mathbf{q})$, $\sigma = \uparrow, \downarrow$ определены выражением (2.117), $\epsilon_{\text{eff}}(\mathbf{q})$ можно интерпретировать как статическую диэлектрическую функцию электронов проводимости переходного металла с учетом $s-d$ гибридизации и направления спина.

Чтобы учесть при рассмотрении экранирования эффекты локального поля (корреляционные эффекты), требуется более тонкий анализ, который авторы рекомендуют читателю в качестве задачи.

В заключение обсудим вопрос о чувствительности расчетов к выбору волновых функций $\Psi_{l\sigma}^{(LS)}$, $t = nlm$, в качестве элементов базиса ПОПВ (2.107). Поскольку задача решается приближенно в рамках конечного (второго) порядка теории возмущений по псевдопотенциалу, то важно выяснить точность решения [108, 109].

Как уже отмечалось, решения задачи ГХФ для свободного атома с частично заполненной внешней оболочкой зависят от терма (квантовых чисел, L, S). В табл. 12 приведены одноэлектронные энергии свободных атомов Fe, Co, Ni для трех различных термов, отвечающих, соответственно, наибольшей промежуточной и минимальной энергии связи свободного атома. Данные заимствованы из [32]. Видно, что наиболее чувствительны к выбору терма энергии внешних

Т а б л и ц а 12. Одноэлектронные энергии E_{ne}^{GHF} для разных термов свободных атомов Fe, Co, Ni

Металл	Терм, ат. ед.	E_{1s}	E_{2s}	E_{2p}	E_{3s}	E_{3p}	$E_{3d\uparrow}$
Fe	1S	-261,43695	-32,00469	-27,48215	-4,21641	-2,78565	-0,55687
	3F	261,40746	-31,97258	-27,45037	-4,19441	-2,76530	-0,59808
	3D	261,57361	-31,93584	-27,41400	-4,16943	-2,74217	-0,64689
Co	2D	-283,10045	-34,90584	-30,15735	-4,54942	-3,02959	-0,63038
	2P	-283,08384	-34,88793	-30,13960	-4,53728	-3,01831	-0,65170
	3F	283,06587	-34,86857	-30,12040	-4,52440	-3,00633	-0,67548
Ni	1S	305,66129	-37,98350	-32,98701	-4,91838	-3,30617	-0,65760
	3P	-305,63194	-37,93136	-32,95549	-4,89691	-3,28614	-0,69089
	1F	-305,61882	-37,91793	-32,94182	-4,88783	-3,27764	-0,70693

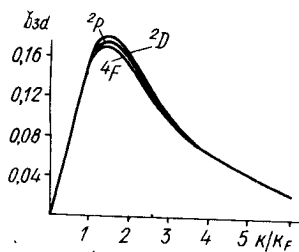
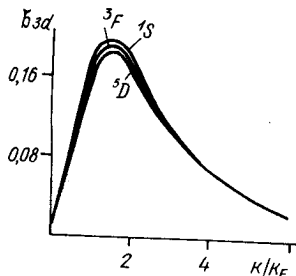


Рис. 7. Фурье-образ $3d$ -спин-орбиталей железа, отвечающих разным термам

Рис. 8. Фурье-образ $3d$ -спин-орбиталей некоторых термов свободного атома кобальта $3s$ -, $3p$ -, $3d$ -орбиталей. Различие монотонно уменьшается при переходе от Fe к Ni, однако ими, в особенности для $3d$ -орбиталей, нельзя пренебрегать.

В [108] исследовалась зависимость от волнового вектора фурье-образов спин-орбиталей $\Psi_{i\sigma}(r)$, отвечающих разным термам свободных атомов Fe, Co, Ni. Значения волнового вектора менялись в широких пределах: $0 \leq k \leq 10k_F$. Оказалось, что наибольшее различие проявляется для $3d\sigma$ -спин-орбиталей. На рис. 7, 8 представлено поведение величины $\mathfrak{B}_{3d}(k)$ (1.73) для некоторых термов Fe и Co. В области больших и малых значений k $\mathfrak{B}_{3d}(k)$ разных термов практически совпадают. Различия проявляются в промежуточной области: $k_F \leq k \leq 3k_F$. Интересно отметить, что у всех трех исследованных металлов тенденции изменения величин E_{ni} и $\mathfrak{B}_{ni}(k)$ при переходе от одного терма к другому противоположны по знаку (см. табл. 12 и рис. 7, 8). Это приводит к тому, что те слагаемые матричных элементов псевдопотенциала (см. (П.44))

$$\langle k | W_{\text{rep}} | k \rangle = \sum_{i=1s}^{3d} -E_i^{GHF} \mathfrak{B}_i^*(k) \mathfrak{B}_i(k), \quad (2.121)$$

в которых ожидалась наибольшая зависимость от терма, на самом деле оказываются мало чувствительными к выбору базисных функций $\Psi_{i\sigma}^{(LS)}(r)$ [108, 109]. В табл. 13 приведены результаты расчетов $\langle k | W_{\text{rep}} | k \rangle$ (2.121) с вкладом отдельных электронных оболочек, которые подтверждают сказанное. Разность величин $\langle k_F | W_{\text{rep}} | k_F \rangle$ для термов с максимальной и минимальной мультиплетностью составляет не более $5 \cdot 10^{-3}$ а. е. [108], причем она монотонно уменьшается при переходе от Fe к Ni, т. е., по мере заполнения внешней $3d$ -оболочки. Такая тенденция сохраняется и в недиагональных матричных элементах $\langle k_F | W_{\text{rep}} | k_F + q \rangle$ [109]. В наиболее важной области значений импульса передачи q ($0 \leq q \leq 2k_F$) величины $\langle k_F | W_{\text{rep}} | k_F + q \rangle$ разных термов различаются не более чем на $1 \div 2$ % [109]. Это характерно для всех рассмотренных металлов: Fe, Co, Ni.

Напрашивается весьма оптимистический вывод: расчет той части формфакторов псевдопотенциала переходного металла, в которой не

Таблица 13. Вклады отдельных электронных оболочек ионных остовов в слагаемое $\langle k_F | W_{\text{пер}} | k_F \rangle$ диагонального матричного элемента псевдопотенциала переходного металла

Металл	Терм. ат. ед.	Вклад остовных состояний						Суммарный вклад, ат. ед.
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	
Fe	¹ S	0,041677	0,251331	0,009125	0,506670	0,233824	0,018873	1,061500
	³ F	0,041619	0,250739	0,009048	0,504995	0,233793	0,018622	1,058816
	⁵ D	0,041647	0,250519	0,009044	0,503806	0,233809	0,017963	1,056788
Co	² D	0,042060	0,252598	0,008513	0,515677	0,223286	0,016825	1,058959
	² P	0,042051	0,252492	0,008510	0,513618	0,223311	0,016537	1,056519
	⁴ F	0,042825	0,252399	0,008504	0,513904	0,222708	0,016647	1,056988
Ni	¹ S	0,041392	0,248822	0,007924	0,515958	0,208414	0,014958	1,037468
	³ P	0,041367	0,248550	0,008002	0,515267	0,207310	0,014808	1,035304
	³ F	0,041429	0,248607	0,007929	0,514816	0,208399	0,014638	1,035818

учитываются эффекты кристаллического поля²³, практически не зависит (в рамках точности, на которую может претендовать современная теория) от выбора базисных функций. Однако лишь полный расчет в спин-поляризованном случае матричных элементов псевдопотенциалов переходных металлов с последующим применением их для исследования различных экспериментально наблюдаемых свойств позволит ответить на вопрос о границах точности и возможностях изложенной здесь одноэлектронной теории с учетом направления спина, в основу которой положен метод ПОПВ.

В заключение отметим — по ходу изложения сформулировано ряд задач, представляющих самостоятельный интерес. Заканчивая главу, очертим проблему, решение которой не столь ясно, как предложенные выше задания.

В высшей мере представляет интерес попытка построения из первых принципов теории неупорядоченных переходных металлов и сплавов на их основе подобно тому, как это сделано в гл. 1 в случае простых (непереходных) металлов.

Не менее важно разобраться и с вопросом, какие металлы следует считать «простыми», а какие — нет. Ответ на него дан в § 1 следующей главы.

²³ В псевдопотенциале переходного металла (2.40) эффекты кристаллического поля наиболее сильно проявляются в слагаемых, содержащих оператор Δ .

§ 1. Классификация металлов в рамках теории псевдопотенциалов

Применение метода псевдопотенциалов к исследованию физических свойств металлов показало, что для одних металлов согласие теории с экспериментальными данными хорошее, а для других (ртуть, олово, свинец) — значительно хуже [8, 9]. Естественно желание выяснить причины успеха теории в одних случаях и неудачи в других.

Помимо исследования влияния неучтенных факторов (например, спин-орбитальное взаимодействие в тяжелых элементах, важность вклада высших порядков теории возмущений по псевдопотенциалу и т. д.) нужно детально проанализировать те основные предположения, на которых строится теория. В методе псевдопотенциалов одним из таких предположений является приближение сильно локализованных внутренних оболочек ионных остовов (см. гл. 1, § 1, 3)

$$\Psi_{nl}^{ct}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = \Psi_{nl}^{HF}(\mathbf{r}-\mathbf{R}), \quad nl = 1s, 2s, \dots,$$

$$\int \Psi_{nl}^{*HF}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \Psi_{n'l'}^{HF}(\mathbf{r}-\mathbf{R}') d\mathbf{r} = \delta_{nl, n'l'} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}. \quad (3.1)$$

Это фундаментальное приближение. От его пригодности для всех состояний ионного остова или только для глубоко лежащих, внутренних, зависит вид псевдопотенциала (ср. (П.1) с (2.40), (2.47)). Если (3.1) можно применить ко всем состояниям ионного остова, то псевдопотенциал металла описывается формулой (1.71) или (П.1). Когда для электронов некоторой внешней оболочки ионов металла аппроксимация (3.1) несправедлива, то псевдопотенциал кристалла имеет структуру (см. гл. 2, § 3)

$$\tilde{W}_k = W + W_k^g,$$

где W — «истинный» псевдопотенциал металла задается выражением типа (2.40), а потенциал гибридизации W_k^g учитывает влияние близлежащей зоны, образованной атомными состояниями симметрии t ($t = np, nd$ или nf) на k -е состояние зоны проводимости [23, 37]:

$$W_k^g = \frac{\Delta |t_k\rangle \langle t_k| \Delta}{E - E_i^{LCAO}(\mathbf{k})}. \quad (3.2)$$

Действие оператора Δ на блоховскую сумму $|t_{\mathbf{r}}\rangle$ -атомных функций (см. (2.22), (2.20)) задано формулой вида (2.34в), где $E_i^{LCAO}(\mathbf{k})$ — спектр зоны t -симметрии, вычисленный в приближении сильной связи (см. гл. 2, § 3). Из (3.2) видно, что вклад $W_{\mathbf{k}}^g$ в перенормированный псевдопотенциал металла может оказаться существенным в двух случаях.

1. Когда нельзя пренебрегать эффектом кристаллического поля: волновые функции Ψ_i внешней t -оболочки «размыты» и отклонение потенциала кристалла от потенциала свободного атома $\delta V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ в области локализации $\Psi_i(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ заметно меняется. В этом случае числитель в (3.2) — большая величина. Именно такая ситуация наблюдается в благородных металлах.

2. Зона локализованных состояний $E_i^{LCAO}(\mathbf{k})$ в некоторой части спектра находится очень близко к состояниям зоны проводимости. Тогда знаменатель в (3.2) мал. Этот случай типичен для переходных и редкоземельных металлов (РЗМ).

Особый интерес представляют РЗМ. Внешние незаполненные оболочки f -типа в них достаточно сильно локализованы, так что $\langle \mathbf{k} | \Delta | f_{\mathbf{k}} \rangle \langle f_{\mathbf{k}} | \Delta | \mathbf{k} \rangle$ — малая величина [110]. Однако одновременно малой величиной может оказаться и знаменатель (3.2), и поэтому потенциалом гибридизации W^g пренебрегать нельзя.

Как видно из сравнения формул (П.1), (2.40), (2.47), структура псевдопотенциала металла определяется тем, насколько правомочно применение приближения компактного остова (3.1) к внешним электронным оболочкам. Очень важно установить критерий, когда можно считать Ψ_{nl}^{cr} равными соответствующим Ψ_{nl}^{HF} свободного атома, а когда нет. Этот вопрос исследовался в [23]. Изложим основную идею [23].

Рассмотрим разложение волновой функции электронов проводимости $\Psi_{s\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ на базисе ПОПВ. Предположим, что для некоторой внешней атомной $|t, \mathbf{R}\rangle$ -орбитали, $t=nl$, равенства (3.1) не имеют места. Тогда это разложение имеет вид (см. гл. 2, § 3)

$$\Psi_{s\mathbf{k}}^{cr}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{s\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \mathcal{L} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle + \sum_m a_{s,tm}(\mathbf{k}) | tm_{\mathbf{k}} \rangle. \quad (3.3)$$

Пусть исследования проводятся в рамках второго порядка теории возмущений по псевдопотенциалу. Тогда $\Psi_{s\mathbf{k}}^{cr}(\mathbf{r})$ надо искать с точностью до W . Если при этом окажется, что коэффициенты $a_{s,tm}(\mathbf{k})$ в (3.3) по порядку величины $\sim \langle \mathbf{k} | \tilde{W} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle$, то их необходимо сохранить в разложении. Если

$$| a_{s,tm}(\mathbf{k}) | \ll \left| \frac{\langle \mathbf{k} | \tilde{W} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle}{\frac{1}{2} | \mathbf{k} + \mathbf{G} |^2} \right|^n, \quad n \geq 2, \quad 0 \leq \mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F. \quad (3.4)$$

то второе слагаемое в (3.3) можно опустить. Другими словами, во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу различием $\Psi_i^{cr}(\mathbf{r})$ и $\Psi_i^{HF}(\mathbf{r})$ можно пренебречь.

Таким образом, неравенство (3.4) служит количественным критерием применимости приближения компактного остова к внешней оболочке иона металла. Считаем отклонение потенциала кристалла от потенциала свободного атома $\delta V_R(r)$ сферически симметричным. Тогда [23] (см. также гл. 2, § 4)

$$a_{s, tm_1}(\mathbf{k}) = \sin \frac{\beta_s(\mathbf{k})}{2}, \quad m_1 = 0, \quad (3.5)$$

где

$$\operatorname{tg} \frac{\beta_s(\mathbf{k})}{2} = \frac{\langle \mathbf{k} | \Delta | tm_k \rangle}{E_s^{(0)}(\mathbf{k}) - E_{tm_1}^{LCAO}(\mathbf{k})}, \quad m_1 = 0. \quad (3.6)$$

Напомним, что $E_s^{(0)}(\mathbf{k})$ — спектр электронов проводимости; вычисленный в нулевом порядке по W (см. гл. 2, § 3). В приближении $\beta_s(\mathbf{k})/2 \ll 1$ неравенство (3.4) с учетом (3.5), (3.6) переписывается:

$$\Gamma(\mathbf{k}) = \left| \frac{\langle \mathbf{k} | \Delta | t_k \rangle}{E_s^{(0)}(\mathbf{k}) - E_{tm}^{LCAO}(\mathbf{k})} \right| \ll \left| \frac{\langle \mathbf{k} | \tilde{W} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle}{\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2} \right|^n, \quad (3.7)$$

$$n \geq 2, \quad 0 \leq \mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F.$$

Используя экспериментальные значения матричных элементов псевдопотенциалов металлов на первых узлах обратной решетки [9], можно убедиться, что

$$\frac{\langle \mathbf{k}_F + \mathbf{G} | W | \mathbf{k}_F \rangle}{k_F^2/2} \approx 1 \cdot 10^{-1} \div 1 \cdot 10^{-2}. \quad (3.8)$$

Критерий (3.7) с учетом (3.8) приобретает конкретную количественную форму. Если

$$|\Gamma(\mathbf{k})| < 5 \cdot 10^{-3}, \quad 0 \leq \mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F, \quad (3.9)$$

то металл следует отнести к простым, W простого металла описывается формулой (1.71). Для целого ряда металлов

$$5 \cdot 10^{-3} < |\Gamma(\mathbf{k})| < 1 \cdot 10^{-2}, \quad 0 \leq \mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F. \quad (3.10)$$

В таких металлах потенциал гибридизации W_k^g (3.2) мал, однако при вычислении матричных элементов перенормированного псевдопотенциала \tilde{W} им уже нельзя пренебрегать. Наконец, если

$$|\Gamma(\mathbf{k})| > 1 \cdot 10^{-2}, \quad 0 \leq \mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F, \quad (3.11)$$

то волновые функции электронов, образующих в металле узкие зоны квазилокализованных состояний, отличаются от соответствующих волновых функций свободного атома уже в первом порядке по W . Ясно, что этим различием нельзя пренебрегать. Псевдопотенциал таких металлов описывается формулами типа (2.40), (2.47), причем гибридизационный член (3.2) входит в матричные элементы \tilde{W} равноправно. К этой группе металлов относятся переходные и редкоземельные.

Таблица 14. Параметр $|\Gamma'(k_F)|$ для 19 металлов Периодической системы элементов

Металл	t	$ \Gamma'(k_F) $	Металл	t	$ \Gamma'(k_F) $	Металл	t	$ \Gamma'(k_F) $
Na	2p	0,0017	Rb	4p	0,0096	Cr	3d	0,0671
K	3p	0,0034	Sr	4p	0,0145	Mn	3d	0,0131
Mg	2p	0,0034	Cs	5p	0,0455	Fe	3d	0,0469
Al	2p	0,0037	Ba	5p	0,1205	Co	3d	0,0391
Ca	3p	0,0064	In	4d	0,0252	Ni	3d	0,0414
Ag	4d	0,0105	Zn	3d	0,0123			
Au	5d	0,0052	Cu	3d	0,1885			

Из сказанного ясно, что прежде чем приступить к исследованию тех или иных физических свойств металлов методом псевдопотенциалов, важно вычислить $|\Gamma(\mathbf{k})|$ (3.7). Величина $\Gamma(\mathbf{k})$ подскажет адекватную схему описания.

В [23] оценена величина $\Gamma(\mathbf{k}_F)$ (3.7) для 19 металлов (табл. 14). Как вычислять $\Gamma(\mathbf{k})$, подробно описано в приложении 2. Приведенные в табл. 14 значения $\Gamma(\mathbf{k}_F)$ следует рассматривать как оценочные, поскольку при вычислении знаменателя правой части (3.6) в [23] псевдопотенциалы металлов заменялись модельными потенциалами (МП), заимствованными из [111, 54, 104]. В столбцах табл. 14, обозначенных символом t , указаны те внешние оболочки ионов металлов, для которых приближение (3.1) предполагалось несправедливым. В качестве $|t, \mathbf{R}\rangle$ использовались аналитические функции из [32]. Согласно (3.9)–(3.11) к числу типичных простых металлов можно отнести Na, K, Mg, Al. Результаты исследований различных физических свойств этих металлов с использованием псевдопотенциалов и МП [8, 9] подтверждают наш вывод: именно для перечисленных металлов применение теории оказалось наиболее успешным. Металлами, у которых гибридационные эффекты начинают играть определенную роль, являются Ag, Au, Zn, Rb, Cs. Наконец, приближение (3.1) заведомо неприемлемо к внешним оболочкам ионов переходных металлов, а также Sr, Ba, In, Cu.

Принципиально новым моментом данных исследований являются результаты, относящиеся к тяжелым щелочноземельным металлам Sr, Ba. Из табл. 14 вытекает, что при исследовании этих металлов методом псевдопотенциалов нужно учитывать «гибридационные эффекты» с заполненной p -зоной уже во втором порядке теории возмущений по W . Заметим, что в работе [112] при исследовании Sr, Ba принят во внимание факт гибридизации s -зоны электронов проводимости с пустой d -зоной, причем теоретические расчеты различных свойств лучше согласовывались с экспериментальными данными при учете гибридизации, чем без нее. Тем не менее результаты нельзя считать очень успешными. Возможно, для этих металлов не менее важно учесть наряду с пустой d -зоной влияние близлежащей к зоне проводимости заполненной p -зоны [23].

Подытожим полученные результаты. Каждой группе металлов

(простые, переходные) отвечает определенная структура псевдопотенциалов или МП. Те металлы, у которых заметно выражены эффекты гибридизации, могут быть успешно описаны в рамках формализма псевдопотенциалов, если \tilde{W} содержит слагаемое W^g вида (3.2). Можно сделать еще один важный вывод [23]: нельзя найти некий универсальный МП, с одинаковым успехом применимый ко всем металлам.

В заключение рассмотрим более общий случай, когда предполагается, что приближение компактного остова (3.1) может не выполняться одновременно для нескольких внешних оболочек различной симметрии $t = nlm$. Тогда нужно рассмотреть в нулевом порядке по псевдопотенциалу следующую задачу на собственные значения (ср. с (2.50)):

$$\text{Det} \begin{vmatrix} (H_{kk} - E), & (H_{kt_1}), & (H_{kt_2}) & \dots \\ (H_{t_1k}), & (H_{t_1t_1} - E), & (H_{t_1t_2}) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (3.12)$$

Символами $(H_{kt_i}(\mathbf{k}))$, $(H_{t_i t_i} - E)$ обозначены субматрицы размерности соответственно, $1 \times m_i$, $m_i \times m_i$, где m_i — число значений магнитного квантового числа m , которое допускается при заданном l_i . Явный вид матричных элементов задается формулами вида (2.31). Методом Левдина (см. гл. 1, § 4) секулярное уравнение (3.12) переписывается в квазидиагональной форме:

$$\left| \begin{array}{cc|c} (\tilde{H}_{kk} - E), & (\tilde{H}_{kt_i}) & \\ (\tilde{H}_{t_i k}), & (\tilde{H}_{t_i t_i} - E) & 0 \\ \hline & 0 & \dots \\ & & \dots \end{array} \right|.$$

Для нас особый интерес представляют матричные элементы перенормированной субматрицы $(\tilde{H}_{t_i t_i} - E)$:

$$\tilde{H}_{t_i t_i}(\mathbf{k}) = \langle t_{1k} | H | t_{1k} \rangle + \sum_{t \neq t_i} \frac{\langle t_{1k} | \Delta | t_k \rangle \langle t_k | \Delta | t_{1k} \rangle}{E_{t_i}^{cr}(\mathbf{k}) - E_t^{cr}(\mathbf{k})}, \quad (3.13)$$

где $E_i^{cr}(\mathbf{k}) = \langle t_k | H | t_k \rangle$ (см. (2.37)), $E_{t_i}^{cr}(\mathbf{k})$ — ближайшая к зоне проводимости зона локализованных состояний. Вычислим $\tilde{H}_{t_i t_i}(\mathbf{k})$ (3.13). В рамках второго порядка теории возмущений по псевдопотенциалу W нужно учитывать только перенормировку $\Delta H_{t_i t_i}(\mathbf{k}) \gg |W|^2$. Для всех тех оболочек, которые дают вклад в $\tilde{H}_{t_i t_i}$ меньший, чем $|W|^2$, приближение (3.1) выполняется с точностью до W . Может оказаться, что в некоторой области волнового вектора \mathbf{k} зоны $E_{t_1}^{cr}(\mathbf{k})$ и $E_{t_2}^{cr}(\mathbf{k})$ близки, так что вклад соответствующего слагаемого при $t = t_2$ в (3.13) $\Delta H_{t_1 t_2}(\mathbf{k}) > |W|^2$. Это означает, что блоховскую функцию $|t_{2k}\rangle$ следует включить в базис разложения $\Psi_{s\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ наряду с $|t_{1k}\rangle$ (см. (3.3)). Конкретный пример рассмотрен в § 3 данной главы.

Заканчивая обсуждение, обратим внимание на одно важное обстоятельство. Даже для оценок \bar{H}_{i,t_i} (3.13) нельзя заменять в знаменателе второго слагаемого $E_i^{cr}(\mathbf{k})$ на E_i^{HF} свободного атома, поскольку среднее значение гамильтониана металла E_i^{cr} (см. (2.37)) на блоховских функциях $|t_{\mathbf{k}}\rangle$, отвечающих внешним электронным оболочкам, может существенно отличаться от соответствующих E_i^{HF} . За счет кристаллического поля может измениться даже порядок чередования уровней E_i^{cr} в сравнении со свободным атомом! Поэтому расчеты \bar{H}_{i,t_i} (3.13) должны быть весьма прецизионными.

§ 2. Полная энергия связи переходных металлов

Одной из наиболее важных физических характеристик металлов, позволяющей проводить непосредственное сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными, является полная энергия связи (или внутренняя энергия) металла E .

Если E известна, то нетрудно рассчитать (при температуре $T=0$) различные равновесные атомные свойства металлов: фононный спектр, уравнение состояния, модули упругости, энергию сублимации и т. д. [8, 9, 14].

Полную энергию связи металла можно вычислить, если найти энергетический спектр $E(\mathbf{k})$ валентных электронов и потенциал прямого ион-ионного взаимодействия $V_{i-i}(\mathbf{R})$ [8, 9].

В случае переходных металлов в расчете на один атом [62]

$$E = \frac{1}{N} \sum_{t, \mathbf{k} \in \mathcal{X}_t} E_t(\mathbf{k}) + \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'} V_{i-i}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') - E_{ee}(t). \quad (3.14)$$

Здесь t — индекс зоны, $E_{ee}(t)$ — энергия электрон-электронного взаимодействия в t -зоне, $t=s, dm_1, \dots$, которую нужно вычесть в (3.14), поскольку в первом слагаемом при суммировании по занятым состояниям \mathbf{k} она учитывается дважды.

В § 3 гл. 2 рассмотрен вопрос о энергетическом спектре переходных металлов в методе ПОПВ. Собственные значения матрицы (2.46), определяющие $E_s(\mathbf{k})$, во втором порядке теории возмущений по перенормированному псевдопотенциалу \bar{W} могут быть записаны в виде [33]

$$E_s(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}k^2 + \langle \mathbf{k} | \bar{W} | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{G}} \frac{\langle \mathbf{k} | \bar{W} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \bar{W} | \mathbf{k} \rangle}{\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}. \quad (3.15)$$

В качестве $E_{dm}(\mathbf{k})$ в (3.14) следует принять решение задачи на собственные значения (2.51). Следовательно, имеется необходимая информация, чтобы вычислить E (3.14).

О том, как вычислить полную энергию связи непереходных металлов, детально написано в [8, 9]. Расчет вклада $E_s(\mathbf{k})$ (3.15) в E (3.14) ничем не отличается от случая простых металлов. Поэтому,

опуская подробные выкладки, приводим окончательный результат (см. формулы (3.15), (П.31) — (П.44))

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} E_s(\mathbf{k}) - E_{ee}^{(s)} = E_s^{(0)} + E_s^{(1)} + E_s^{(2)}. \quad (3.16)$$

Рассмотрим отдельные слагаемые (3.16), верхний индекс при $E_s^{(i)}$ означает порядок по псевдопотенциалу, $E_s^{(0)}$ — энергия взаимодействующего электронного газа,

$$E_s^{(0)} = \frac{3}{10} z_s^* k_F^2 + z_s^* E_{xc}(r_s), \quad (3.17)$$

где z_s^* и k_F заданы формулами (2.60) и (2.69), $E_{xc}(r_s)$ — обменно-корреляционная энергия электронного газа в расчете на один электрон,

$$E_{xc}(r_s) = E_x(r_s) + E_c(r_s), \quad (3.18)$$

$$E_x(r_s) = \frac{0,4582}{r_s}, \quad r_s = \left[\frac{3}{4\pi} \frac{\Omega_0}{z_s + \delta z} \right]^{1/3},$$

δz — определяется выражением (2.72).

Для корреляционной энергии электронного газа E_c различные интерполяционные формулы дают весьма близкие результаты при плотностях, характерных для металлов [43]. Наиболее прецизионные вычисления $E_c(r_s)$ выполнены в [43, 113]. Однако пользоваться ими затруднительно ввиду отсутствия простого аналитического выражения, аппроксимирующего точные расчеты $E_c(r_s)$. Чтобы конкретизировать $E_c(r_s)$, приведем формулы для E_c , полученные параметризацией строгих результатов.

В настоящее время широко используется выражение для (см. [71])

$$E_c(r_s) = \begin{cases} \frac{0,1432}{1 + 1,0529 \sqrt{r_s} + 0,3334 r_s}, & r_s \geq 1, \\ -0,0480 + 0,0311 \ln r_s - 0,0116 r_s + \\ + 0,0020 r_s \ln r_s, & r_s < 1. \end{cases} \quad (3.19)$$

В приложении 2 записана формула для корреляционного потенциала (П.47), полученная в [93]. Потенциал V_c связан с корреляционной энергией соотношением [41, 42]

$$V_c = E_c - \frac{r_s}{3} \frac{dE_c}{dr_s}. \quad (3.20)$$

В спин поляризованном случае для E_c можно пользоваться выражением, предложенным в [114]. Однако вопрос о корректном расчете корреляционной энергии электронного газа с учетом эффектов спиновой поляризации еще далек от своего решения.

Слагаемое $E_s^{(1)}$ в правой части (3.16) первого порядка по псевдопотенциалу имеет вид (см. (П.31), (П.32), (П.35) — (П.41))

$$E_s^{(1)} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \leq k_F} \langle \mathbf{k} | \mathcal{W}_R + \mathcal{W}_\Delta + \mathcal{W}^g | \mathbf{k} \rangle + z_s^* (\bar{v} + \bar{V}_{xc}). \quad (3.21)$$

Здесь

$$\bar{\mathcal{V}} = -\frac{2\pi}{3\Omega_0} \int \bar{n}(\mathbf{r}, z_d^*) r^2 d\mathbf{r} +$$

$$+ \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega(R_a)} \left\{ \mathcal{V}_{\text{ort}}^i(\mathbf{r}) + \frac{3}{2} \frac{\delta z}{R_a} \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{r}{R_a} \right)^2 \right] \right\} d\mathbf{r}, \quad (3.22)$$

$$\bar{V}_{xc} = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega(R_a)} \{ V_{xc} [n_{\text{unif}} + \bar{n}(\mathbf{r}, z_d^*) + n_{\text{ort}}^i(\mathbf{r})] - V_{xc} [n_{\text{unif}}] \} d\mathbf{r},$$

$\langle \mathbf{k} | \mathcal{W}_R + \mathcal{W}_\Delta + \mathcal{W}^g | \mathbf{k} \rangle$ задается выражениями (П.44), (П.52) и (П.55), более подробно обозначения расшифрованы в приложении 2.

Значение $E_s^{(1)}$ можно интерпретировать как энергию взаимодействия однородного распределения электронов проводимости с ионными остовами с учетом $s-d$ гибридизации, а также обменно-корреляционных и ортогонализационных эффектов.

Формула для $E_s^{(1)}$ получена следующим образом. Из диагонального матричного элемента перенормированного псевдопотенциала \bar{W} (П.31) вычтены кулоновские потенциалы однородного распределения электронов проводимости плотности $z_s^*/\Omega_0 - (V_{\text{unif}})$ — и положительных точечных зарядов z_s^* , находящихся в узлах решетки \mathbf{R} ($-\sum_{\mathbf{R}} z_s^* / |\mathbf{r} - \mathbf{R}|$). Оба этих слагаемых в сумме с прямым кулоновским взаимодействием точечных зарядов дают энергию Эвальда [8]

$$E_{es} = -\frac{(z_s^*)^2 \alpha_M}{2R_0} =$$

$$= \frac{1}{N} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'} \frac{z_s^{*2}}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} - \sum_{\mathbf{R}} \int \frac{z_s^*}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} n_{\text{unif}} d\mathbf{r} + \int V_{\text{unif}} n_{\text{unif}} d\mathbf{r} \right\} \quad (3.23)$$

где α_M — постоянная Маделунга — зависит только от структуры решетки металла [8], напомним, что R_0 — радиус сферы Вигнера — Зейтца.

Последнее слагаемое в правой части (3.16) $E_s^{(2)}$ — энергия зонной структуры переходного металла [33]:

$$E_s^{(2)} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{k} \leq k_F} \frac{\langle \mathbf{k} | \bar{W} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \bar{W} | \mathbf{k} \rangle}{\frac{1}{2} k^2 - \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2} -$$

$$-\frac{\Omega_0}{2} \sum_{\mathbf{G}} n_{\text{cond}}(\mathbf{G}) V_{\text{cond}}(\mathbf{G}), \quad (3.24)$$

где $V_{\text{cond}}(\mathbf{G})$ — фурье-компонента потенциала электронов проводимости, плотность которых задана формулами (2.62) — (2.66). При вычислении $V_{\text{cond}}(\mathbf{q})$ следует обратить внимание на соотношение (2.76). Поскольку операторы перенормированных псевдопотенциалов переходных металлов сильно нелокальны (см. гл. 2, § 5), то расчет зонной структуры $E_s^{(2)}$ (3.24) представляет собой сложную задачу: при выполнении суммирования в (3.24) нужно учитывать, что $\langle \mathbf{k} | \tilde{W} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle$ существенно зависят от взаимной ориентации векторов \mathbf{k} , $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ и величины вектора \mathbf{k} [79]. Второе слагаемое в (3.24) появилось вследствие вычитания кулоновской энергии электрон-электронного взаимодействия [8] (см. (3.14)).

Читателю предоставляется самому выполнить в (3.14), (3.24) аккуратное вычитание $E_{ee}^{(s)}$, связанное с учетом обменно-корреляционных эффектов.

Вклад локализованных d -электронов в полную энергию связи запишем в таком виде

$$E_d = \int_{-\infty}^{E_F^0} E \mathcal{N}_d(E) dE - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G}} n_d^{\text{loc}}(\mathbf{G}) V_d^{\text{loc}}(\mathbf{G}), \quad (3.25)$$

$\mathcal{N}_d(E)$ — плотность d -состояний, ее явный вид может быть получен, если найти собственные значения матрицы (2.51) $E_d^{\text{cr}}(\mathbf{k})$ как функцию волнового вектора \mathbf{k} :

$$\mathcal{N}_d(E) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int \frac{ds}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_d^{\text{cr}}(\mathbf{k})|}. \quad (3.26)$$

Интегрирование (3.26) проводится по поверхности постоянной энергии $E_d(\mathbf{k})$. Методика вычисления $\mathcal{N}(E)$ описана в [36, 11]. Верхняя граница интегрирования E_F^0 в (3.25) определяется из условия

$$\int_{-\infty}^{E_F^0} \mathcal{N}_d(E) dE = z_d^*,$$

где z_d^* — число локализованных d -электронов, найденное из решения в нулевом порядке по псевдопотенциалу системы уравнений (2.60). Фурье-компоненты плотности и кулоновского потенциала локализованных d -электронов заданы формулами

$$n_d^{\text{loc}}(\mathbf{q}) = \sum_m z_{dm}^* \int \Psi_{dm}^{\text{HF}}(\mathbf{r}) \Psi_{dm}^{\text{HF}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r},$$

$$V_d^{\text{loc}}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{\Omega_0 q^2} n_d^{\text{loc}}(\mathbf{q}). \quad (3.27)$$

В слагаемом E_d (3.25) в приближении среднего поля учитывается взаимодействие между d -электронами, локализованными на разных узлах. В этом легко убедиться, рассмотрев элементы матрицы (2.51). Например, формула (2.37) для $E_{dm}(\mathbf{k})$ может быть аппроксимирована выражением

$$E_{dm}(\mathbf{k}) = E_{dm}(\Omega_0) + \sum_{R \neq 0} e^{-R/R_d} n(R) f(R, a_i) e^{i\mathbf{k}R}. \quad (3.28a)$$

Здесь $E_{dm}(\Omega_0)$ — константа, зависящая от атомного объема и E_{dm}^{HF} , $n(R)$ — число атомов на координационной сфере радиуса R , R_d — параметр, характеризующий размер иона переходного металла, $f(R, a_i)$ — полином целых степеней R . Длина полинома f по R , его коэффициенты a_i , параметр R_d находятся подгонкой значений $E_{dm}(\mathbf{k})$ (3.28a) к результатам точных расчетов по формуле (2.37). Сложив (3.16), (3.23) и (3.25), получим полную энергию связи переходного металла, вычисленную во втором порядке по псевдопотенциалу. Важно отметить, что при рассмотрении прямого ион-ионного взаимодействия мы вышли за рамки приближения точечных ионов (см. (3.28a)).

Для адекватного описания различных атомных свойств переходных металлов, являющихся производными полной энергии связи (уравнение состояния, модули упругости, фононные спектры и т. д.) нужно представить результаты вычислений E_d (3.25) в форме, аналогичной (3.28a), выделив при этом в явном виде член, не зависящий от структуры решетки, т. е.

$$E_d = f_0(\Omega_0 z_d^*) + \sum_{R \neq 0} n(R) f_1(R, a_i) e^{-R/R_d}. \quad (3.28b)$$

Первый член в (3.28b) зависит только от равновесного атомного объема, z_d^* и характеристик свободного атома. Такая запись E_d позволит корректно учесть вклад прямого взаимодействия между d -электронами в атомные свойства переходных металлов.

Важная роль в выражении для полной энергии связи переходных металлов слагаемых типа (3.28b) отмечена в работах [115, 116], авторы которых моделировали взаимодействие между внешними d -оболочками ионов двухпараметрическим потенциалом типа потенциала Борна — Мейера. Отсутствие в полной энергии связи слагаемого E_d привело к появлению мнимых частот в фононных спектрах исследуемых металлов — меди, серебра, золота и палладия [117].

В дальнейшем (в § 5 данной главы) показано, что энергия зонной структуры простых металлов может быть записана в виде [8, 14]

$$E_s^{(2)} = \frac{1}{2N} \sum_{R, R'} V_{i-i}^{\text{ind}}(R - R'), \quad (3.29)$$

где $V_{i-i}^{\text{ind}}(R)$ — косвенное (через электроны проводимости) взаимодействие между ионами. В случае переходных металлов из-за нали-

чия в матричных элементах псевдопотенциала ортонормированных d -орбиталей (2.20а) $E_s^{(2)}$ (3.24) содержит слагаемые, зависящие от координат трех ионов [75]. Трехчастичные потенциалы косвенного межоионного взаимодействия появятся также, если вычислить полную энергию связи в третьем порядке теории возмущений по псевдопотенциалу [118].²⁴ Нужно тщательно проанализировать порядок величины вкладов трехчастичных взаимодействий. Это связано с необходимостью при исследовании атомных свойств согласованного учета всех эффектов одинакового порядка малости. На важность такого согласования обращено внимание в [119]. Приведем вкратце основные аргументы этого утверждения (см. [119]).

Энергию взаимодействия ионных остовов в простых металлах можно представить в виде [119] (ср. с (3.286))

$$E^{BM} = \sum_{R \neq 0} n(R) e^{-R/r_c} f(R, a). \quad (3.30)$$

Обозначения те же, что и в формуле (3.286).

Типичным для простых металлов является случай, когда вклад $E_s^{(2)}$ (3.29) в полную энергию связи на порядок больше, чем E^{BM} (3.30) [119, 120]. Тем не менее короткодействующие силы могут проявиться при изучении иных свойств.

Потенциалы косвенного межоионного взаимодействия $V_{i-i}^{ind}(R)$ в (3.29) на больших расстояниях имеют следующую асимптотику [14]:

$$V_{i-i}^{ind}(R) \sim \frac{18\pi z^2 \langle -\mathbf{k}_F | \mathcal{H} | \mathbf{k}_F \rangle^2}{k_F^2} \frac{\cos(2k_F R)}{(2k_F R)^3}. \quad (3.31)$$

Вторые производные E^{BM} (3.30), $E_s^{(2)}$ (3.29) по межатомному расстоянию содержат слагаемые (см. (3.31))

$$\frac{\partial^2 E^{BM}}{\partial R^2} \sim \frac{1}{r_c^2} E^{BM}, \quad \frac{\partial^2 E^{(2)}}{\partial R^2} \sim (2k_F)^2 V_{i-i}^{ind}(R). \quad (3.32)$$

Для поливалентных простых металлов значения параметров $2k_F$, r_c лежат в пределах [9]

$$1 \leq 2k_F \leq 2, \quad 0,25 \leq r_c \leq 0,5. \quad (3.33)$$

Из (3.32), (3.33) следует, что уже при расчетах модулей упругости и фононных спектров производные $\partial^2 E_s^{(2)}/\partial R^2$ и $\partial^2 E^{BM}/\partial R^2$ сравнимы по величине, а при вычислении тех свойств металла, которые определяются более высокими производными, вклад от $\partial^n E^{BM}/\partial R^n$ может даже превалировать над $\partial^n E^{(2)}/\partial R^n$ [119].

Результаты работ [121, 122] подтверждают выводы этого качественного анализа. В [120—122] исследовалась роль короткодействующих сил, описываемых потенциалом Борна — Мейера, в исследо-

²⁴ В [118] показано, что эффективные многоионные взаимодействия играют важную роль в динамике решетки поливалентных простых металлов гексагональной структуры.

ваниях термодинамических свойств щелочных металлов. Показано, что вклад E^{BM} (3.30) в полную энергию связи — несуществен. Учет короткодействующего отталкивания становится важным при изучении поведения атомных свойств тяжелых щелочных металлов под давлением [121, 122]. Короткодействующие силы особенно проявляются в вычислениях микроскопических параметров Грюнайзена и давлений, при которых в цезии происходит полиморфное превращение [120]²⁵.

Можно сделать вывод: полную энергию связи металла нужно вычислять с более высокой точностью, чем те свойства, которые являются ее производными. Это связано с тем обстоятельством, что при переходе от одного такого свойства к другому относительный вклад и роль отдельных слагаемых затравочного выражения для полной энергии связи могут существенно меняться.

В силу сказанного становятся понятными предпринятые в последние годы усилия рассмотреть в металлах такие эффекты, которые еще 20 лет тому назад показались бы экзотическими. К их числу принадлежат исследования вандерваальсовых взаимодействий в металлах. Краткий обзор литературы по этому вопросу сделан в [123]. Как известно, вандерваальсово взаимодействие атомов с заполненными электронными оболочками возникает из-за их взаимной поляризации. Ее появление связано с тем, что, несмотря на отсутствие среднего (по времени) дипольного момента, у атома имеется флуктуационный дипольный момент, определяемый мгновенными положениями электронов на их орбитах (см., например, [124]). Этот мгновенный дипольный момент (пусть его величина — p_1) создает в центре второго атома, расположенного на расстоянии R от первого, электрическое поле, которое, в свою очередь, наводит у второго атома флуктуационный дипольный момент $p_2 = 2\alpha p_1 / R^3$ (α — поляризуемость). В результате, два атома притягиваются с потенциальной энергией взаимодействия [123, 124]

$$E_w = -\frac{C}{R^6}, \quad (3.34)$$

где C — константа, зависящая от поляризуемости атома (или иона). Ее выражение приведено в [123]. В настоящее время проблема расчета из первых принципов константы C в (3.34) не решена. Обычно C определяется согласно экспериментальным данным, связанным с нахождением частотной зависимости поляризуемости атомов (ионов) (см. [123, ссылки [6, 8, 11]]). Какую роль играют вандерваальсовы силы в металлах?

Из результатов работы [123] следует, что включение в полную энергию связи щелочных металлов K, Rb, Cs слагаемого E_w (3.34) (наряду с E^{BM} (3.30)) не меняет выводы, полученные в ранних

²⁵ Неучет в полной энергии связи слагаемого (3.30) приводит к расхождению в пять раз теоретически вычисленного значения давления полиморфного перехода в цезии с экспериментальными данными [120].

работах [120—122], где рассматривались только короткодействующие силы, обусловленные отталкиванием ионных остовов²⁶.

Все сказанное относительно тонкостей исследования атомных свойств простых металлов применимо к переходным. Ясно, что залог успеха связан с прецизионным расчетом полной энергии связи E переходного металла. Изложенная в данном разделе схема вычисления E переходных металлов представляется перспективной. Она позволяет, с одной стороны — обосновать правомочность введения в выражение для E металла слагаемых типа E^{BM} (3.30), а с другой — определить из первых принципов параметры короткодействующего потенциала типа Борна — Мейера. При этом имеется одна важная особенность, являющаяся достоинством метода: при вычислении E_d (3.25) (с последующей аппроксимацией выражением (3.286)) явно учитывается как прямое кулоновское взаимодействие внешних d -оболочек, так и обменно-корреляционные эффекты и $s-d$ гибридизация (см. (2.51)).

§ 3. Особенности постановки задачи для редкоземельных металлов

В предыдущих параграфах рассматривали простые и переходные металлы. Здесь исследуем редкоземельные металлы (РЗМ), т. е. металлы, атомы которых имеют частично заполненные электронные оболочки f -типа.

В последние годы резко возрос интерес к РЗМ и их соединениям, что обусловлено следующими причинами. Во-первых, РЗМ и их соединения в определенных внешних условиях обладают уникальными физическими свойствами, практическое применение которых следует ожидать уже в ближайшем будущем. Во-вторых, этот класс веществ представляет большой теоретический интерес. Вот неполный перечень вопросов, занимающих умы теоретиков: природа состояний переменной (промежуточной) валентности, объяснение аномального поведения атомных и кинетических свойств РЗМ в этих состояниях, механизм электронных фазовых переходов и т. д.

Теоретическое исследование РЗМ ведется в рамках различных моделей [125—127]. Общим для всех моделей является тот факт, что такие величины, фигурирующие в модельных гамильтонианах, как зонный спектр s -электронов, положение f -уровня, матричный элемент $s-f$ гибридизации и т. д. являются параметрами теории. Характер поведения этих параметров, в особенности, когда меняются внешние условия, например давление, не всегда ясен. Поэтому попытка построения теории РЗМ из первых принципов (см. [80]) представляется актуальной. Представим электронную конфигурацию внешних оболочек свободных атомов РЗМ (лантаноидов) в табл. 15 [106].

Если предположить, что в кристалле РЗМ кардинально меняются

²⁶ Выражения для полной энергии связи E щелочных металлов в работах [120, 123] различаются наличием в [123] слагаемого (3.34), учитывающего вандерваальсовы силы.

в сравнении со случаем свободного атома только волновые функции наружных f - и s -электронов, то теория РЗМ в нерелятивистском приближении почти ничем не отличается от изложенной выше теории переходных металлов. Нужно только во всех формулах заменить индекс d на f .

При этом имеются даже упрощения (см. [80]): поскольку атомные f -орбитали сильно локализованы [106], то перекрытием двух орбиталей, центрированных на соседних узлах, можно пренебречь [128].

В [80] в рамках $s-f$ -модели вычислен из первых принципов электронный спектр РЗМ и определен перенормированный псевдопотенциал.

Рассмотрим более общий случай, когда зоны валентных электронов в РЗМ имеют $s-d-f$ -характер. В свободных атомах некоторых РЗМ (Nd, Pr, Sm, Eu и т. д., см. табл. 15) состояния наружных $5d$ -оболочек не заняты. В кристалле возможна такая ситуация, когда низшие состояния d -зоны, образованной из $\Psi 5d$ -атомных орбиталей возбужденных состояний, энергетически более выгодны, чем некоторые состояния зоны проводимости. В итоге, в РЗМ может реализоваться тот случай, когда N_v валентных электронов перераспределяется между зонами трех типов [33]:

$$N_v = \sum_{t=s, d, f} N_t = N(z_s^0 + z_d^0 + z_f^0),$$

где z_t^0 , $t=s, d, f$ — число электронов на внешней оболочке t — симметрии свободного атома. Например, для Ce: $z_s^0=2$, $z_d^0=1$, $z_f^0=1$ (см. табл. 15).

Чтобы найти электронный спектр РЗМ, необходимо решить уравнение

$$(T + V(\mathbf{r})) \Psi_{ik}(\mathbf{r}) = E_{ik} \Psi_{ik}(\mathbf{r}), \quad t=s, d, f. \quad (3.35)$$

Ищем $\Psi_{ik}(\mathbf{r})$ на базисе ПОПВ, который применительно к РЗМ строится аналогичным образом, как и для переходных металлов (см. гл. 2, § 2). Базис плоских волн в результате действия оператора \mathcal{L} вида (2.23) преобразуется в прямую сумму подпространств [33]

$$\{\alpha\} \oplus \{5\bar{d}m\} \oplus \{4fm\} \oplus \{COPW\}. \quad (3.36)$$

Таблица 15. Электронная конфигурация наружных оболочек некоторых атомов РЗМ

Металл	Атомный номер	Конфигурация внешней оболочки	Металл	Атомный номер	Конфигурация внешней оболочки
La	57	$5d6s^2$	Gd	64	$4f^7 5d6s^2$
Ce	58	$4f^5 5d6s^2$	Tb	65	$4f^8 5d6s^2$
Pr	59	$4f^3 6s^2$	Dy	66	$4f^{10} 6s^2$
Sm	62	$4f^6 6s^2$	Yb	70	$4f^{14} 6s^2$
Eu	63	$4f^7 6s^2$			

Компонентами подпространств $\{5\bar{d}m\}$, $\{4fm\}$ являются блоховские суммы, соответственно, атомных функций $|5\bar{d}m, \mathbf{R}\rangle$, $|4fm, \mathbf{R}\rangle$. Как и в случае переходных $3d$ -металлов, в РЗМ при образовании ортонормированных $|5\bar{d}m, \mathbf{R}\rangle$ -орбиталей (см. 2.20а) достаточно ограничиться линейным членом по интегралу перекрытия [33]. Перекрытие $|5\bar{d}m\mathbf{R}_i\rangle$ -и $|4fm\mathbf{R}_j\rangle$ -функций, центрированных на соседних узлах, на два порядка меньше [33], и им можно пренебречь.

Исследование взаимной ортогональности векторов подпространств $\{\alpha\}$, $\{d\}$, $\{f\}$ базиса (3.36), выполненное в [33, 128], нельзя считать полным, поскольку не проводились вычисления интегралов перекрытия волновых $|5\bar{d}m, \mathbf{R}\rangle$ -и $|5s, \mathbf{R}'\rangle$, $|5p, \mathbf{R}'\rangle$ -функций, локализованных на соседних узлах. Эти интегралы находятся в следующем интервале значений:

$$\begin{aligned} \int \Psi_{5d}^*(\mathbf{r})\Psi_{4f}(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r} < \int \Psi_{5d}^*(\mathbf{r})\Psi_{5s}(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r} \ll \\ \ll \int \Psi_{5d}^*(\mathbf{r})\Psi_{5p}(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r} < \int \Psi_{5d}^*(\mathbf{r})\Psi_{5d}(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (3.37)$$

В каждом конкретном случае РЗМ нужно внимательно анализировать порядок величины интегралов (3.37). Усилия, затраченные на построение ортонормированного базиса (3.36), очень оправдывают себя при вычислении электронной структуры РЗМ.

Разложение неизвестных волновых функций валентных электронов $\Psi_{ik}(\mathbf{r})$ на базисе (3.36) имеет вид [33, 128]

$$\begin{aligned} \Psi_{ik}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{i\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \mathcal{L} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle + \sum_{m'=1}^7 a_{i, fm'}(\mathbf{k}) | fm'_k \rangle + \\ + \sum_{m'=1}^5 a_{i, dm'}(\mathbf{k}) | \bar{d}m'_k \rangle, \quad t=s, dm, fm. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Подставив (3.38) в (3.37), приходим к следующему секулярному уравнению:

$$\text{Det} \begin{vmatrix} H_{\mathbf{G}, \mathbf{G}_j} - E\delta_{ij} & H_{\mathbf{G}, dm} & H_{\mathbf{G}, fm} \\ H_{dm, \mathbf{G}} & H_{dm, dm'} - E\delta_{mm'} & H_{df} \\ H_{fm, \mathbf{G}} & H_{fd} & H_{fm, fm'} - E\delta_{mm'} \end{vmatrix} = 0. \quad (3.39)$$

Элементы субматриц в (3.39) определяются формулами типа (2.31) — (2.36). Аналогично тому, как это сделано в гл. 2, § 3, можно получить явное выражение для псевдопотенциала РЗМ и решить (3.39).

Для резонансных состояний пробная функция выбирается в виде

$$\Psi_{ik}^{(0)}(\mathbf{r}) = a_{is}(\mathbf{k}) \mathcal{L} | \mathbf{k} \rangle + \sum_{m'} a_{i, fm'}(\mathbf{k}) | fm'_k \rangle + \sum_{m'} a_{i, dm'}(\mathbf{k}) | \bar{d}m'_k \rangle.$$

Собственные значения и собственные векторы секулярной задачи размерности 13×13 :

$$\text{Det} \begin{vmatrix} H_{kk} - E & H_{kd} & H_{kf} \\ H_{dk} & H_{dd} - E & H_{df} \\ H_{jk} & H_{jd} & H_{jf} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3.40)$$

в спин ограниченном случае полностью определяют перенормированный $s-d$, $s-f$ гибридизацией псевдопотенциал РЗМ и плотность валентных электронов²⁷ (см. гл. 2, § 3, 4).

В приближении сферически симметричного потенциала кристалла уравнение (3.40) разбивается на блок размерности 3×3 и блоки размерности 1×1 . В этом случае собственные векторы (3.40) можно найти в аналитическом виде [33]. Собственными векторами блока 3×3 в (3.40) являются столбцы матрицы

$$\begin{vmatrix} \cos \varphi_1 \cdot \cos \varphi_2, & -(\cos \varphi_1 \cdot \sin \varphi_2 \cdot \sin \varphi_3 + \sin \varphi_1 \cdot \cos \varphi_3), \\ \sin \varphi_1 \cdot \cos \varphi_2 & -(\sin \varphi_1 \cdot \sin \varphi_2 \cdot \sin \varphi_3 - \cos \varphi_1 \cdot \cos \varphi_3), \\ \sin \varphi_2 & \cos \varphi_2 \cdot \sin \varphi_3 \\ -\cos \varphi_1 \cdot \sin \varphi_2 \cdot \cos \varphi_3 + \sin \varphi_1 \cdot \sin \varphi_3 \\ -\sin \varphi_1 \cdot \sin \varphi_2 \cdot \cos \varphi_3 - \cos \varphi_1 \cdot \sin \varphi_3 \\ \cos \varphi_2 \cdot \cos \varphi_3 \end{vmatrix}. \quad (3.41a)$$

Углы поворотов φ_i , $i=1, 2, 3$, определяются такими формулами:

$$\text{tg} 2\varphi_1(\mathbf{k}) = \frac{2H_{k,dm=0}}{E_s^{(0)}(\mathbf{k}) - E_{dm}^{LCAO}(\mathbf{k})},$$

$$\text{tg} 2\varphi_2(\mathbf{k}) = \frac{2H_{k,lm=0} \cos \varphi_1(\mathbf{k})}{E_s^{(0)}(\mathbf{k}) - E_{lm=0}^{LCAO}(\mathbf{k}) + H_{kd} \text{tg} \varphi_1(\mathbf{k})}, \quad (3.41b)$$

$$\text{tg} 2\varphi_3(\mathbf{k}) = \frac{2 \cos \varphi_2(\mathbf{k}) \cdot \sin \varphi_1(\mathbf{k}) \cdot H_{k,lm=0}(\mathbf{k})}{H_{kf}(\mathbf{k}) \cdot \cos \varphi_1(\mathbf{k}) \cdot \text{ctg} \varphi_2(\mathbf{k}) - H_{kd}(\mathbf{k}) \cdot \sec \varphi_1(\mathbf{k}) \cdot \cos \varphi_2(\mathbf{k})}.$$

Более подробно смысл обозначений в (3.41) приведен в гл. 2, § 3. Строки матрицы (3.41a) служат коэффициентами разложения функций Ψ_{ik} (3.38) на базисе ПОПВ. Например, см. (3.41a), а также (2.58)

$$a_{sk}(\mathbf{k}) = \cos \varphi_1(\mathbf{k}) \cdot \cos \varphi_2(\mathbf{k}), \quad a_{sG}(\mathbf{k}) = a_{sk} \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \bar{W} | \mathbf{k} \rangle}{\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2},$$

$$a_{jk}(\mathbf{k}) = \sin \varphi_2(\mathbf{k}), \quad \dots, \quad a_{jm,lm}(\mathbf{k}) \Big|_{m=0} = \cos \varphi_2 \cdot \cos \varphi_3(\mathbf{k}). \quad (3.42)$$

Используя выражения (3.41), (3.42), можно найти плотность валентных электронов, провести самосогласованный расчет матричных элементов потенциала кристалла, псевдопотенциала РЗМ и т. д. (см. гл. 2, § 4). В предположении, что коэффициенты (3.42) слабо меняются с изменением волнового вектора \mathbf{k} , формула для статической диэлектрической функции экранирования в РЗМ записывается

²⁷ В рамках второго порядка теории возмущений по псевдопотенциалу.

в аналитическом виде [33] (ср. с (2.84)):

$$\begin{aligned} \epsilon^*(q) = & 1 + \frac{1 + \Phi(q)}{\pi q^2} \left\{ \langle \cos \varphi_1 \cdot \cos \varphi_2 \rangle_s \left[2k_f + \frac{(2k_f)^2 - q^2}{2q} \ln \left| \frac{2k_f + q}{2k_f - q} \right| \right] + \right. \\ & + \langle \sin \varphi_1 \cdot \cos \varphi_2 \rangle_d \left[2\mathcal{K}_d + \frac{(2\mathcal{K}_d)^2 - q^2}{2q} \ln \left| \frac{2\mathcal{K}_d + q}{2\mathcal{K}_d - q} \right| \right] + \\ & \left. + \langle \sin \varphi_2 \rangle_f \left[2\mathcal{K}_f + \frac{(2\mathcal{K}_f)^2 - q^2}{2q} \ln \left| \frac{2\mathcal{K}_f + q}{2\mathcal{K}_f - q} \right| \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.43)$$

Здесь символ $\langle \dots \rangle_t$, $t = s, d, f$, означает среднее по соответствующей t -зоне. Граничные импульсы k_f , \mathcal{K}_d , \mathcal{K}_f занятых состояний в s -, d -, f -зонах задаются выражениями вида (2.69).

Квадраты элементов столбцов матрицы (3.41а), просуммированные по всем занятым состояниям валентных зон, определяют средние (в расчете на один атом) числа, соответственно, электронов проводимости (первый столбец) и электронов, локализованных на $dm = 0$, f , $m = 0$ уровнях (второй и третий столбцы). Чтобы найти числа z_s^* , z_{dm}^* , z_{jm}^* , необходимо решить систему трех интегральных уравнений вида (2.60) или (2.89) (см. гл. 2, § 5). Расчеты усложняются, если не считать $V(\mathbf{r})$ кристалла — сферически симметричным потенциалом. В этом случае следует воспользоваться методами теории групп (см., например, [129]), позволяющими привести секулярную задачу (3.40) к блочно-диагональному виду.

В заключении параграфа обратим внимание читателя на особенности теории РЗМ. Во-первых, для адекватного описания РЗМ необходимо развить спин-поляризованный подход, подобно тому, как это сделано в гл. 2, § 6 для переходных металлов. Во-вторых, РЗМ принадлежат к тяжелым металлам, у которых могут проявиться релятивистские эффекты. Чтобы их включить в рассмотрение, нужно вместо уравнения Шредингера решать уравнение Дирака

$$[c\alpha p + c^2\beta + V(\mathbf{r})]\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (3.44)$$

где $\mathbf{p} = -i\nabla$, c — скорость света, ат. ед., $c = 274, 0746$, α — четырехмерные матрицы Дирака,

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix},$$

которые выражаются через векторный оператор σ , состоящий из трех спиновых матриц Паули

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

матрица

$$\beta = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}.$$

Волновая функция в (3.44) представляет собой четырехкомпонентный спинор, т. е.

$$\Psi^* = (\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4). \quad (3.45)$$

При поворотах системы координат компоненты ψ_i преобразуются попарно (как пары спиноров)

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}.$$

Исследователями проделана значительная работа, связанная с развитием релятивистской теории энергетических зон твердых тел. При решении уравнения Дирака для электрона в периодическом поле кристалла разработаны соответствующие модификации методов ППВ, ККР, присоединенных сферических волн. Они изложены в [11], гл. 2, 3. Там же читатель может найти обзор литературы по этим вопросам.

Представляет интерес развить релятивистский метод ПОПВ подобно тому, как это сделано для других традиционных подходов зонной теории твердых тел.

Поскольку скорость электронов на поверхности Ферми на два порядка меньше скорости света, то их отношение может служить малым параметром. Это обстоятельство позволяет исключить из рассмотрения «малые компоненты» волновой функции (3.45) и приближенно заменить уравнение Дирака (3.44) уравнением Паули (см., например, [130])

$$\left[T + V(\mathbf{r}) + \frac{1}{4c^2} (\nabla V \times \mathbf{p}) \sigma \right] \Psi = E\Psi. \quad (3.46)$$

Заметим, что в (3.46) оставлены только те релятивистские поправки, которые ответственны за спин-орбитальное взаимодействие. В последнем слагаемом левой части (3.46) важен порядок сомножителей, $\Psi_{\mathbf{k}}$ в (3.46) — двухкомпонентный спинор. Из (3.46) видно, что спин-орбитальное взаимодействие тем больше, чем сильнее меняется потенциал кристалла $V(\mathbf{r})$ и больше импульс электрона.

Определим векторный оператор \mathcal{D} следующим образом:

$$\mathcal{D}_x = \left(\frac{1}{2c} \right)^2 \left(\frac{\partial V}{\partial y} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{\partial V}{\partial z} \frac{\partial}{\partial y} \right). \quad (3.47)$$

Остальные компоненты \mathcal{D} получаются циклической перестановкой индексов x, y, z . Уравнение (3.46) с учетом (3.47) может быть переписано в такой матричной форме:

$$\left[(T+V) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} - i \sum_{j=x,y,z} \mathcal{D}_j \sigma_j \right] \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}.$$

После умножения матриц на вектор-столбец Ψ получим два уравнения для компонент ψ_1 и ψ_2 , отвечающих различным направлениям спина [129]. Последние (ψ_1, ψ_2) зависят только от пространственных координат. Включение спин-орбитального взаимодействия приводит к расщеплению уровней с разными направлениями спина, что

связано с понижением симметрии уравнения (3.46) в сравнении с уравнением Шредингера (3.35). Полагаем, что эффекты спиновой поляризации и спин-орбитального взаимодействия нужно рассматривать параллельно, поскольку они могут быть одного порядка малости и приводят к одинаковым следствиям.

Квазирелятивистские поправки в рамках метода псевдопотенциалов исследовались в работе [131], авторы которой выполнили переход от уравнения Дирака (3.44) к уравнению для псевдооднэлектронной функции. Для большой компоненты псевдоволновой функции получено уравнение вида (3.46), в левой части которого вместо истинного потенциала $V(\mathbf{r})$ фигурирует псевдопотенциал $W = V(\mathbf{r}) + V_R$ [131]. Показано, что изменения, связанные с переопределением потенциала $V(\mathbf{r})$ (заменой его псевдопотенциалом), не затрагивают оператор, описывающий релятивистские эффекты. Другими словами, операторы типа спин-орбита (см. последний член в левой части (3.46)) при переходе к квазирелятивистскому псевдоволновому уравнению не могут быть скомпенсированы появлением дополнительных слагаемых типа V_R подобно тому, как это имеет место для потенциала кристалла: $V \rightarrow V + V_R = W$ [131].

§ 4. Атомные свойства редкоземельных металлов в состояниях промежуточной валентности

Чтобы проиллюстрировать эффективность развиваемого в книге подхода, рассмотрим атомные свойства РЗМ в состояниях, когда среднее число электронов проводимости на атом непрерывно меняется с изменением внешних условий. Качественная теория атомных свойств РЗМ в таких состояниях построена в [128, 132]. В данном параграфе изложены основные идеи этих работ.

Сначала рассмотрение ведется на основе двухзонного ($s - f$)-подхода²⁸. В качестве объекта исследований выберем церий (Ce) см. табл. 15. На рис. 9, заимствованном из [125], приведены экспериментальные данные для Ce: γ - и α -фазы Ce имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру. При давлении $p \approx 7,5$ кбар происходит изоморфный фазовый переход. При этом равновесный атомный объем Ω_0 и эффективная (смешанная) валентность z_s^* меняются скачком (см. рис. 9). С дальнейшим увеличением давления z_s^* непрерывно растет. При $p \approx 50$ кбар происходит переход в α' -фазу, в которой церий является четырехвалентным. Кристаллическая структура фазы точно не установлена [125].

Попробуем объяснить эти экспериментальные факты. Рассмотрим достаточно низкие температуры, когда фоновым энтропийным слагаемым в свободной энергии РЗМ можно пренебречь и ограничиться анализом внутренней энергии (полной энергии связи). Тогда из уравнения

$$p = - \frac{\partial E}{\partial \Omega_0} \quad (3.48a)$$

²⁸ Рекомендуем читателю еще раз внимательно прочесть гл. 2, § 3—5, гл. 3, § 2, а также приложение 2.

можно найти зависимость периода решетки РЗМ от приложенного внешнего давления (p — давление, E — полная энергия связи металла, заданная формулами вида (3.14) — (3.27), (3.286)). Пусть к РЗМ приложено внешнее давление. При этом помимо равновесного атомного объема Ω_0 меняются величины $E_s^{(0)}(\mathbf{k})$, $E_f^{(0)}(\mathbf{k})$ — корней секулярного уравнения вида (2.50), причем сдвиги $\Delta E_s^{(0)}(\mathbf{k})$, $\Delta E_f^{(0)}(\mathbf{k})$ различные [11, 128]. Это приведет к тому, что изменяя свои значения потенциал гибридизации W^g (см. П.326), параметры $\beta_i(\mathbf{k})$, характеризующие перемешивание s -, f -зон (см. (2.82)), а следовательно, и числа z_s^* , z_f^* [128], определяющие граничные импульсы \mathbf{k}_F , \mathcal{K}_f (см. (2.69)). В итоге, поменяются соотношения между \mathbf{k}_F , \mathcal{K}_f и векторами обратной решетки \mathbf{G} . Возможна такая ситуация, когда, при некотором давлении $p = p_c$, $2\mathbf{k}_F$ или $2\mathcal{K}_f$ становится равным одному из векторов обратной решетки, и в выражении для полной энергии связи металла появляется (см. (2.84), (2.78), (П.56), (3.24)) логарифмическая сингулярность. Первая производная E по объему претерпевает при этом разрыв

$$\left. \frac{\partial E}{\partial \Omega_0} \right|_{p=p_c} \rightarrow -\infty. \quad (3.486)$$

Наблюдаем фактически, случай электронного топологического перехода [133]. Микроскопическая теория свойств простых металлов при изменении топологии поверхности Ферми развита в [133]. Обобщение этой теории на случай РЗМ представляет несомненный интерес и может быть рекомендовано в качестве задачи.

Здесь ограничимся качественным анализом. «Устранить касание» \mathbf{k}_F или \mathcal{K}_f к границам одной из первых зон Бриллюэна можно двояким образом: 1) изменением структуры решетки (меняются величины \mathbf{G}); 2) за счет перестройки энергетического спектра, когда числа занятых состояний в s -, f -зонах меняются скачком (а значит, см. (2.69), меняются \mathbf{k}_F , \mathcal{K}_f). В силу (3.486) в РЗМ при $p = p_c$ может произойти изоморфный фазовый переход, когда кристаллическая структура остается неизменной, а Ω_0 и z_i^* претерпевают скачок. Именно таким является переход в церии из γ - в α -фазу (см. рис. 9). В α -фазе церия даже незначительное изменение внешних условий (давления) обуславливает перераспределение чисел занятых состояний в s - и f -зонах таким образом, чтобы полная энергия связи металла была минимальной. Тогда смешанная валентность меняется непрерывно с ростом давления (см. рис. 9).

Поскольку характер изменения \mathbf{k}_F и \mathcal{K}_f при увеличении давле-

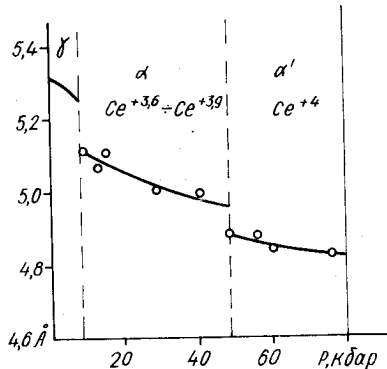


Рис. 9. Зависимость периода решетки церия от давления.

ния различный [128], то при $p = p_c''$ возможно новое касание k_F и \mathcal{K}_f к граням зоны Бриллюэна. Помимо указанных способов «устранения касания» в РЗМ может произойти смешанный фазовый переход: искажение исходной кристаллической решетки плюс скачкообразное изменение чисел заполнения z_s^* , z_f^* . В [132] высказано предположение, что фазовый переход в церии из α - в α' -фазу имеет такой смешанный характер.

Проанализируем зависимость равновесного атомного объема от z_s^* в α -фазе церия, где (см. рис. 9) z_s^* изменяется непрерывно.

Полная энергия связи РЗМ (см. (3.14)–(3.27)) зависит явно и неявно через k_F , \mathcal{K}_f, \dots от z_s^* . Поэтому уравнение

$$\left. \frac{dE}{dz_s^*} \right|_{\Omega = \Omega_{\text{exp}}} = 0,$$

определяющее равновесное значение z_s^* , расписывается так:

$$\frac{dE}{dz_s^*} = \frac{\partial E}{\partial z_s^*} + \frac{\partial E}{\partial \Omega_0} \frac{\partial \Omega_0}{\partial z_s^*} = 0. \quad (3.49)$$

Явная зависимость полной энергии связи РЗМ от z_s^* описывается степенной функцией (см. (3.17), (3.21), (3.23)). Поскольку $E < 0$, $z_s^* > 0$, то, как производная от степенной функции, $\partial E / \partial z_s^* < 0$. В свою очередь $\partial E / \partial \Omega_0 = -p < 0$. Для выполнения (3.49) нужно, чтобы

$$\frac{\partial \Omega_0}{\partial z_s^*} < 0. \quad (3.50)$$

Такая зависимость равновесного атомного объема от смешанной валентности действительно имеет место в церии при росте давления (см. рис. 9). Установленное неравенство (3.50) позволяет объяснить аномальное поведение поведения сжимаемости РЗМ в фазе с непрерывным изменением смешанной валентности (в α -фазе церия). По определению

$$\kappa = -\frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{d^2 E}{d\Omega_0^2} \right)^{-1}. \quad (3.51)$$

Поскольку эффективная валентность z_s^* может также меняться с объемом, имеем

$$\frac{d^2 E}{d\Omega_0^2} = \frac{\partial^2 E}{\partial \Omega_0^2} + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial \Omega_0 \partial z_s^*} \frac{\partial z_s^*}{\partial \Omega_0} + \frac{\partial^2 E}{\partial z_s^{*2}} \left(\frac{\partial z_s^*}{\partial \Omega_0} \right)^2. \quad (3.52)$$

С учетом (3.48)

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \Omega_0 \partial z_s^*} \frac{\partial z_s^*}{\partial \Omega_0} = -\frac{\partial p}{\partial z_s^*} \frac{\partial z_s^*}{\partial \Omega_0}.$$

В силу (3.50) $\partial p / \partial z_s^* > 0$ и тогда

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \Omega_0 \partial z_s^*} \frac{\partial z_s^*}{\partial \Omega_0} > 0. \quad (3.53)$$

Второе слагаемое (3.52) компенсирует (см. (3.53)) первое слагаемое $\partial^2 E / \partial \Omega_0^2 < 0$. Третье слагаемое (3.52) в силу малости $(\partial z^* / \partial \Omega_0)^2$ вносит меньший вклад, чем второе [128]. В итоге, в той фазе, где смешанная валентность РЗМ меняется непрерывно, сжимаемость металла должна быть больше по сравнению с нормальной фазой, когда $z^* = \text{const}$.

Рассмотрим более общий случай трехзонной модели РЗМ (см. § 3). Из требования

$$z_s^* + z_f^* + z_d^* = z_s^0 + z_f^0 + z_d^0$$

следует, что полная энергия связи РЗМ в трехзонной ($s - d - f$) схеме является функцией двух параметров, например z_s^* и z_f^* . При заданных структуре и равновесном атомном объеме равновесные значения z_s^* и z_f^* определяются из условий

$$\frac{\partial E}{\partial z_i^*} = 0, \quad t = s, f, \quad (3.54)$$

$$d^2 E = \sum_{i, j = s, f} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial z_i \partial z_j} \right|_{z_i = z_i^*} dz_i dz_j, \quad (3.55)$$

— положительно определенная квадратичная форма.

В рамках трехзонной модели более четко прослеживается причина непрерывного изменения смешанной валентности при изменении внешних условий (например, в α -фазе церия). Если один из положительных корней характеристического уравнения квадратичной формы (3.55) близок к нулю, то даже незначительного изменения внешних условий достаточно, чтобы он обратился в нуль или поменял знак. В итоге, при данных значениях z_i^* квадратичная форма (3.55) становится полуопределенной и в металле происходит перестройка энергетического спектра таким образом, чтобы $d^2 E$ стала при новых значениях z_i^* положительно определенной. По-видимому, такая ситуация имеет место в α -фазе церия, когда при плавной перестройке энергетического спектра один из положительных корней характеристического уравнения для $d^2 E$ (3.55) все время близок к нулю [128].

Наконец, рассмотрим фононные спектры РЗМ. В [33, 132] высказано предположение, что из-за наличия в выражении статической диэлектрической функции экранирования нескольких характерных векторов $\mathbf{k}_F, \mathbf{K}_d, \mathbf{K}_f$ (см. (3.43)), в РЗМ должны быть более благоприятные, чем в простых металлах, условия для наблюдения в колебательных спектрах коновских особенностей [8, 9]. Действительно, квадраты фононных частот металла определяются выражением [8, 9]

$$M\omega_q^2 = \delta E^2(\mathbf{q}) + \delta E_{es}(\mathbf{q}), \quad (3.56)$$

где M — масса иона, $\delta E^{(2)}(\mathbf{q})$, $\delta E_{es}(\mathbf{q})$ — фурье-компоненты изменений энергии зонной структуры (3.24) и энергии Эвальда (3.23),

обусловленных смещениями ионов из положений равновесия:

$$\delta E^{(2)}(q) = \sum_{\mathbf{G}} \{ [(\mathbf{G} + \mathbf{q})a_q]^2 F(\mathbf{G} + \mathbf{q}) + [(\mathbf{G} - \mathbf{q})a_q]^2 F(\mathbf{G} - \mathbf{q}) - 2[\mathbf{G} a_q]^2 F(\mathbf{G}) \}. \quad (3.57)$$

Суммирование в (3.57) проводится по отличным от нуля векторам обратной решетки \mathbf{G} ; a_q — амплитуды векторов смещений $\delta \mathbf{R}$ ионов из равновесных положений \mathbf{R}_0 . Характеристическая функция $F(q)$ в (3.57) [8, 9] (см. также (3.24)) имеет вид

$$F(q) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} \frac{\langle \mathbf{k} | \tilde{\mathcal{H}} | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \tilde{\mathcal{H}} | \mathbf{k} \rangle}{\frac{1}{2} k^2 - \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2} - \frac{\Omega_0}{2} n_{\text{cond}}(q) V_{\text{cond}}(q). \quad (3.58)$$

Явное выражение для $\delta E_{es}(q)$ (см. (3.56)) здесь не записываем, поскольку оно не существенно для наших рассуждений.

Из (3.56) — (3.58) (см. также (П.56), (2.78) и (3.43)) следует, что логарифмическая сингулярность в функции экранирования при

$$\begin{aligned} |\mathbf{G} + \mathbf{q}| &= 2k_F, \\ |\mathbf{G} + \mathbf{q}| &= 2\mathcal{K}_f \end{aligned} \quad (3.59)$$

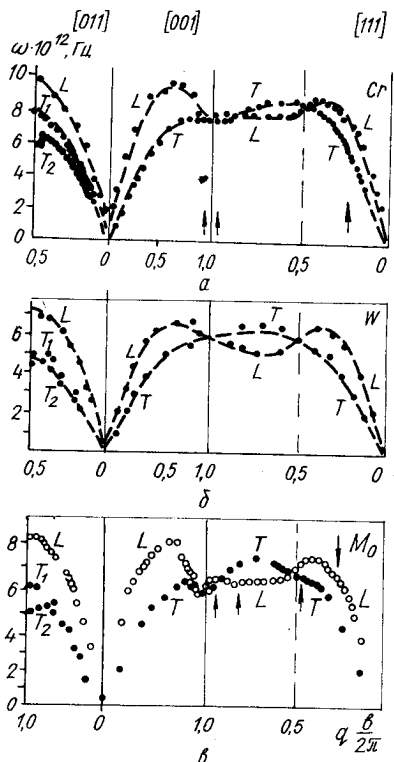
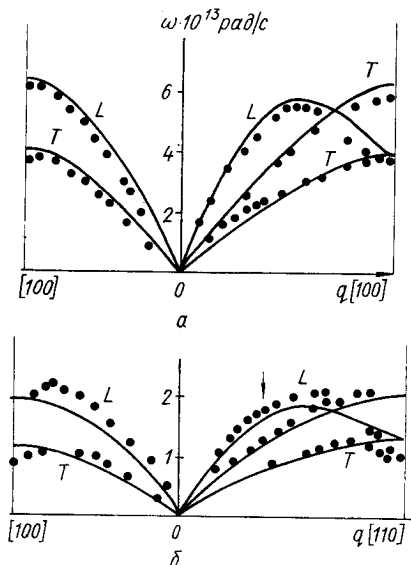


Рис. 10. Фононные спектры Al (а) и Рb (б) в направлениях [100] и [110] зоны Бриллюэна:

Точки — экспериментальные данные [14], сплошная линия — теоретический расчет [135], L — продольная, T — поперечные ветви колебаний.

Рис. 11. Дисперсионные кривые фононных спектров хрома (а), вольфрама (б) и молибдена (в) — экспериментальные данные [134], обозначения те же, что и на рис. 10.

должна привести к появлению аномалий в колебательном спектре металла. Действительно, разрыв первой производной ϵ ($G+k$) при $|G+k|=2k_F$... обуславливает в этих точках бесконечно большую положительную производную характеристической функции $F(G+q)$. На зависимостях $\omega(q)$ (см. (3.56)), в точках, удовлетворяющих условиям (3.59), эта особенность проявляется в виде перегиба кривых [8, 14].

На рис. 10, 11 показаны экспериментальные значения фононных частот для некоторых металлов в симметричных направлениях зоны Бриллюэна, заимствованные из [14, 134]. Стрелками указаны места перегибов на экспериментальных кривых $\omega=f(q)$, которые связывают с эффектом Кона.

Видно, что на вычисленных с МП [135] кривых $\omega(q)$ коновские особенности выражены менее резко, чем на эксперименте. Согласно теоретических кривых с экспериментальными данными для Pb значительно хуже, чем для Al (ср. рис. 10, а, б), причем такая тенденция сохраняется, если вести расчеты и с другими МП.

Из анализа рис. 10, 11, а также экспериментальных данных для других металлов (см. список литературы в [8, 9, 14, 134, 135]) можно сделать такие выводы.

1. Эффект Кона более заметен в тяжелых металлах (свинец, молибден), чем в легких (алюминий);

2. В переходных металлах имеется в сравнении с простыми металлами больше точек, где проявляются коновские аномалии, что свидетельствует в пользу выводов, сделанных в [33, 132].

3. В фононных спектрах некоторых металлов (например, вольфрам, ванадий [134]) эффект Кона не обнаружен. Этот факт может быть объяснен следующим образом. В некоторых переходных металлах (см. гл. 2, § 5) предположение о плавной зависимости параметра гибридизации $s-d$, $s-f$ -зон от волнового вектора (с помощью которого получено выражение для статической диэлектрической функции $\epsilon(q)$ (2.84), (3.43)) несправедливо. В таких металлах функция экранирования $\epsilon(q)$ (2.67) не имеет столь простого вида, характерного для простых металлов. Поэтому нельзя пользоваться и приведенными выше соображениями. Данное утверждение требует более тщательной проверки, включающей количественные расчеты, подобно тому, как это сделано для Fe, Co, Ni в гл. 2 § 5.

Эффект Кона в простых металлах подробно рассмотрен в [8, гл. 7]. Читателю предлагается в качестве интересной задачи провести подобный анализ в случае РЗМ и переходных металлов.

Обратим внимание читателя еще на одно обстоятельство. Для тех РЗМ (переходных металлов), в которых коновские аномалии хорошо выражены в нормальных условиях, представляют большой интерес исследования фононных спектров под давлением. Из (3.59) и (2.69) видно, что по характеру изменения коновских особенностей колебательного спектра РЗМ можно косвенно судить о характере поведения смешанной валентности z_s^* с изменением давления.

Таким образом, изучение фононных спектров РЗМ под давлением может быть эффективным для анализа состояний смешанной валентности [132].

§ 5. Эффективные потенциалы межатомного взаимодействия в металлах.

О факторах влияющих на точность их вычисления

Полную энергию связи металла (см. (3.14) — (3.28)) перепишем в таком виде:

$$E = E_0 + \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} V_2(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) + \frac{1}{3!N} \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3} V_3(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_3) + \dots, \quad (3.60)$$

где E_0 — та часть энергии металла, которая не зависит от структуры, $V_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n)$ описывают n -частичные эффективные межатомные взаимодействия. Наша цель — получить явные аналитические выражения для потенциалов $V_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n)$.

Рассмотрим случай простых металлов.²⁹ Во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу в E от структуры расположения ионов зависят только два члена E_{es} (3.23) и $E^{(2)}$ (3.24). Зависимость полной энергии связи простого металла от структуры детально исследовалась в [9, гл. 3], там же приведен тщательный анализ справедливости (в рамках второго порядка теории возмущений по псевдопотенциалу) использования для энергии зонной структуры выражения (3.24) вблизи границ запрещенных зон ($k^2/2 \approx |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2/2$), т. е. когда поверхность Ферми пересекает грани зоны Бриллюэна (но не касается!), и суммирование по \mathbf{k} в (3.24) выполняется в смысле главного значения.³⁰

Учтем, что матричные элементы псевдопотенциала металла и фурье-компоненты $n_{\text{cond}}(\mathbf{q})$, $V_{\text{cond}}(\mathbf{q})$ в (3.24) факторизуются (см. гл. I, § 5 и приложение 1). Если выделить в (3.24) в явном виде структурные факторы $S(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}) / N$, то энергия зонной структуры простого металла перепишется таким образом [8, 14]:

$$E^{(2)} = \frac{1}{N^2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)} F(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} F(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)}, \quad (3.61)$$

где $F(\mathbf{q})$ определяется формулой (3.58) и называется характеристической функцией.

Функцию

$$V_{\text{ind}}(\mathbf{r}) = \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{q}} F(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} = \frac{2\Omega_0}{(2\pi)^3} \int F(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{q} \quad (3.62)$$

можно интерпретировать как косвенное (через электроны проводимости) парное взаимодействие ионов металла. Действительно, учитывая (3.62) и (3.61), имеем

²⁹ Для этого в (3.16) — (3.28) нужно опустить E_d и заменить перенормированный псевдопотенциал \tilde{W} истинным W .

³⁰ Ясно, что одноволновое (однозонное) приближение (3.15) плохо применимо для вычисления закона дисперсии $E(\mathbf{k})$ (электронного спектра), а следовательно, и плотности состояний. Оно пригодно лишь при изучении интегральных свойств металлов: полная энергия связи, фононные спектры и т. д.

$$E^{(2)} = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_2} V_{\text{ind}}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) + \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int F(\mathbf{q}) d\mathbf{q}. \quad (3.63)$$

В (3.63) мы выделили член $\mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_2$, который не зависит от структуры кристалла. Его следует отнести в (3.60) к E_0 . Если к (3.62) прибавить прямое ион-ионное взаимодействие, получим полный парный потенциал

$$V_2(\mathbf{r}) = V_{\text{dir}}(\mathbf{r}) + V_{\text{ind}}(\mathbf{r}). \quad (3.64a)$$

Часто в качестве $V_{\text{dir}}(\mathbf{r})$ выбирают кулоновский потенциал точечных ионов заряда z^* (см. (3.23)). Тогда

$$V_2(\mathbf{r}) = \frac{(z^*)^2}{r} + V_{\text{ind}}(\mathbf{r}). \quad (3.64b)$$

Трехчастичные взаимодействия $V_3(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_3)$ появляются в третьем порядке теории возмущений по псевдопотенциалу. Получение явного вида $V_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n)$ представляет собой сложную задачу [9, 118], на которой мы не останавливаемся.

Проанализируем подробнее эффективные парные потенциалы $V_2(\mathbf{r})$ (3.64). Наиболее просто это сделать в приближении локального псевдопотенциала: $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathcal{W} | \mathbf{k} \rangle \approx f(\mathbf{q})$. Тогда с учетом (П.24), (П.25) и (П.7), (П.15), (П.14), характеристическая функция $F(\mathbf{q})$ (3.58) (см. также [8, 9]) имеет вид

$$F(\mathbf{q}) = \frac{\Omega_0 q^2}{8\pi} | \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathcal{W}^0 | \mathbf{k} \rangle |^2 \frac{1 - \varepsilon_H(\mathbf{q})}{\varepsilon^*(\mathbf{q})}. \quad (3.65)$$

Из (3.62), (3.65) следует, что потенциал парных межатомных взаимодействий в металле зависит от формфактора незранированного (затравочного) псевдопотенциала иона \mathcal{W}^0 и статической диэлектрической функции экранирования $\varepsilon^*(\mathbf{q})$ (П.25). Получить в аналитическом виде зависимость $V_2(\mathbf{r})$ даже в случае весьма простых модельных выражений для $\mathcal{W}^0(\mathbf{q})$ невозможно. Однако можно исследовать асимптотическое поведение $V_2(\mathbf{r})$ на больших расстояниях [14, гл. 3], опуская детали, приведем окончательный результат. На больших расстояниях эффективный потенциал межатомного взаимодействия ведет себя как осциллирующая функция (3.31). Осцилляции на больших расстояниях обусловлены логарифмической сингулярностью функции экранирования $\varepsilon^*(\mathbf{q})$ при $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$ [8, 14] (см. (3.62), (3.65)). Асимптотика (3.31) получена в предположении сферической поверхности Ферми. Наличие на поверхности Ферми плоских участков приводит к убыванию амплитуды осцилляций по закону r^{-1} [136] (см. также [61, гл. 2]). Учет нелокальности псевдопотенциалов не меняет вывода (3.31) о поведении $V_2(\mathbf{r})$ при больших значениях r [14].

На рис. 12 показан эффективный потенциал межатомного взаимодействия в алюминии (сплошная линия), вычисленный по формулам (3.64b), (3.62) с характеристической функцией $F(\mathbf{q})$, протабулированной в [8]. Здесь штриховой кривой изображен асимптотический потенциал (3.31), в котором $\langle -\mathbf{k}_F | \mathcal{W} | \mathbf{k}_F \rangle = 0,1107\text{Ry}$. Видно, что из-за электронов проводимости полный потенциал $V_2(\mathbf{r})$

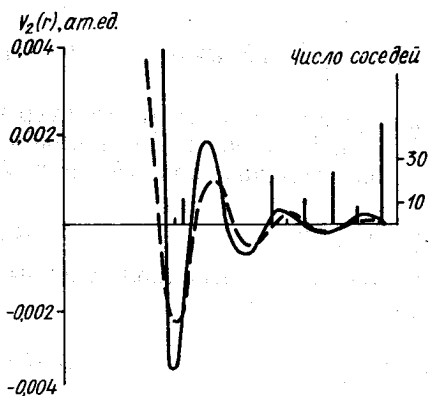


Рис. 12. Потенциал эффективного взаимодействия ионов алюминия, вычисленный с характеристической функцией $F(q)$, заимствованных из [8]:

штриховая кривая — потенциал (3.31), вертикальные линии показывают число соседей на первых координационных сферах гранцентрированной кубической решетки.

Результаты этих исследований позволяют сделать следующие выводы (рис. 13, 14).

1. Глубина и положение первого минимума $V_2(r)$ очень сильно зависят от способа учета корреляционных эффектов в статической диэлектрической функции $\epsilon^*(q)$ (вида функции локального поля $\Phi(q)$ в $\epsilon^*(q)$ (П.25)).

2. Потенциал $V_2(r)$ сравнительно мало чувствителен к выбору затравочного МП $\neq 0$ в характеристической функции (3.58) или (3.65).

На рис. 13 показаны межатомные потенциалы в Al, вычисленные с разными МП. Для $\epsilon^*(q)$ (П.25) в обоих случаях использовалось приближение Гелдарта — Воско [84]:

$$\Phi_{GV}(q) = -\frac{q^2}{2(q^2 + \zeta k_F^2)}; \quad \zeta = \frac{2}{1 + 0,0153(k_F \pi)^{-1}}. \quad (3.66)$$

Ход зависимости $V_2(r)$ в обоих случаях весьма близок, незначительные различия имеются в области первого минимума.

На рис. 14 изображен потенциал $V_2(r)$ в Al, полученный с МП Хейне — Абаренкова и $\epsilon^*(q)$, заимствованной из [138, 139]. Функция локального поля в $\epsilon^*(q)$ [139] описывается таким выражением:

$$\Phi_{VS} = -A[1 - \exp(Bq^2/k_F^2)],$$

где A и B — коэффициенты, зависящие от электронной плотности. Из сравнения рис. 13, б и 14 видно, что поведение $V_2(r)$ в области первой и второй координационных сфер кардинально изменилось. Использование в качестве диэлектрической функции $\epsilon(q)$ функции Хартри (П.26) приводит к нереальным результатам: первый, очень пологий минимум $V_2(r)$ находится в области больших значений r .

Как показано в дальнейшем, не только эффективные межатомные потенциалы, но и целый ряд связанных с их поведением свойств

является более короткодействующим, чем $V_{dir}(r) = z^2/r$, и осциллирующим, причем осцилляции быстро убывают с расстоянием. При больших значениях r ($|r| > 10$) $V_2(r)$ и асимптотический потенциал — очень близки. В обзорной статье Пика в [137] приведены результаты расчетов $V_2(r)$ в простых металлах с использованием теоретических псевдопотенциалов. Однако наиболее полное и систематическое исследование влияния различных факторов на точность вычислений эффективных парных потенциалов в металлах выполнено в рамках метода модельных псевдопотенциалов (МП) (см., например, [61]).

Результаты этих исследований

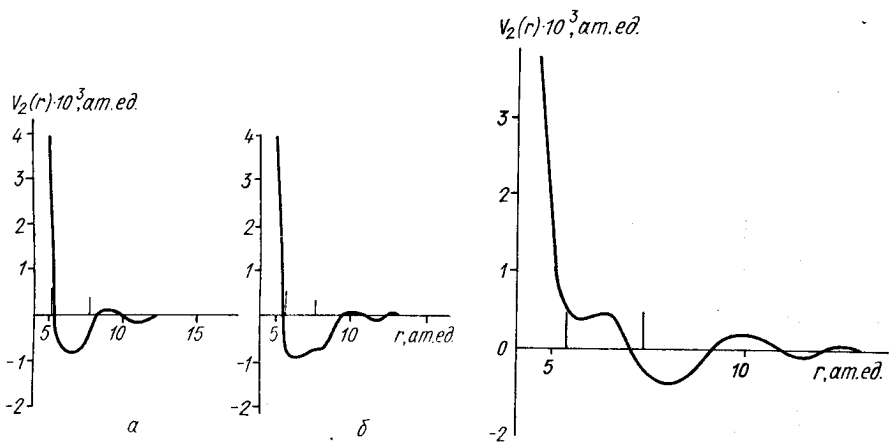


Рис. 13. Парные межатомные потенциалы в Al, полученные с МП [54] (а) и Хейне — Абаренкова [52] (б):

вертикальные линии обозначают положения первых двух координационных сфер.

Рис. 14. Эффективный межатомный потенциал в Al (приближение Вашишта — Сингва):

вертикальные линии обозначают положения первых двух координационных сфер.

(энергия сублимации металла, потенциалы упорядочения и температура перехода порядок — беспорядок в сплавах и т. д.) очень чувствительны к выбору функционала $V_{xc}[n_{\text{tot}}(r)]$ и функции локального поля (см. (П.16)). Поэтому задача адекватного описания обменно-корреляционных эффектов в подсистеме электронов проводимости металла является очень важной.

Этой проблеме посвящен цикл работ М. В. Вавруха и его соавторов (см. список литературы в [43, 113]). Так, в [140] методом, основанным на использовании n -частичных кумулянтных корреляционных функций взаимодействующего электронного газа [141], получены выражения для многочастичных потенциалов эффективных взаимодействий ионов металла.³¹ Влияние многоэлектронных корреляций на эффективные парные межатомные взаимодействия в модельных системах исследовалось в [142]. (Имеются в виду истинные неприводимые n -частичные ($n \geq 3$) корреляции электронов, которые нельзя свести к уточнению парных корреляций путем модификации функции диэлектрической проницаемости электронного газа.)

На рис. 15 представлены графики эффективного парного потенциала водородоподобной системы при различном выборе статической диэлектрической функции. Здесь кривая 3 получена при использовании

$$\epsilon(q) = 1 + [\epsilon_H(q) - 1] [1 - (1 - \epsilon_H(q))\Phi(q)]^{-1} \quad (3.67)$$

³¹ В [140] определены неприводимые эффективные многочастичные потенциалы $V_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n)$, т. е. такие V_n , которые не сводятся к $V_{n'}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{n'})$, ($n' < n$) более низкого порядка.

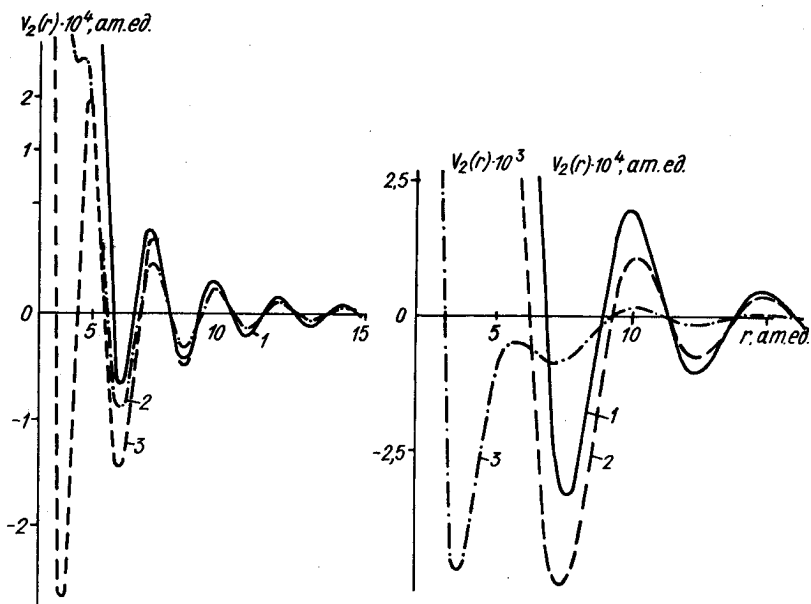


Рис. 15. Зависимость эффективного парного потенциала в водородоподобной системе от выбора статической диэлектрической функции для электронной плотности $r_s = 1,45$ (а); $r_s = 3,0$ (б): кривая 1— $\epsilon(q)$ (П.26); 2— $\epsilon(q)$ (П.25) с функцией локального поля (3.66); 3— $\epsilon(q)$ (3.67), функция локального поля (3.66).

(ср. с (П.25)), где в качестве $\Phi(q)$ принято (3.66). Видно, что амплитуда первых осцилляций заметно меняется в зависимости от вида используемой $\epsilon(q)$. Эта зависимость с уменьшением электронной плотности (ростом $r_s = (3\Omega_0/4\pi)^{1/3}$) становится еще более существенной [142], см. также рис. 15, б. На рис. 16 показано влияние неприводимых многочастичных электронных корреляций на вид функции $V_2(r)$ водородоподобной системы. При значениях $1 \leq r_s \leq 2$ трехчастичные межэлектронные корреляции очень влияют на формирование эффективных межатомных потенциалов в области первых экстремумов $V_2(r)$ (см. рис. 16). Роль четырехчастичных корреляций в этой области намного меньше. Электронные корреляции высших порядков ($n \geq 3$) лишь уточняют потенциал $V_2(r)$ при больших r [142], при этом вклады трехэлектронных и четырехэлектронных корреляций в $V_2(r)$ одного и того же порядка. Характерной особенностью водородоподобной модели является заметный рост вкладов многоэлектронных корреляций в эффективный межатомный потенциал при уменьшении электронной плотности [142].

Для реальных металлов в потенциале электрон-ионного взаимодействия (в псевдопотенциале) некулоновская часть ³² обуславлива-

³² «Псевдопотенциал» водородоподобных ионов равен кулоновскому потенциалу.

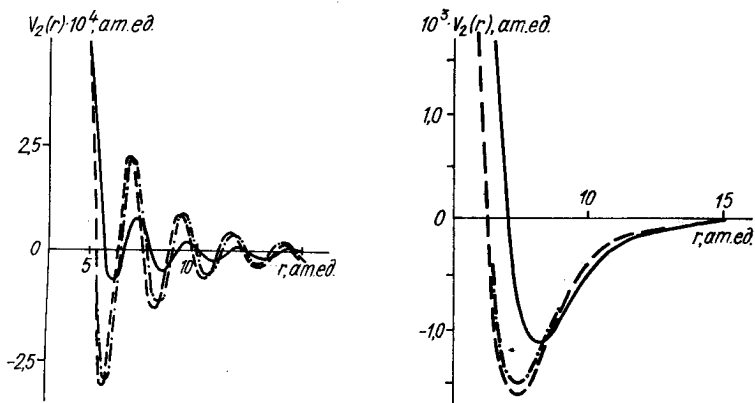


Рис. 16. Изменение потенциала $V_2(r)$ водородоподобной системы при учете многоэлектронных корреляций:

сплошная линия — приближение парных корреляций, штриховая — учет трехчастичных корреляций, штрих-пунктирная — трех- и четырехчастичных, $r_s = 1,45$, $\epsilon(q) = \epsilon_H(q)$.

Рис. 17. Изменение потенциала эффективного взаимодействия ионов в натрии при учете многоэлектронных корреляций. Обозначения те же, что и на рис. 16. В качестве затравочного модельного псевдопотенциала \mathcal{W}^0 заимствован МП [54], $r_s = 4,0$, $\epsilon(q)$ (3.67).

ет более плавную зависимость эффективного межатомного потенциала от расстояния, уменьшает амплитуды осцилляций. Роль неприводимых многоэлектронных корреляций в формировании $V_2(r)$ не так резко выражена, как в модели водородоподобных ионов (рис. 16, 17).

Из результатов исследований, проведенных в [140, 142] вытекает, что при плотностях, характерных для металлов, эффективный потенциал межатомных взаимодействий зависит в равной мере как от вида используемой функции диэлектрической проницаемости $\epsilon(q)$ ((П.25) или (3.67)), так и от фигурирующей в ней функции локального поля. При выполнении прецизионных расчетов необходимо также строгое согласование точности описания парных корреляций, как наиболее важных, со степенью точности учета высших электронных корреляций. Все это вместе делает проблему получения эффективных парных потенциалов межатомных взаимодействий в металле очень сложной и окончательно не решенной.

В заключение обратим внимание на особенности расчета межатомных потенциалов в переходных металлах. Из-за перекрывания внешних d -орбиталей диагональный матричный элемент перенормированного псевдопотенциала переходного металла содержит члены, пропорциональные интегралам перекрывания, т. е. зависящие от расстояния между двумя ионами; см. (П.52), (П.53), (П.55). В итоге, вклад $\langle \mathbf{k} | \mathcal{W}_\Delta + \mathcal{W}^g | \mathbf{k} \rangle$ в полную энергию связи переходного металла можно представить в виде

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} \langle \mathbf{k} | \mathcal{W}_\Delta + \mathcal{W}^g | \mathbf{k} \rangle = E'_0 + \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_2} V_{\text{ind}}^{sh}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2), \quad (3.68)$$

где E'_0 — часть энергии, не зависящая от структуры кристалла, $V_{\text{ind}}^{sh}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)$ — косвенное, через электроны проводимости, короткодействующее взаимодействие внешних d -оболочек. Его не следует смешивать с прямым взаимодействием (см. (3.286)). Явное выражение для $V_{\text{ind}}^{sh}(\mathbf{R})$ можно получить из (3.68), если в (П.52), (П.55) выделить с учетом (П.53) все слагаемые, линейные по интегралу перекрывания β_{OR}^{nm} . Члены, пропорциональные β^2 , нужно опустить, поскольку они превышают ту точность, с которой образованы ортонормированные $|\bar{d}, \mathbf{R}\rangle$ -орбитали. Ясно, что короткодействующие силы внесут наиболее существенный вклад в полный парный потенциал $V_2(\mathbf{r})$ на малых расстояниях. Однако их влияние может еще проявиться в области значений \mathbf{r} , отвечающих первой и второй координационным сферам (см. табл. 5).

Энергия зонной структуры переходного металла (3.24) может быть переписана следующим образом:

$$E_s^{(2)} = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} V_{\text{ind}}^{(2)}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) + \frac{1}{3!N} \sum_{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_3} V_{\text{ind}}^{(3)}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_3). \quad (3.69)$$

Трехчастичное не прямое взаимодействие ионов $V_{\text{ind}}^{(3)}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_3)$ формируют те слагаемые $\mathcal{W}_A, \mathcal{W}^g$ недиагональных матричных элементов перенормированного псевдопотенциала (П.56), которые пропорциональны β . Присутствие в энергии зонной структуры трехчастичных межионных взаимодействий — специфическая особенность тех переходных металлов, в которых перекрывание наружных d -орбиталей не мало и им нельзя пренебрегать. «Чисто косвенные» трехчастичные взаимодействия появятся в третьем порядке теории возмущений по псевдопотенциалу [118]. Для согласованного учета всех эффектов одинакового порядка малости важно сравнить оба вклада, вырисовать графики всех слагаемых $V_{\text{ind}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_3)$. Насколько известно авторам, такие исследования для переходных металлов не проводились.

Этой главой мы заканчиваем построение из первых принципов микроскопической теории металлов и сплавов для абсолютного нуля температур. В ее основе лежит одноэлектронное приближение, что и предопределило круг тех вопросов, который был рассмотрен.

Развиваемый в книге подход позволяет вычислить, не прибегая к феноменологии, ряд таких характеристик металлов и сплавов, которые «чистые теоретики» считают заданными свыше параметрами теории.

В следующих главах мы перейдем к рассмотрению равновесных свойств металлов и сплавов при конечных температурах.

**СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ
БИНАРНЫХ СПЛАВОВ ЗАМЕЩЕНИЯ**

Удивляет тот факт, что до сих пор квантово-механическая и статистическая теория твердых тел излагаются, как правило, отдельно. В данной главе сделана попытка объединить два подхода.

В предыдущих параграфах книги рассмотрение велось при температуре абсолютного нуля. Чтобы развить теорию металлов и сплавов при конечных температурах, воспользуемся статистическим подходом. В качестве объекта исследований выберем неупорядоченные бинарные сплавы простых металлов (см. гл. 1). Из первых принципов будет вычислена статистическая сумма бинарного сплава замещения. Это позволит следующее:

установить границы применимости той или иной модели (модели Изинга, например) для исследования термодинамических свойств сплавов;

получить аналитические выражения для всех параметров модели и выяснить их физический смысл.

В современной теории сплавов можно выделить два направления, сближение и взаимное влияние которых наметилось лишь в последние годы.

1. Феноменологическая и микроскопическая теория фазовых превращений в сплавах, построение фазовых диаграмм (см. [6, 143, 144]);

2. Электронные свойства сплавов [4, 34, 61, 145].

Особые успехи в направлении п. 2 связаны с развитием метода псевдопотенциалов, позволяющего, как в этом уже мог убедиться читатель, рассчитать энергетические параметры межатомных эффективных взаимодействий, фигурирующих в статистических теориях сплавов. Кроме того, методом псевдопотенциалов, в рамках единого подхода (теории возмущений) можно рассмотреть очень широкий круг свойств сплавов при температуре абсолютного нуля [34, 61, 145, 146]. Результаты этих исследований могут применяться при построении последовательной статистической теории, не использующей феноменологии и описывающей сплавы в широкой области изменения внешних параметров: температуры, состава, давления.

Под термином последовательная статистическая теория мы подразумеваем расчет «в лоб» следа статистического оператора систе-

мы, состоящей из электронов проводимости и ионных остовов двух сортов, расположенных по узлам решетки хаотически. Такой расчет описан в § 1 данной главы.

В настоящее время синтез статистических и квантово-механических методов обычно осуществляется простой подстановкой в окончательные выражения статистической теории эффективных межатомных потенциалов, вычисленных с использованием псевдопотенциалов [61, 144]. Распространен и другой, чисто конструктивный прием: к внутренней энергии сплава добавляется энтропия, найденная независимым, например, комбинаторным способом. Полученная таким образом свободная энергия используется для последующих исследований различных термодинамических свойств сплавов [61].

Какие задачи ставит перед собой авторы, излагая новый подход? Теория из первых принципов должна выяснить на микроскопическом уровне, почему в одних бинарных системах происходит полная взаимная растворимость компонентов, а в других — ограниченная или вовсе отсутствует.

Теория должна адекватно описать свойства сплавов в области фазовых переходов порядок — беспорядок, структурных превращений.

Известно, что явление упорядочения сильно влияет на самые различные характеристики сплавов [143]. Ряд веществ проявляет очень интересные свойства в окрестности структурного фазового перехода. Изучение предпереходных явлений представляет собой одну из ключевых проблем современной физики, имеющую помимо научной большую практическую ценность: аномальный характер изменения свойств в окрестности фазовых превращений в сплавах может обусловить их применение в технике.

В силу сказанного, построение теории, дающей реальную картину поведения термодинамических характеристик сплавов в окрестности температуры фазового перехода порядок — беспорядок, является актуальным. Оно составит предмет четвертой главы.

§ 1. Расчет статистической суммы сплава. Усреднение по электронным состояниям

Работа [147] — одна из первых, где применен статистический подход с привлечением концепции псевдопотенциалов к исследованию металлов. Авторы [147] исходили из следующего модельного гамильтониана для жидкого металла:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{i=1}^{N_i} \frac{\tilde{p}_i^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{R \neq R'} \frac{z^2}{|R - R'|} + \sum_{e=1}^{N_e} \frac{\tilde{p}_e^2}{2} + \\
 & + \sum_{r \neq r'} \frac{1}{|r - r'|} + \sum_{i=1}^{N_i} \sum_{e=1}^{N_e} \mathcal{W}^0(r_e - R_i) = H_i + H_e + H_{i-e}, \quad (4.1)
 \end{aligned}$$

где $\hat{P}_{i,e}$ — операторы импульса иона (i) или электрона (e), z^* — эффективная валентность иона, N_i, N_e — число, соответственно, ионов и электронов проводимости, взаимодействие которых описывается локальным модельным псевдопотенциалом (МП) $\mathcal{V}^0(\mathbf{r}-\mathbf{R})$. Смысл обозначений H_i, H_e, H_{i-e} (слагаемых H) ясен из (4.1).

Термодинамические свойства металла определяются термодинамическим потенциалом

$$F(T, \mu) = -\beta^{-1} \ln \text{Sp} \left\{ \exp \left[-\beta (H - \mu_i N_i - \mu_e N_e) \right] \right\}. \quad (4.2)$$

Здесь $\beta = (k_B T)^{-1}$ — обратная температура, k_B — постоянная Больцмана, ($k_B = 3,1671 \cdot 10^{-6}$ ат. ед. $\cdot \text{K}^{-1}$), μ_i, μ_e — химические потенциалы подсистем ионов и электронов проводимости. Они связаны между собой условием электронейтральности системы [147]

$$\frac{\partial F(T, \mu)}{\partial \mu_e} = z^* \frac{\partial F(T, \mu)}{\partial \mu_i}. \quad (4.3)$$

Символ Sp означает усреднение по состояниям ионной и электронной подсистем металла.

Расчет F (4.2) в работе [147] проводился в два этапа. Сначала выполнено усреднение по состояниям электронов проводимости при фиксированных положениях ионов, т. е.

$$F = -\beta^{-1} \ln \text{Sp}_{(i)} \left\{ e^{-\beta(H_i - \mu_i N_i)} \text{Sp}_{(e)} \left[e^{-\beta(H_e + H_{e-i} - \mu_e N_e)} \right] \right\}. \quad (4.4)$$

При суммировании по электронным состояниям, полагая эффективное ион-электронное взаимодействие слабым, можно воспользоваться термодинамической теорией возмущений (см., например, [148]). В итоге получим [147, 149]

$$\begin{aligned} & -\beta^{-1} \ln \text{Sp}_{(e)} \left\{ \exp \left[-\beta(H_e + H_{e-i} - \mu_e N_e) \right] \right\} = \\ & = F_e + F_1 + \sum_{n=2}^{\infty} F_n. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Здесь F_e — термодинамический потенциал взаимодействующего электронного газа, находящегося в компенсирующем однородном распределении положительного заряда, F_1 и F_n ($n \geq 2$) описывают изменение термодинамического потенциала электронного газа за счет электрон-ионного взаимодействия,

$$F_1 = \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle n_{\mathbf{k}}, \quad (4.6)$$

$$n_{\mathbf{k}} = \left[1 + \exp \left(\beta \left(\frac{1}{2} k^2 - \mu_e \right) \right) \right]^{-1}, \quad (4.7)$$

где $n_{\mathbf{k}}$ — вероятность заполнения \mathbf{k} -го состояния. Вычисление F_e при

конечной температуре проведено в работах [43, 113]. Расчет F_n ($n \geq 2$) даже в приближении локального МП представляет собой сложную задачу. В результате частичного суммирования определенного класса диаграмм (см. [118]) F_n ($n \geq 2$) можно записать в таком виде [147, 118]:

$$F_2 = \Omega \sum_{q \neq 0} \frac{\pi(q)}{\varepsilon^*(q)} |W^0(q)|^2, \quad (4.8)$$

$$F_n = \Omega \sum_{q_1, \dots, q_n} \Gamma^{(n)}(q_1, \dots, q_n) \frac{W^0(q_1)}{\varepsilon^*(q_1)} \dots \frac{W^0(q_n)}{\varepsilon^*(q_n)} \Delta(q_1 + \dots + q_n), \quad n \geq 3, \quad (4.9)$$

$$\Delta(q) = \begin{cases} 0 & \text{для } q \neq 0, \\ 1 & \text{для } q = 0. \end{cases}$$

Поляризационный оператор $\pi(q)$ в (4.8) связан с выражением для статической диэлектрической функции $\varepsilon^*(q)$ соотношением

$$\varepsilon^*(q) = 1 + \frac{4\pi}{q^2} \pi(q). \quad (4.10)$$

В приближении локального МП

$$W(q) = \langle k | W | k + q \rangle = \frac{1}{N} \sum_R e^{iqR} \mathcal{W}(q). \quad (4.11)$$

Многополюсники $\Gamma^{(n)}(q_1, \dots, q_n)$ в приближении (4.11) зависят только от электрон-электронного взаимодействия [118]. Авторы [118] обратили внимание на важность согласования степени точности вычисления F_e и $\Gamma^{(n)}(q_1, \dots, q_n)$. Расчет $\Gamma^{(n)}(q_1, \dots)$ даже в простейшем случае $n=3,4$ может быть выполнен лишь приближенно [118].

Если вычислять корреляционные эффекты в подсистеме электронов проводимости в приближении хаотических фаз с поправкой на локальное поле, то (см. [84])

$$\pi(q) = \frac{\pi_0(q)}{1 + \Phi_{GV}(q)\pi_0(q)}. \quad (4.12a)$$

Здесь функция локального поля Φ_{GV} задана выражениями (3.66), а $\pi_0(q)$ [147] имеет вид

$$\begin{aligned} \pi_0(q) &= \frac{1}{\pi^2 q} \int_0^\infty k \ln \left| \frac{q+2k}{q-2k} \right| n_k dk \simeq \\ &\simeq \frac{k_F}{2\pi^2} \left[1 + \frac{1-\eta^2}{2\eta} \ln \left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right| \right], \quad \eta = \frac{q}{2k_F}, \end{aligned} \quad (4.12b)$$

$$k_F \simeq \left(\frac{3\pi^2 z^*}{\Omega_0} \right)^{1/3} \left[1 - \frac{\pi^2}{24} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right], \quad (4.13)$$

где T_F — температура, отвечающая энергии Ферми. Для реальных металлов $T_F \sim 10^4 \div 10^5 \text{K}$, так что при вычислении экранирующих свойств электронного газа (функции $\epsilon^*(q)$, k_F и т. д.) можно пользоваться результатами теории, полученными при $T=0$. Другими словами, подсистема электронов проводимости является сильно вырожденной. Из (4.12) и (П.26) следует, что (ср. с (4.10))

$$\epsilon_H(q) = 1 + \frac{4\pi}{q^2} \pi_0(q).$$

В работах [149, 150] предпринята попытка вычислить из первых принципов статистическую сумму сплавов замещения. Опишем постановку задачи на примере бинарного сплава. По N узлам решетки распределены N_a ионов сорта a и N_b — сорта B ($N_a + N_b = N$). Ионные остовы состоят из ядра заряда A_i и $A_i - z_i$ локализованных в окрестности ядра электронов, z_i — валентность иона i -го сорта ($i = a, b$). Валентность z_i иона в сплаве может, в принципе, отличаться от z_i в чистом металле (см. гл. 1, § 7). Такая ситуация вполне вероятна в сплавах поливалентных металлов [151].

Число электронов проводимости в сплаве — $N_e = \sum_i N_i z_i$. Положения ионов в сплаве задаются с помощью переменной, принимающей на каждом узле два значения:

$$\sigma_R = \begin{cases} +1, & \text{если узел } R \text{ занят ионом сорта } a, \\ -1, & \text{если в узле } R \text{ находится ион сорта } b. \end{cases} \quad (4.14)$$

Псевдоспиновое представление (4.14) для чисел заполнения узлов решетки удобно, если рассматривать бинарные сплавы, близкие по составу к эквипотному. Слабо разбавленные бинарные растворы целесообразней исследовать, пользуясь числами c_R^a и $(1 - c_R^a)$, где $c_R^a = 1$ или 0 в зависимости от того, занят узел R атомом сорта « a » или сорта « b ». ³³ Естественно, что конечный результат расчета статистической суммы не должен зависеть от способа представления чисел заполнения, если можно решить ту или иную задачу о сплавах точно. В приближенных расчетах скорость достижения одного и того же результата сильно зависит от выбора базисной системы. Из дальнейшего изложения смысл этого замечания станет более понятным.

Из (4.14) легко видеть, что

$$N_a = \sum_R \frac{1 + \sigma_R}{2}; \quad N_b = \sum_R \frac{1 - \sigma_R}{2}. \quad (4.15)$$

Считаем ионы неколеблущимися: приближение жесткой решетки. Гамильтониан сплава

$$H = H_e + V_{i-e} + H_{\text{lat}} \quad (4.16)$$

³³ В качестве компонента сорта « a » следует выбрать примесь: $c_a = N_a/N \ll 1$.

включает гамильтониан подсистемы электронов проводимости H_e , потенциал их взаимодействия с ионными остовами V_{i-e} и гамильтониан решетки H_{lat} . Мы не приводим здесь весьма громоздкие формулы для всех слагаемых (4.16). Заинтересованный читатель может их найти в [150, 149].

Чтобы уяснить принцип использования переменных σ_R (4.14), приведем выражение для H_{lat} . В адиабатическом приближении H_{lat} можно записать в виде суммы двух слагаемых [149, 150]:

$$H_{lat} = \sum_R \left[H_a(\mathbf{R}) \frac{1+\sigma_R}{2} + H_b(\mathbf{R}) \frac{1-\sigma_R}{2} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} V_{i-i}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \sigma_R, \sigma_{R'}), \quad (4.17a)$$

где $H_i(\mathbf{R})$ — гамильтониан ионного остова i -го сорта, V_{i-i} — потенциал взаимодействия ионных остовов,

$$V_{i-i} = V_{aa}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \frac{1+\sigma_R}{2} \frac{1+\sigma_{R'}}{2} + 2V_{ab}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \frac{1+\sigma_R}{2} \frac{1-\sigma_{R'}}{2} + V_{bb}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \frac{1-\sigma_R}{2} \frac{1-\sigma_{R'}}{2}. \quad (4.17b)$$

Более детально обозначения в формулах (4.17) приведены в [149, 150].

Чтобы вычислить статистическую сумму сплава

$$\mathcal{Z} = \text{Sp}_{\{\sigma_R\}} \text{Sp}_{\{e\}} \exp[-\beta H], \quad (4.18)$$

необходимо просуммировать по всем электронным состояниям и взять след в (4.18) по собственным значениям всех σ_R . Сначала выполним усреднение по электронным состояниям. Для этого необходимо знать волновую функцию электронной подсистемы. В [149, 150] она представлена в виде детерминантов Слэтера, компонентами которых являются одноэлектронные волновые функции локализованных состояний ионных остовов и электронов проводимости.

Предположим, что волновые функции электронов ионных остовов в сплаве нам известны и равны хартри-фоковским функциям свободных атомов

$$\Psi_{n,l_j}^{cr}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = \Psi_{n,l_j}^{HF}(\mathbf{r}-\mathbf{R}), \quad j = a, b. \quad (4.19a)$$

Кроме того, считаем, что Ψ_{n,l_j}^{HF} , локализованные на разных узлах, не перекрываются (вернее, их перекрыванием можно пренебречь)

$$\int \Psi_{n,l_j}^{*HF}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \Psi_{n,l_j}^{HF}(\mathbf{r}-\mathbf{R}') d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}. \quad (4.19b)$$

В свете результатов гл. 3, § 1 и гл. 1, § 7 в случае сплавов приближение (4.19a) следует применять с большей осторожностью, чем в чистых металлах, даже если оба компонента сплава принадле-

жат к типичным простым металлам. Пример: система Li—Mg [151]. Волновые функции электронов проводимости сплава неизвестны. В качестве одноэлектронных функций, описывающих делокализованные состояния, используем функции *COPW*. Их структура в случае бинарного сплава подробно описана в гл. 1, § 7. В итоге, базис, на котором строятся детерминанты Слэтера, имеет вид

$$\{\alpha\} \oplus \{COPW\}. \quad (4.20)$$

Если в подпространство локализованных состояний $\{\alpha\}$ включить только волновые функции основного состояния ионных остовов, то это будет означать, что взаимодействие электронов проводимости с ионами металла описывается в приближении Хартри — Фока [149]. Чтобы учесть корреляции, следует расширить в (4.20) подсистему локализованных функций, включив в нее атомные функции виртуальных состояний, средние числа заполнения электронами которых равны нулю [152].

В [149] с помощью мультикомпонентного преобразования \mathcal{L} (см. [29], а также гл. 1, § 2)

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_b \oplus \mathcal{L}_e \quad \mathcal{L}_e = \bigoplus_{j=1}^{N_e} \mathcal{L}_j$$

выполнен переход от базиса (4.20) к подпространству плоских волн $\{k\}$, $k \notin \{k_\alpha\}$. $\mathcal{L}_b = 1$ — оператор тождественности, \mathcal{L}_e представляет собой прямую сумму одноэлектронных операторов \mathcal{L}_j (см. (1.56)),

$$\mathcal{L}_j \langle r_j | k \rangle = \langle r_j | COPW_k \rangle, \quad k \notin \{k_\alpha\}.$$

В итоге, в статистическом операторе $e^{-\beta H}$ вместо исходного гамильтониана (4.16) фигурирует эффективный гамильтониан [149]

$$H_{\text{eff}} = \mathcal{L}^{-1} H \mathcal{L}.$$

Фактически, переходом к подмножеству плоских волн $\{k\}$ осуществлено преобразование подобия, которое, как известно, не может менять собственных значений.³⁴

Операция $\text{Sp}_{(e)}$ выполнялась в [149, 150] поэтапно: сначала проводилось усреднение по локализованным состояниям, а затем по состояниям электронов проводимости (плоским волнам $k \notin \{k_\alpha\}$). Такая процедура может быть выполнена лишь приближенно. Для термодинамического потенциала электронов проводимости сплава получено выражение типа (4.5). Однако слагаемые $F_n (n \geq 2)$ определяются более сложными формулами. Например, суммируя все поляризационные диаграммы для F_2 , получаем [150, 118] (ср. с (4.8))

$$F_2 = \frac{1}{2} \sum_{q \neq 0} [F_2^{(1)}(q) + F_2^{(2)}(q)], \quad (4.21a)$$

³⁴ Это утверждение верно для конечного (пусть и очень большого) числа состояний [83]. Термодинамический предел $N \rightarrow \infty$, $\Omega \rightarrow \infty$, $\Omega_0 = \Omega/N = \text{const}$ требует более тонких исследований.

где

$$F_2^{(1)}(\mathbf{q}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}|\mathbf{k}+\mathbf{q}|^2} |W_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^0|^2,$$

$$F_2^{(2)}(\mathbf{q}) = -\frac{4\pi}{q^2 \varepsilon_H(\mathbf{q})} \left[\int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}|\mathbf{k}+\mathbf{q}|^2} W_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^0 \right]^2. \quad (4.216)$$

Матричные элементы псевдопотенциала сплава [150]

$$W_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^0 = \langle \mathbf{k} | \bar{\mathcal{W}}_a | \mathbf{k}+\mathbf{q} \rangle \frac{1}{N} \sum_R e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} \frac{1+\sigma_R}{2} +$$

$$+ \langle \mathbf{k} | \bar{\mathcal{W}}_b | \mathbf{k}+\mathbf{q} \rangle \frac{1}{N} \sum_R e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} \frac{1-\sigma_R}{2}, \quad (4.22)$$

где $\langle \mathbf{k} | \bar{\mathcal{W}}_i | \mathbf{k}+\mathbf{q} \rangle$ — формфактор среднего псевдопотенциала иона i -го сорта, явный вид $\bar{\mathcal{W}}_i$ приведен в [149, 150], см. также (1.152).

Согласно результатам гл. 1 § 7, о факторизации матричных элементов псевдопотенциала сплава запись (4.22) возможна, если в W сплава пренебречь обусловленными беспорядком флуктуациями собственных значений энергии локализованных электронов (гл. 1 § 7).

Из (4.21), (4.22) видно, что F_2 зависит от конфигурации расположения двух ионов сплава, F_3 — функция конфигураций троек ионов и т. д. Можно перейти в F_2 (4.21), F_3 ... к координатному представлению, подобно тому, как это сделано в гл. 3, § 5. Тогда, после суммирования по электронным состояниям, статистическая сумма сплава принимает вид [149, 33]

$$\mathcal{Z} = e^{-\beta N V_0} \text{Sp}_{\{\sigma_R\}} \exp \left\{ -\beta \frac{1}{n!} \times \right.$$

$$\left. \times \sum_{n=1}^N V_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) \sigma_{\mathbf{R}_1} \dots \sigma_{\mathbf{R}_n} \right\}, \quad (4.23)$$

где V_0 — та часть энергии сплава, которая не зависит от конфигурации расположения ионов двух сортов по узлам решетки (энергия базисной системы), $V_n(\mathbf{R}_1, \dots)$ ($n \geq 2$) описывают эффективные взаимодействия, соответственно, пар, троек и т. д. ионов сплава. Начиная с $n \geq 3$, $V_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n)$ — комбинации потенциалов косвенных (через электроны проводимости) многоионных взаимодействий (см. [150]). Установление явного вида для $V_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n)$, $n \geq 3$, — сложная задача, в особенности если вести расчеты с нелокальными псевдопотенциалами из первых принципов.

Ограничимся в (4.23) парными эффективными межоионными взаимодействиями:

$$\mathcal{Z} = e^{-\beta N V_0} \text{Sp}_{\{\sigma_R\}} \exp \left\{ -\beta \left[\sum_R V_1(\mathbf{R}) \sigma_R + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} V_2(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \sigma_R \sigma_{\mathbf{R}'} \right] \right\}. \quad (4.24)$$

Мы получили аналог модели Изинга во внешнем неоднородном поле. Явные аналитические выражения для V_0 , $V_1(\mathbf{R})$, $V_2(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$, найденные в приближении локального псевдопотенциала (4.11), приведены в приложении 3. Физический смысл $V_1(\mathbf{R})$, $V_2(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ следующий: $V_1(\mathbf{R})$ характеризует отличие ионных остовов компонентов сплава (см. (П.59)), $V_2(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ — потенциал упорядочения,

$$V_2(\mathbf{R}) = \tilde{V}_{aa}(\mathbf{R}) - 2\tilde{V}_{ab}(\mathbf{R}) + \tilde{V}_{bb}(\mathbf{R}), \quad (4.25)$$

показывающий, на сколько взаимодействие пар одноименных ионов отличается от взаимодействия разноименных ионов, $\tilde{V}_{ij}(\mathbf{R})$ в (4.25) — потенциал эффективного взаимодействия ионов i -го и j -го сортов, находящихся на расстоянии R , см. (П.60).

В работе [150] детально проанализирована структура статистической суммы сплава при учете трехчастичных межоионных взаимодействий (слагаемого $V_3(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_3)$ в (4.23)). Показано, что для ряда бинарных систем (интерметаллических соединений) их роль может оказаться важной. Кроме того, учет трехионных косвенных взаимодействий приводит к переопределению коэффициентов V_0 , V_1 , V_2 [150]. Эффект такого переопределения обсуждался в [150]. Более детально этот вопрос рассмотрен в [153, 154, или 9, 34, 145]. Уже на этом этапе видны преимущества расчета статистической суммы сплава из первых принципов в сравнении с модельным или феноменологическим подходом. Анализ тех упрощений, которые нужно сделать, чтобы прийти к известной модели, позволяет выяснить границы ее применимости. Например, модель Изинга, как следует из вывода (4.24), может адекватно описать сплавы простых металлов, в которых:

многочастичные эффективные взаимодействия малы и ими можно пренебречь;

нелокальные свойства псевдопотенциалов компонентов сплава выражены слабо, что позволяет разделить ионные и электронные «координаты» и вычислить в (4.18) след сначала по электронным состояниям.

Прежде чем перейти к следующему этапу расчета статистической суммы сплава, операции $\text{Sp}_{\{\sigma_R\}}$, обратим внимание читателей на работы [43, 113, 152], где, по нашему мнению, развит наиболее последовательный способ усреднения статистического оператора $\exp[-\beta H]$ многоэлектронной системы, находящейся в поле ядер. Этот

способ основан на выделении некоторой простой базисной системы, через известные корреляционные функции которой выражаются статистическая сумма и корреляционные функции исследуемого объекта. В [152] изучалась следующая модель. В объеме Ω имеется N ядер заряда A и $N_e = AN$ электронов, которые могут находиться в локализованных на ядрах и делокализованных состояниях. Одночастичные волновые функции этих состояний не конкретизируются. Вычисление следа статистического оператора электрон-ядерной модели металла выполняется в два этапа в рамках большого канонического ансамбля. Для усреднения по состояниям локализованных электронов в качестве базисной используется система с квадратичным в представлении вторичного квантования гамильтонианом [152]:

$$\tilde{H}_0 = \sum_{i=n,l,m} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{s=\uparrow,\downarrow} E_{i\mathbf{R}} a_{i\mathbf{R}s}^+ a_{i\mathbf{R}s},$$

где $E_{i\mathbf{R}}$ — неизвестные параметры, процедура определения которых изложена в [152], $a_{i\mathbf{R}s}^+$, $a_{i\mathbf{R}s}$ — ферми-операторы рождения и уничтожения электронов в локализованных состояниях $\Psi_i(\mathbf{r}-\mathbf{R})$, s — спин. В результате усреднения по состояниям дискретного спектра (детали см. в [113]) получается эффективный гамильтониан, который можно трактовать как гамильтониан системы: коллективизированные электроны плюс ионы

$$H_{\text{eff}} = V_{i-i} + \tilde{H}_0 + \tilde{V}_{ee} + \tilde{V}_{e-i}. \quad (4.26)$$

Здесь V_{i-i} — многочастичные межйонные потенциалы, сформированные взаимодействием ядер и локализованных электронов. \tilde{H}_0 и \tilde{V}_{ee} — операторы кинетической энергии и прямого кулоновского взаимодействия электронов проводимости, оператор \tilde{V}_{i-e} представляет собой сумму слагаемых, описывающих многочастичные нелокальные электрон-ионные взаимодействия [152]. Из них наиболее существенными являются взаимодействия: электрон — ион, электрон — ион — электрон, ион — электрон — ион и электрон — ион — ион — электрон [152, 113]. Формулы для многочастичных потенциалов приведены в [152].

При усреднении статистического оператора $\exp[-\beta H_{\text{eff}}]$ по состояниям коллективизированных электронов за базисную систему можно выбрать взаимодействующий электронный газ в однородном нейтрализующем фоне, описываемый гамильтонианом

$$H_e = \tilde{H}_0 + \tilde{V}_{ee}. \quad (4.27)$$

Статистическая сумма и корреляционные функции такой базисной системы приближенно известны³⁵ [43]. Рассматривая электрон-ион-

³⁵ В [43] развит оригинальный базисный подход для исследования взаимодействующего электронного газа в однородном положительном фоне (см. (4.27)). Базисной системой служил идеальный электронный газ, корреляционные функции которого, включая и высшие (тройные, четвертные), можно вычислить точно [43].

ное взаимодействие как возмущение базисной системы (4.27), в [113] получено выражение для термодинамического потенциала коллективизированных электронов в поле фиксированных ионов. Оно имеет структуру формулы (4.5).

Представляет интерес проделать ту же схему вычислений в случае бинарного сплава, что мы и предлагаем читателю в качестве сложной, но очень содержательной задачи.

§ 2. Метод коллективных переменных. Якобиан перехода к множеству коллективных переменных

Приступим ко второму этапу вычисления статистической суммы сплава: операции $\text{Sp}_{\{\sigma_R\}}$ в (4.24).

В реальных сплавах потенциалы упорядочения $V_2(\mathbf{R})$ (4.25) медленно убывают с расстоянием [33, 61], см. также рис. 12—17, так что в отличие от модельных задач в (4.24) при суммировании по \mathbf{R} нельзя пользоваться приближением ближайших соседей. Поэтому расчет статистической суммы \mathcal{Z} (4.24) реального сплава в пространстве прямой решетки в трехмерном случае представляет собой сложную задачу.

Рассмотрим бинарные сплавы замещения кубической симметрии. В этом случае $V_1(\mathbf{R}) = \text{const}$ [150]. Чтобы не быть связанным условием, что числа частиц определенного сорта N_i фиксированы, причем $N_a + N_b = N$, перейдем к \mathcal{Z} «большого» канонического ансамбля

$$\mathcal{Z} = e^{-\beta N V_0} \text{Sp}_{\{\sigma_R\}} \exp \left\{ -\beta \left[V_1 \sum_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} V_2(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \sigma_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}'} - \sum_{i=a,b} \mu_i N_i \right] \right\}, \quad (4.28)$$

μ_i — химический потенциал i -го компонента сплава. При заданном составе сплава уравнения

$$N_i = \beta^{-1} \frac{\partial}{\partial \mu_i} \ln \mathcal{Z}, \quad i = a, b, \quad (4.29)$$

определяют μ_i . В (4.28) операция $\text{Sp}_{\{\sigma_R\}}$ выполняется на каждом узле \mathbf{R} независимо.

Расчет (4.28) будем вести в пространстве таких переменных, в котором появление при фазовом переходе в исследуемой системе порядка происходит «наиболее естественным образом» [155]. Объясним этот тезис более подробно.

В бинарном сплаве замещения положения атомов можно задать с помощью набора N переменных $\sigma_{\mathbf{R}}$ (4.14). Описание в этих переменных дальнего порядка связано с необходимостью введения в задачу феноменологических предпосылок, например разбиения исходной решетки сплава на подрешетки и т. д. [143]. Как показано в [156], более естественно перейти к множеству N переменных $\{\hat{\rho}_{\mathbf{R}}\}$, являющихся фурье-компонентами оператора $\hat{\sigma}_{\mathbf{R}}$, собственные значения которого — (4.14):

$$\hat{\rho}_k \rho_k \sqrt{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R \hat{\sigma}_R e^{i\mathbf{k}R}, \quad (4.30)$$

где $\hat{\rho}_k \rho_k \sqrt{N}$ характеризуют моды концентрационных волн [156], точнее $\hat{\rho}_k / \sqrt{N}$ — \mathbf{k} -я фурье-компонента оператора разности концентраций атомов двух сортов.

Выполним под знаком шпура в экспоненте выражения (4.28) фурье-преобразование

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} = e^{-\beta N V_0} \text{Sp}_{\{\sigma_R\}} \exp \left\{ -\beta \left[\sqrt{N} V_1 \hat{\rho}_0 + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} \sum_k V_2(\mathbf{k}) \hat{\rho}_k \hat{\rho}_{-k} - \sum_{i=a}^b \mu_i N_i \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.31)$$

Волновой вектор \mathbf{k} в (4.31) принимает все значения в первой зоне Бриллюэна, $V_2(\mathbf{k})$ — фурье-образ потенциала упорядочения. Из (4.31) видно, что в переменных $\hat{\rho}_k$ гамильтониан задачи диагонален, взаимодействие любого атома с другими атомами учитывается во всех координационных сферах. Дальше показано, что появление порядка в сплаве при температуре T_c фазового перехода связано только с теми $\hat{\rho}_{\mathbf{k}^*}$, которые отвечают абсолютному минимуму фурье-образа потенциала упорядочения $V_2(\mathbf{k})$ [156]. Средние значения $\langle \hat{\rho}_{\mathbf{k}^*} \rangle$ характеризуют параметр дальнего порядка [156]. Таким образом, множество переменных $\{\hat{\rho}_k\}$ (4.30) является «более удобным», чем множество $\{\sigma_R\}$.

Чтобы вычислить \mathcal{Z} (4.31), воспользуемся методом коллективных переменных (КП) [157, 158].

В методе КП имеем следующее интегральное представление для статистической суммы [158]

$$\mathcal{Z} = e^{-\beta N V_0^{(h)}} \int \dots \int \exp \left\{ -\beta \left[\sqrt{N} V_1(\mu) \rho_0 + \frac{1}{2} \sum_k V_2(\mathbf{k}) \rho_k \rho_{-k} \right] \right\} J(\rho) (d\rho)^N. \quad (4.32)$$

Здесь

$$V_0(\mu) = V_0 - \frac{1}{2}(\mu_a + \mu_b), \quad V_1(\mu) = V_1 - \frac{1}{2}(\mu_a - \mu_b), \quad (4.33)$$

$$J(\rho) = \text{Sp}_{\{\sigma_R\}} J(\rho, \sigma_R), \quad (d\rho)^N = \prod_{\mathbf{k} \in BZ} d\rho_{\mathbf{k}}, \quad (4.34a)$$

$$J(\rho, \sigma_R) = \prod_{\mathbf{k} \in BZ} \delta \left(\rho_{\mathbf{k}} - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R \hat{\sigma}_R e^{i\mathbf{k}R} \right), \quad (4.34b)$$

$J(\rho)$ (4.34) — якобиан перехода от множества узельных переменных σ_R к множеству КП $\rho_{\mathbf{k}}$. С помощью якобиана перехода $J(\rho)$ (4.34a) мы перешли от суммирования в (4.31) по всевозможным наборам значений $\{\sigma_R\}$, каждый из которых отвечает определенной конфигу-

рации расположения N_i атомов i -го сорта по N узлам решетки, к интегрированию в (4.32) по КП (к N -кратному интегралу), т. е. от комбинаторной задачи к интегральному представлению для \mathcal{A} .

Как видно из (4.34б), структура якобиана перехода такова, что вклад в статистическую сумму дадут только те значения КП ρ_k , которые в точности равны соответствующему значению фурье-компоненты оператора $\hat{\sigma}_R$ (4.30). Выражения для $V_0(\mu)$, $V_1(\mu)$ (4.33) получены с учетом (4.15). Для расчета (4.32) необходимо знать якобиан перехода к КП (4.34) в явном виде.

Расчет якобиана перехода к КП (4.34), в силу псевдоспинового представления (4.14) для операторов заполнения узлов решетки бинарного сплава, ничем не отличается от аналогичной задачи для модели Изинга, детально описанной в [158]. Поэтому ограничимся лишь изложением схемы вычислений.

Используя интегральное представление для δ -функций в (4.34б) и определение $\hat{\rho}_k$ (4.30), $J(\rho)$ (4.34а) можно записать в виде:

$$\begin{aligned} J(\rho) &= \text{Sp}_{\{\sigma_R\}} \int \dots \int \exp \left[2\pi i \sum_k \omega_k (\rho_k - \hat{\rho}_k) \right] (d\omega)^N = \\ &= \int \dots \int \exp \left[2\pi i \sum_k \omega_k \rho_k \right] \text{Sp}_{\{\sigma_R\}} \exp \left[-2\pi i \sum_k \omega_k \hat{\rho}_k \right] (d\omega)^N = \\ &= \int \dots \int \exp \left[2\pi i \sum_k \omega_k \rho_k \right] \prod_R 2 \text{ch} \left[2\pi i \sum_k (ikR) \omega_k \right] (d\omega)^N, \\ (d\omega)^N &\equiv \prod_{k \in BZ} d\omega_k. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Выполним в (4.35) замену переменных, вводя новые переменные ρ_R и ω_R , связанные с ρ_k , ω_k соотношениями [158]

$$\begin{aligned} \rho_R &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k \in BZ} \rho_k e^{-ikR}, \\ \omega_R &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k \in BZ} \omega_k e^{ikR}. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Такая замена позволяет разделить переменные в (4.35) и записать якобиан перехода к КП в виде произведения однократных интегралов

$$J(\rho) = 2^N \prod_R \int d\omega_R \exp (2\pi i \omega_R \rho_R) \text{ch} (2\pi i \omega_R). \quad (4.37)$$

Воспользуемся для $\text{ch} (2\pi i \omega_R)$ кумулянтным представлением [158]:

$$\text{ch} (2\pi i \omega_R + h') = \exp \left[\sum_{n \geq 0} \mathcal{D}_n(\omega_R) \right], \quad (4.38)$$

где

$$\mathcal{D}_n(\omega_R) = (2\pi i)^n \frac{1}{n!} \mathfrak{M}_n(h') \omega_R^n,$$

$$\mathcal{D}_0 = \mathfrak{M}_0(h') = \ln \operatorname{ch} h',$$

$$\mathfrak{M}_1 = \frac{\partial \mathfrak{M}_0}{\partial h'} = \operatorname{th} h', \quad \mathfrak{M}_2 = \frac{\partial^2 \mathfrak{M}_0}{\partial h'^2}, \quad (4.39)$$

$$\mathfrak{M}_3 = -2\mathfrak{M}_1 \mathfrak{M}_2, \quad \mathfrak{M}_4 = -2\mathfrak{M}_2^2 + 4\mathfrak{M}_1^2 \mathfrak{M}_2 \dots$$

Положив $h' = 0$, получим

$$\mathfrak{M}_1 = \mathfrak{M}_3 = \dots = \mathfrak{M}_{2n+1} = 0,$$

$$\mathfrak{M}_2 = 1, \quad \mathfrak{M}_4 = -2, \quad \mathfrak{M}_6 = 16, \dots \quad (4.40)$$

Подставим (4.38) в (4.37) и учтем (4.39), (4.40). Тогда

$$J(\rho) = 2^N \prod_R J_R(\rho_R), \quad (4.41a)$$

$$J_R(\rho_R) = \int d\omega_R \exp \left[i2\pi \omega_R \rho_R + \sum_{n \geq 0} \mathcal{D}_n(\omega_R) \right], \quad (4.41б)$$

$$\sum_{n \geq 0} \mathcal{D}_n(\omega_R) = -\frac{(2\pi)^2}{2} \omega_R^2 - \frac{(2\pi)^4}{4!} 2\omega_R^4 - \frac{(2\pi)^6}{6!} 16\omega_R^6 - \dots \quad (4.41в)$$

В силу (4.41в) интеграл (4.41б) существует. Он может быть вычислен аналитически, если ограничиться в сумме $\sum_n \mathcal{D}_n$ слагаемым $n = 4$

[158]. Удержание в сумме $\sum_n \mathcal{D}_n$ большего числа слагаемых требует применения ЭВМ при вычислении (4.41б). Результат интегрирования (4.41б) может быть представлен в следующем виде [158]:

$$J_R(\rho_R) = C_0 \exp \left[- \sum_{n \geq 1} \frac{a_{2n}}{(2n)!} \rho_R^{2n} \right], \quad (4.42)$$

где

$$C_0 = \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) d\omega,$$

$$f(\omega) = \exp \left[\sum_{n \geq 1} \mathcal{D}_n(\omega) \right]. \quad (4.43)$$

Выражения для коэффициентов a_{2n} в (4.42) нетрудно установить, исходя из (4.41б), (4.42), (4.39) и (4.43) [158]. Например,

$$a_2 = - \left. \frac{\partial^2 \ln J_R(\rho_R)}{\partial \rho_R^2} \right|_{\rho_R=0} = -2C_0^{-1} \frac{\partial C_0}{\partial \mathfrak{M}_2}, \quad (4.44)$$

Таблица 16. Зависимость коэффициентов якобиана перехода к КП $J(\rho)$ от выбора приближения для функции $f_n(\omega)$

a_n	$f_2(\omega)$	$f_4(\omega)$	$f_6(\omega)$	$f_8(\omega)$	$f_{10}(\omega)$
a_2	1,0000	0,6449	0,5586	0,5234	0,5055
a_4	0,0000	0,1826	0,1845	0,1819	0,1800
a_6	0,0000	0,3514	0,3629	0,3588	0,3552
a_8	0,0000	1,5766	1,6485	1,6270	1,6075
a_{10}	0,0000	12,4652	13,1794	12,9741	12,7856

$$a_4 = - \left. \frac{\partial^4 \ln J_R(\rho_R)}{\partial \rho_R^4} \right|_{\rho_R=0} = 3a_2^2 - C_0^{-1} \frac{\partial^2 C_0}{\partial \mathfrak{M}_2^2}. \quad (4.45)$$

В [158] приведена общая формула для a_{2n} . Численные значения коэффициентов якобиана перехода a_{2n} зависят от степени приближения функции $f(\omega)$ (4.43). Табл. 16, заимствованная из [158], подтверждает сказанное. Символ $f_{2n}(\omega)$ означает

$$f_{2n}(\omega) = \exp \left[- \frac{(2\pi)^2}{2!} \mathfrak{M}_2 \omega^2 - \dots - \frac{(2\pi)^n}{(2n)!} \mathfrak{M}_{2n} \omega^{2n} \right]. \quad (4.46)$$

Из табл. 16 видно, что только гауссову приближению для $f_{2n}(\omega)$ отвечает гауссова форма для $J(\rho)$. В более высоких приближениях для $f_{2n}(\omega)$ якобиан перехода $J(\rho)$ содержит бесконечный ряд по степеням ρ_R . Для $n \geq 3$ значения a_{2n} довольно слабо зависят от выбора приближения для $f_{2n}(\omega)$ (см. табл. 16).

Якобиан перехода к КП $J(\rho)$ (4.41a) с учетом (4.42) в переменных ρ_k (см. (4.36)) имеет вид [158]

$$J(\rho) = 2^N C_0^N \exp \left[- \sum_{n \geq 1} \frac{a_{2n}}{(2n)!} \left(\frac{1}{N} \right)^{n-1} \times \right. \\ \left. \times \sum_{k_1 \dots k_{2n}} \rho_{k_1} \dots \rho_{k_{2n}} \delta(k_1 + \dots + k_{2n}) \right]. \quad (4.47)$$

Формула (4.47) позволяет получить явное выражение для статистической суммы сплыва в методе КП:

$$\mathcal{A} = C e^{-\beta N V_0(\mu)} \int \dots \int \exp \left[-\beta \sqrt{N} V_1(\mu) \rho_0 - \frac{1}{2} \sum_k d(\mathbf{k}) \rho_k \rho_k - \right. \\ \left. - \frac{1}{4!} \frac{a_4}{N} \sum_{k_1 \dots k_4} \rho_{k_1} \dots \rho_{k_4} \delta(k_1 + \dots + k_4) - \dots \right] (d\rho)^N, \quad (4.48)$$

где

$$C = 2^N C_0^N, \quad d(\mathbf{k}) = a_2 + \beta V_2(\mathbf{k}). \quad (4.49)$$

Можно получить и другие интегральные представления для статистической суммы сплава. В частности, используя тождество

$$\begin{aligned} & \exp \left[\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} -\beta V_2(\mathbf{k}) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right] = \\ & = \prod_{\mathbf{k}} \cdot [-\pi \beta V_2(\mathbf{k})]^{-1/2} (\sqrt{2})^{-1} \times \\ & \times \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} [-\beta V_2(\mathbf{k})]^{-1} \varphi_{\mathbf{k}} \varphi_{-\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \right] (d\varphi)^N, \\ & \cdot (d\varphi)^N \equiv \prod_{\mathbf{k} \in \mathbb{BZ}} d\varphi_{\mathbf{k}}, \end{aligned}$$

а также (4.35) и (4.38), после интегрирования по $\rho_{\mathbf{k}}$ и $\omega_{\mathbf{k}}$ получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= 2^N (\sqrt{2})^{-1} \prod_{\mathbf{k}} [2\pi i \sqrt{-\pi \beta V_2(\mathbf{k})}]^{-1} e^{-\beta N V_0} \times \\ & \times \int \dots \int \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} [-\beta V_2(\mathbf{k})]^{-1} \varphi_{\mathbf{k}} \varphi_{-\mathbf{k}} + \sum_{n \geq 1} \mathcal{D}'_n(\varphi) \right] (d\varphi)^N, \\ \mathcal{D}'_n(\varphi) &= \frac{\mathfrak{M}_n}{n!} \sum_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_n} \varphi_{\mathbf{k}_1} \dots \varphi_{\mathbf{k}_n} \delta(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n), \end{aligned} \quad (4.50)$$

\mathfrak{M}_n — кумулянты (4.39). Представление для \mathcal{Z} (4.50) использовалось в [159—161] при решении различных модельных задач, см. также монографию [162]. В [163] оно применялось для анализа термодинамических свойств n -компонентного сплава замещения.

В данной книге исходим из выражения (4.48). Учесть все члены ряда в подынтегральной функции (4.48) невозможно. Поэтому важно выбрать «правильную» плотность меры в функции распределения $J(\rho)$ (4.47): ограничиться в (4.47) таким коэффициентом a_{2n} , чтобы все моменты \mathcal{Z} (4.48) в окрестности температуры фазового перехода T_c были сходящимися. Такую плотность меры можно считать правильным базисным распределением. Его выбор в случае трехмерной модели Изинга подробно обсуждался в [164, 158]. Доказано, что статистическая сумма остается конечной величиной при $T \rightarrow T_c$, если в качестве базисной выбрать четверную плотность меры. При этом «схватываются» основные черты фазового перехода: правильные значения критических индексов и т. д. [158]. Интегральное представление (4.48) напоминает модель Изинга, так что все выводы относительно базисной плотности меры переносятся на случай бинарных сплавов [156]. Таким образом,

$$\mathcal{Z} = C e^{-\beta N V_0(\mu)} \int \dots \int \exp \left[-\beta \sqrt{N} V_1(\mu) \rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} d(\mathbf{k}) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \right]$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{a_4}{4! \cdot N} \sum_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_4} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4) \Big] \times \\
& \times \left\{ 1 + \sum_{m \geq 3} a_{2m} \sum_{\mathbf{k}_i} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_{2m}} \delta(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_{2m}) + \right. \\
& \left. + \frac{1}{2!} \left[\sum_{m \geq 3} a_{2m} \sum_{\mathbf{k}_i} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_{2m}} \delta(\mathbf{k}_i + \dots) \right]^2 + \dots \right\} (d\rho)^N. \quad (4.51)
\end{aligned}$$

В (4.51) \mathcal{Z} представлено в виде моментов от четверной плотности меры. Очень важно, что при этом все результаты, как показано в дальнейшем, можно получить в аналитическом виде.

§ 3. Приведение задачи о сплавах к исходным условиям модели Изинга. Расчет статистической суммы методом коллективных переменных

В [158] решена задача для трехмерной модели Изинга: найдены явные выражения для свободной энергии, энтропии, теплоемкости и восприимчивости как функций исходных параметров гамильтониана и температуры, получены правильные значения критических индексов. Эти результаты можно использовать для описания фазовых переходов второго рода в бинарных сплавах замещения. Однако задача бинарного сплава имеет свою специфику. Необходимо выполнить ряд предварительных выкладок, прежде чем получить исходные условия модели Изинга.

Статистическую сумму сплава (4.51) рассчитываем в приближении нулевого момента от четверной базисной плотности меры (см. 4.51)):

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z}^{(0)} &= C e^{-N\beta V_0(\mu)} \int \dots \int \exp \left[-\beta \sqrt{N} V_1(\mu) \rho_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} d(\mathbf{k}) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \right. \\
& \quad \left. - \frac{a_4}{4! \cdot N} \sum_{\mathbf{k}_i} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4) \right] (d\rho)^N \equiv \\
& \equiv C \exp(-N\beta V_0(\mu)) \int \dots \int \exp[E_s(\rho)] (d\rho)^N, \quad (4.52)
\end{aligned}$$

$$a_2 = 0,6449; \quad a_4 = 0,1826. \quad (4.53)$$

Исследования \mathcal{Z} с более высокими базисными функциями распределения (шестерными) проводили в [165, 166] для модели Изинга.

Остановимся на особенностях задачи о сплавах. Существенное различие в гамильтонианах сплава и «классической» модели Изинга связано с поведением фурье-образа потенциала упорядочения $V_s(\mathbf{k})$, определяющего зависимость коэффициента $d(\mathbf{k})$ от \mathbf{k} . Типичной

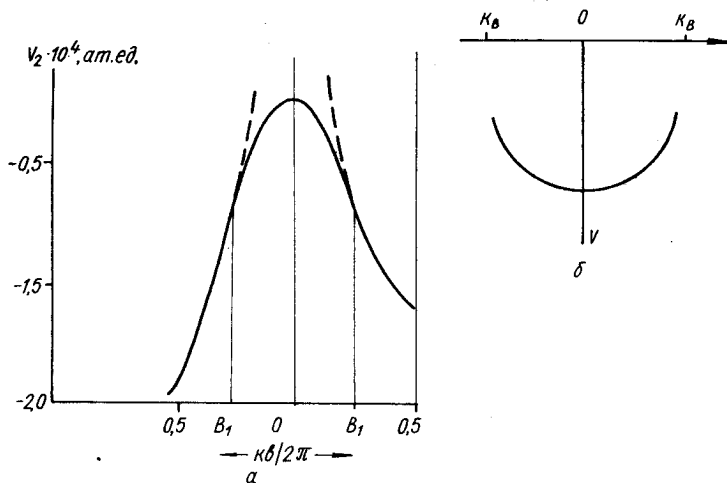


Рис. 18. Поведение фурье-образа потенциала упорядочения $V_2(\mathbf{k})$ в симметричных направлениях зоны Бриллюэна:
 a — в системе К — Rb; b — в модели Изинга, B_1 — точки, ограничивающие область, в которой для $V_2(\mathbf{k})$ справедлива параболическая аппроксимация.

является ситуация, когда абсолютный минимум $V_2(\mathbf{k})$ расположен на границе зоны Бриллюэна (ЗБ) [33]. (Упорядочение в экваторном сплаве соответствует антиферромагнитному случаю в модели Изинга.) На рис. 18, a приведена зависимость $V_2(\mathbf{k})$ в симметричных направлениях ЗБ для системы К — Rb, вычисленной по формуле (П.60) с МП [54]. Такое поведение фурье-образа потенциала упорядочения, когда $V_2(\mathbf{k}) < 0$ во всей ЗБ, характерно для сплавов, компоненты которых имеют одинаковую валентность [167]. Поскольку коэффициенты якобиана перехода к КП a_2, a_4 — константы (см. (4.53)), то $d(\mathbf{k})$ (4.49) — такая же функция волнового вектора \mathbf{k} , как $V_2(\mathbf{k})$. Обозначим совокупность точек \mathbf{k} , где $d(\mathbf{k})$ ($V_2(\mathbf{k})$) имеет минимум, символом $\{\mathbf{k}^*\}$ и назовем звездой вектора \mathbf{k}^* [144]. Из рис. 18, a видно, что в сплавах $V_2(\mathbf{k})$ зависит от направления.

Потенциал $V(\mathbf{k})$ в модели Изинга — сферически симметричный, а точка его минимума находится в центре ЗБ, $\mathbf{k}^* = 0$ (см. рис. 18, b).

Второй особенностью задачи о сплавах является зависимость подынтегральной функции (4.52) от химических потенциалов компонентов μ_i через $V_i(\mu)$ (4.33). Уравнения (4.29), определяющие μ_i , с учетом (4.52), (4.33) можно переписать в таком виде [168]:

$$N_a = \frac{N}{2} + \frac{\sqrt{N} \langle \rho_0 \rangle}{2}, \quad N_b = \frac{N}{2} - \frac{\sqrt{N} \langle \rho_0 \rangle}{2}, \quad (4.54)$$

где

$$\langle \rho_0 \rangle = \frac{\int \dots \int \rho_0 \exp[E_4(\rho)] (d\rho)^N}{\mathcal{Z}}$$

Из (4.54) следует, что

$$\langle \rho_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}}(N_a - N_b). \quad (4.55)$$

Это общий результат. Согласно (4.55) координата экстремума ρ_0^0 подынтегральной функции $E_4(\rho)$ в (4.52) по КП ρ_0 определяется составом сплава: $\rho_0^0 = \langle \rho_0 \rangle$ [156].

Выделим из статистической суммы $\bar{\mathcal{X}}$ (4.52) часть, связанную с макроскопической величиной $\langle \rho_0 \rangle$ (4.55). Для этого сместим точку отсчета по переменной

$$\rho_0 = \langle \rho_0 \rangle + \rho'_0. \quad (4.56)$$

Согласно (4.56) имеем

$$\langle \rho'_0 \rangle = 0. \quad (4.57)$$

Статистическая сумма сплава (4.52) с учетом (4.55), (4.56) переписывается следующим образом [168]:

$$\bar{\mathcal{X}} = \bar{\mathcal{X}} \int \dots \int \exp [E'_4(\rho)] d\rho'_0 \prod_{k \neq 0} d\rho_k,$$

$$\bar{\mathcal{X}} = C \exp [-\beta V_0(\mu)N + E_4(c_{ab})],$$

$$E_4(c_{ab}) = N \left[-\beta V_1(\mu)c_{ab} - \frac{1}{2}d(0)c_{ab}^2 - \frac{a_4}{4!}c_{ab}^4 \right], \quad (4.58)$$

$$c_{ab} = c_a - c_b, \quad c_i = \frac{N_i}{N} \quad i = a, b,$$

$\bar{\mathcal{X}}$ представляет собой статистическую сумму «средней решетки». Новый «гамильтониан» $E'_4(\rho)$, зависящий от ρ'_0 , ρ_k , содержит, в отличие от $E_4(\rho)$ (4.52), и нечетные степени КП ρ_k :

$$E'_4(\rho) = -h\rho'_0 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} d'(\mathbf{k}) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{a_3}{\sqrt{N} \dots 3!} \sum_{k_i} \rho_{k_1} \rho_{k_2} \rho_{k_3} \delta(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_3) - \\ - \frac{a_4}{4!N} \sum_{k_i} \rho_{k_1} \dots \rho_{k_4} \delta(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4), \quad (4.59)$$

$$h = \beta V_1(\mu) + d(0)c_{ab} + \frac{a_4}{3!} c_{ab}^3,$$

$$d'(\mathbf{k}) = d(\mathbf{k}) + \frac{a_4}{2} c_{ab}^2, \quad a_3 = a_4 c_{ab}. \quad (4.60)$$

Как видно из (4.60), выделение макроскопической части в КП ρ_0 перенормировало коэффициент $d(\mathbf{k})$ при $\rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}$: к $d(\mathbf{k})$ прибавилась положительная величина $a_4 c_{ab}^2/2$, что увеличивает устойчивость гауссовых флуктуаций в $E'(\rho)$ (4.59). Статистическую сумму (4.58) можно проинтегрировать по фазовому пространству КП методом,

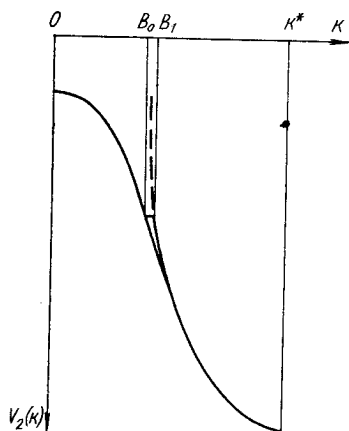


Рис. 19. Параболическая аппроксимация для фурье-образа потенциала упорядочения (жирная линия), исходный потенциал $V_2(k)$ приведен тонкой линией, штриховая линия — продолжение параболы.

описанным в [158]. Факторизация интегралов в (4.58) достигается делением ЗБ на слои и заменой в каждом слое функции $d'(k)$ средним значением $\langle d'(k) \rangle$. Если минимум $d'(k)$ находится на границе ЗБ, то интегрирование начинается с ρ_k , характеризуемых малыми значениями индекса k [168]. При этом структура подынтегральной функции остается неизменной [158, 168], меняются только (в результате интегрирования по КП в слое) значения коэффициентов задачи и число переменных: $d'(k) \rightarrow d^{(i)}(k)$; $a_3 \rightarrow a_3^{(i)}$; $a_4 \rightarrow a_4^{(i)}$, $N \rightarrow N^{(i)}$, где i — номер шага интегрирования. Коэффициенты $a^{(i+1)}, a_4^{(i+1)}, d^{(i)}, a_4^{(i)}$ связаны между собой рекуррентными уравнениями.

Намеченная программа особенно просто реализуется, если для потенциала $V_2(k)$ воспользоваться параболической аппроксимацией [158, 168]:

$$V_2(k) \simeq V_2(k^*) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_2(k)}{\partial k^2} \Big|_{k=k^*} (k - k^*)^2. \quad (4.61)$$

В общем имеется такой интервал $[0, B_1]$ значений k , в котором приближение (4.61) не является справедливым (см. рис. 18, 19). Аппроксимируем потенциал $V_2(k)$ следующим выражением (см. рис. 19):

$$\tilde{V}_2(k) = \begin{cases} V_2(k), & 0 \leq k < B_0, \\ V_2(B_0), & B_0 \leq k < B_1, \end{cases} \quad (4.62)$$

$$\tilde{V}_2(k) = V_2(k^*) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_2(k)}{\partial k^2} \Big|_{k=k^*} (k - k^*)^2, \quad B_1 \leq k \leq k^*.$$

Из (4.62) следует, что $\tilde{V}_2(k)$ равен истинному потенциалу в интервале $[0, B_0]$, постоянной величине в области $[B_0, B_1]$, а вблизи точек минимумов $\{k^*\}$ определяется формулой (4.61). В дальнейшем будет показано, что точка B_0 , а следовательно, и длина интервала $[B_0, B_1]$ не могут быть выбраны произвольно [168]. Подставим $\tilde{V}_2(k)$ (4.62) в $d'(k)$ (4.60).

Поскольку $a_2 > 0$, $a_4 > 0$, $\tilde{V}_2(k) < 0$, то знак коэффициента $d'(k)$ (4.60) зависит от температуры. Определим область высоких температур T_H условием

$$d'(k^*) = a_2 + \beta_H V_2(k^*) + \frac{a_4}{2} c_{ab}^2 = 0. \quad (4.63)$$

Ясно, что при $T > T_H$ вся кривая $d'(\mathbf{k})$, включая и совокупность точек абсолютного минимума $\{\mathbf{k}^*\}$, находится выше оси абсцисс, т. е. $d'(\mathbf{k}) > 0$ во всей ЗБ. Как показано в [156], для таких температур система уравнений Эйлера $\partial E'_4(\rho)/\partial \rho_{\mathbf{k}} = 0$, определяющая координаты экстремума подинтегральной функции $E'_4(\rho)$ в (4.58), имеет только тривиальные решения

$$\rho_{\mathbf{k}}^0 = 0, \quad \mathbf{k} \in BZ,$$

что соответствует случаю хаотического сплава [156]. Заметим, что уравнение для температуры T_H (4.63) совпадает с определением температуры фазового перехода порядок — беспорядок в приближении самосогласованного поля [167].

Определим область низких температур T_L условием, чтобы на интервале $[B_1, \mathbf{k}^*]$ среднее $d'(\mathbf{k})$ было равно нулю [168]. Для конкретности возьмем среднее арифметическое $d'(\mathbf{k})$. Тогда уравнение для T_L следующее:

$$\frac{1}{2} [d'(B_1) + d'(\mathbf{k}^*)] = a_2 + \frac{a_4}{2} c_{ab}^2 + \beta_L \frac{V_2(B_1) + V_2(\mathbf{k}^*)}{2} = 0. \quad (4.64)$$

Для всех $T < T_L$ среднее значение $d'(\mathbf{k})$ на интервале $[B_1, \mathbf{k}^*]$ меньше нуля, и в системе существует отличное от нуля значение параметра дальнего порядка³⁶ [158, 156]. Следовательно, температура фазового перехода порядок — беспорядок T_c находится в области

$$T_L \leq T_c \leq T_H,$$

где T_H и T_L заданы уравнениями (4.63), (4.64). В данной главе исследования ведутся именно в этой температурной области.

Чтобы привести задачу к модели Изинга, проинтегрируем в (4.58) по КП $\rho_{\mathbf{k}}$, с \mathbf{k} , находящимися в интервале $[0, B_1]$ с гауссовой плотностью меры. Это можно сделать, поскольку в области температур $T_L \leq T \leq T_H$ коэффициент $d'(\mathbf{k}) > 0$ и для всех $0 \leq \mathbf{k} \leq B_1$ гауссовы интегралы — сходящиеся. Статистическую сумму (4.58) перепишем следующим образом [168]:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} = \bar{\mathcal{Z}} \int \dots \int \exp [E_{\mathbf{k} > B_1}(\rho_{\mathbf{k}})] \{ \exp [-h\rho'_0 - \\ - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} < B_1} d'(\mathbf{k}) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}}] \} \times \\ \times \left[1 - \frac{a_3}{3! \sqrt{N}} \left(\rho_0^3 + 3\rho'_0 \sum_{\mathbf{k} < B_1} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} + 3\rho'_0 \sum_{\mathbf{k} > B_1} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right) - \right. \end{aligned}$$

³⁶ В случае сплавов при $T < T_L$ система уравнений Эйлера $\partial E'_4/\partial \rho_{\mathbf{k}} = 0$ имеет нетривиальные решения при $\mathbf{k} = \mathbf{k}^*$: $\rho_{\mathbf{k}}^0 = \gamma \exp(i\Psi_i)$, где γ — параметр дальнего порядка, Ψ_i — коэффициенты, характеризующие симметрию одночастичной функции распределения [156].

$$\begin{aligned}
& -\frac{a_4}{4!N} \left(\rho_0'^4 + 6\rho_0'^2 \sum_{k < B_1} \rho_k \rho_{-k} + 6\rho_0'^2 \sum_{k > B_1} \rho_k \rho_{-k} + \right. \\
& \quad \left. + 4\rho_0' \sum_{k_i < B_1} \rho_{k_1} \rho_{k_2} \rho_{k_3} \delta(k_1 + \dots) + \right. \\
& \quad \left. + 4\rho_0' \sum_{k_i > B_1} \rho_{k_1} \dots \rho_{k_3} \delta(k_1 + \dots + k_3) + \dots \right) \prod_{k \leq B_1} d\rho_k \prod_{k > B_1} d\rho_k. \quad (4.65)
\end{aligned}$$

Здесь символы $\sum_{k \leq B_1}$ означают суммирование по всем точкам ЗБ, модуль векторов \mathbf{k} которых находится соответственно в интервале $[0, B_1]$ или вне его, совокупность векторов $\{B_1\}$ ограничивает ту часть ЗБ, в которой для фурье-образа потенциала упорядочения $V_2(\mathbf{k})$ справедлива параболическая аппроксимация (4.61). Выражение для $E_{k > B_1}(\rho_k)$ можно получить из формулы (4.59), если опустить линейный по ρ_0' член и суммировать по \mathbf{k} , лежащим вне интервала $[0, B_1]$. Проинтегрируем в (4.65) по ρ_0' и ρ_k , $0 \leq k < B_1$. Первый член в фигурных скобках даст следующий результат:

$$\mathcal{X}_G = \int e^{-h\rho_0' - \frac{1}{2} \sum_{k < B_1} d'(\mathbf{k}) \rho_k \rho_{-k}} \prod_{k < B_1} d\rho_k = e^{-\frac{1}{2} \frac{h^2}{d'(0)}} \prod_{k < B_1} \sqrt{\frac{\pi}{d'(\mathbf{k})}}, \quad (4.66)$$

\mathcal{X}_G представляет собой статистическую сумму, вычисленную в предположении, что моды концентрационных волн ρ_k с разными \mathbf{k} — независимые. Чтобы вычислить остальные интегралы в (4.65), удобно ρ_0' и $\rho_k \rho_{-k}$, стоящие в квадратных скобках, заменить производными \mathcal{X}_G (4.66) соответственно по $\partial/\partial h$ и $\partial/\partial d'(\mathbf{k})$. Разложение экспоненты в ряд (см. выражение в квадратных скобках (4.65)) после интегрирования по ρ_k с $k < B_1$ можно снова представить в экспонентной форме. В итоге получим [168]

$$\mathcal{X} = \bar{\mathcal{X}} \mathcal{X}_0 \int \dots \int \exp[E_4^{(1)}(\rho)] (d\rho)^{N_1}, \quad (4.67)$$

где \mathcal{X}_0 — парциальная статистическая сумма — результат интегрирования по КП ρ_k в области $[0, B_1]$, $E_4^{(1)}(\rho)$ — перенормированная «энергия» системы в фазовом пространстве КП с $B_1 < k < k^*$, $N^{(1)}$ — число оставшихся (еще не проинтегрированных) точек ЗБ

$$\begin{aligned}
\mathcal{X}_0 = \mathcal{X}_G \exp \left\{ -\frac{a_3}{3! \sqrt{N}} \left[\langle \rho_0'^3 \rangle + \frac{3h}{d'(0)} \sum_{k < B_1} [d'(\mathbf{k})]^{-1} \right] - \right. \\
- \frac{a_4}{4!N} \left[\langle \rho_0'^4 \rangle + 6 \langle \rho_0'^2 \rangle \sum_{k < B_1} (d'(\mathbf{k}))^{-1} + \right. \\
\left. \left. + 3 \sum_{k, k' < B_1} (d'(\mathbf{k}) d'(\mathbf{k}'))^{-1} \right] \right\}, \quad (4.68)
\end{aligned}$$

где

$$\langle \rho_0'^n \rangle = e^{-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{d'(0)}} (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial h^n} e^{\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{d'(0)}}$$

$$E^{(1)}(\rho) = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} > B_1} d^{(1)}(\mathbf{k}) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{a_3^{(1)}}{3! \sqrt{N_1}} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3} \rho_{\mathbf{k}_1} \rho_{\mathbf{k}_2} \rho_{\mathbf{k}_3} \delta(\mathbf{k}_1 + \dots) -$$

$$-\frac{a_4^{(1)}}{4! N_1} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4), \quad (4.69)$$

$$d^{(1)}(\mathbf{k}) = a_2^{(1)} + \beta \tilde{V}_2(\mathbf{k}), \quad (4.70a)$$

$$a_2^{(1)} = a_2 + \frac{a_3}{\sqrt{N}} \frac{\hbar}{d'(0)} + \frac{1}{2} \frac{a_4}{N} \left[\left(\frac{\hbar}{d'(0)} \right)^2 + \sum_{\mathbf{k} < B_1} (d'(\mathbf{k}))^{-1} \right], \quad (4.70б)$$

$$a_3^{(1)} = \sqrt{\frac{N_1}{N}} a_3 + \frac{\sqrt{N_1}}{N} \frac{\hbar}{d'(0)} \frac{a_4}{3!}, \quad a_4^{(1)} = \frac{N_1}{N} a_4, \quad (d\rho)^{N_1} = \prod_{\mathbf{k} > B_1} d\rho_{\mathbf{k}}. \quad (4.70в)$$

Мы привели задачу о сплавах к исходным условиям модели Изинга; для потенциала $\tilde{V}_2(\mathbf{k})$ в области $[B_1, \mathbf{k}^*]$ справедливо приближение (4.61). Однако имеются и отличия от задачи, решенной в [158]:

а) в подынтегральной функции $E^{(1)}(\rho)$ (4.69) присутствует кубический по $\rho_{\mathbf{k}}$ член;

б) перенормированный коэффициент якобиана перехода $a_2^{(1)} \neq \text{const}$.

Из (4.70б) видно, что $a_2^{(1)}$ является функцией температуры и \hbar (4.60). Определим \hbar . Равенство (4.57) с учетом (4.58), (4.59) можно переписать в таком виде [168]:

$$\langle \rho_0' \rangle = -\frac{\partial \ln \mathcal{X}}{\partial h} = 0. \quad (4.71)$$

Решив уравнение (4.71), найдем величину \hbar , которая (см. (4.60), (4.33)) устанавливает функциональную зависимость между разностью химических потенциалов компонентов и составом сплава. Из (4.71) следует: чтобы найти \hbar , нужно вычислить статистическую сумму сплава. Продолжим расчет \mathcal{X} . Вследствие наличия в (4.69) членов с $a_3^{(1)}$, $a_4^{(1)}$ все переменные $\rho_{\mathbf{k}_i}$ связаны между собой. Выражение для статсуммы (4.67) факторизуем, разбив непроинтегрированную часть ЗБ на отдельные слои и заменив в каждом из них потенциал $\tilde{V}_2(\mathbf{k})$ (4.62), $B_1 \leq \mathbf{k} \leq \mathbf{k}^*$ средним значением. Желательно, чтобы между этими средними выполнялись соотношения, характерные для циклической группы [158]. Для этого достаточно, чтобы параметр деления интервала $[B_1, \mathbf{k}^*]$ на отрезки $s > 1$ был постоянным [158]. Точки деления B_1, B_2, \dots, B_n интервала $[B_0, \mathbf{k}^*]$ выберем таким образом (см. рис. 20).

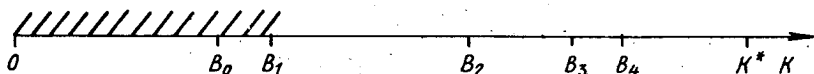


Рис. 20. Деление интервала $[B_1, k^*]$ на отрезки, в которых потенциал $\tilde{V}_2(k)$ усредняется; k^* находится на границе ЗБ, параметр деления $s=2$, заштрихована та область значений k , в которой интегрирование статистической суммы велось с гауссовой плотностью меры. Показана процедура деления $[B_1, k^*]$ на одной из осей декартовых координат.

$$B_1 = k^* - \frac{k^*}{s_1}, B_2 = k^* - \frac{k^*}{s_1 \cdot s}, \dots, B_n = k^* - \frac{k^*}{s_1 \cdot s^{n-1}}, \quad (4.72a)$$

где s — параметр деления, s_1 характеризует размер проинтегрированной области. При $n \rightarrow \infty$ $B_n \rightarrow k^*$. Для арифметического среднего потенциала $\tilde{V}_2(k)$ в слое $[B_n, B_{n+1}]$ с учетом (4.61), (4.72a) имеем

$$\langle V_2(k) \rangle_{B_n, B_{n+1}} = V_2(B_n, B_{n+1}) = \frac{1}{2} [V_2(B_n) + V_2(B_{n+1})] = V_2(k^*) + \frac{q}{s^{2n}}$$

$$q = \frac{1}{4} \left. \frac{\partial^2 V^2(k)}{\partial k^2} \right|_{k=k^*} (k^*)^2 \frac{1+s^{-2}}{s_1^2}. \quad (4.72b)$$

Чтобы получить для усредненного потенциала выражение (4.72), позволяющее воспользоваться преобразованием ренормализационной группы, нужно специфическим образом (см. (4.72a)) делить интервал $[B_1, k^*]$ на отрезки. Здесь снова проявляются отличия задачи о сплавах от модели Изинга.

Проинтегрируем по фазовому пространству КП ρ_k с $k \in [B_1, B_2]$. Пусть симметрия непроинтегрированной части ЗБ (звезды $\{k^*\}$) такова, что нельзя найти комбинацию из трех векторов $k_i \in [B_1, k^*]$, которая равнялась бы нулю или вектору обратной решетки. Другими словами, рассматриваются сплавы, в которых упорядочение реализуется фазовым переходом второго рода [144, 156]. Тогда кубический член по ρ_k в $E^{(1)}(\rho)$ (4.69) пропадает. Заменяв функцию $d^{(1)}(k)$ в интервале $[B_1, B_2]$ средним значением $d^{(1)}(B_1, B_2)$ (см. (4.72)), запишем статистическую сумму (4.67) для этого случая в виде

$$\mathcal{Z} = \bar{\mathcal{Z}} \mathcal{Z}_0 \int \dots \int \exp \left\{ -\frac{i}{2} \sum_{k > B_2} (d^{(1)}(k) - d^{(1)}(B_1, B_2)) \rho_k \rho_{-k} + \right.$$

$$\left. + 2\pi i \sum_{k > B_2} v_k (\eta_k - \rho_k) - \frac{1}{2} d^{(1)}(B_1, B_2) \sum_{k > B_1} \eta_k \eta_{-k} - \right.$$

$$\left. - \frac{a_4^{(1)}}{4! N_1} \sum_{k_i > B_1} \eta_{k_1} \dots \eta_{k_4} \delta(k_1 + \dots + k_4) \right\} (d\eta)^{N_1} (dv)^{N_2} (d\rho)^{N_2}, \quad (4.73)$$

Здесь введены обозначения

$$\prod_{k > B_2} dv_k \equiv (dv)^{N_2}; \quad \prod_{k > B_2} d\rho_k \equiv (d\rho)^{N_2}.$$

N_2 — число точек ЗБ, которые не интегрируются, N_1 переменных ρ_k мы переименовали на η_k , требуя, чтобы при $k > B_2$ η_k совпадали с ρ_k [158]. Это требование записано с помощью интегрального представления для $\delta(\rho_k - \eta_k)$ - функций, вследствие чего в (4.73) появились интегралы по v_k . Интегралы по η_k в (4.73) факторизуются, поскольку коэффициенты при η_k — постоянные величины. Факторизацию можно осуществить, если перейти от N_1 переменных η_k к N_1 переменным

$$\eta_r = \sum_{k > B_1} \eta_k e^{ikr}.$$

Для этого, как и в [158], введем вспомогательную решетку, содержащую N_1 узлов. Потребуем, чтобы симметрия новой решетки и условия периодичности в ней были те же, что и в исходной решетке [168]:

$$N_{1\alpha} b_{1\alpha} = N_\alpha b_\alpha, \quad \alpha = x, y, z, \quad (4.74)$$

N_α — число узлов по одной из декартовых координат, $\prod_\alpha N_\alpha = N$, $\prod_\alpha N_{1\alpha} = N_1$, b_α , $b_{1\alpha}$ — длины ребер элементарных ячеек, соответственно исходной и новой решеток. В исходной решетке имели место следующие определения символа Кронеккера:

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')} = \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}'); \quad \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n)\mathbf{R}} = \delta(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n).$$

Факторизация в (4.73) N_1 интегралов по η_k возможна, если для вспомогательной решетки выполняются такие соотношения [168]:

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} > B_1} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad \frac{1}{N_1} \sum_{\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n)\mathbf{r}} = \delta(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_n), \quad (4.75)$$

где \mathbf{r} — координаты узлов вспомогательной решетки. Покажем, что для потенциала $V_2(\mathbf{k})$, имеющего минимум не в центре ЗБ, соотношение (4.75) выполняется только в том случае, если область интегрирования выбрать определенным образом.

Для наглядности рассмотрим одномерный случай (см. рис. 21). Функция $d(\mathbf{k})$ имеет минимум в произвольной точке ЗБ, $k^* \neq 0$. Точки $\pm 2\pi l_1 / Nb$; $\pm 2\pi l_2 / Nb$ ограничивают область непроинтегрированной части ЗБ, содержащей N_1 значений k (l_1, l_2 — целые числа, причем $l_1, l_2 < N/2$). Согласно (4.75) должно выполняться соотношение

$$\begin{aligned} \frac{1}{N_1} \left[\sum_{l=l_1}^{l_2} \exp\left(2\pi i \frac{n-n'}{N_1} l\right) + \sum_{l=l_1}^{l_2} \exp\left(-2\pi i \frac{n-n'}{N_1} l\right) \right] = \\ = \frac{1}{N_1} \left[\frac{\exp\left(2\pi i \frac{n-n'}{N_1} l_1\right) - \exp\left(2\pi i \frac{n-n'}{N_1} l_2\right)}{1 - \exp\left(2\pi i \frac{n-n'}{N_1}\right)} + \right. \end{aligned}$$

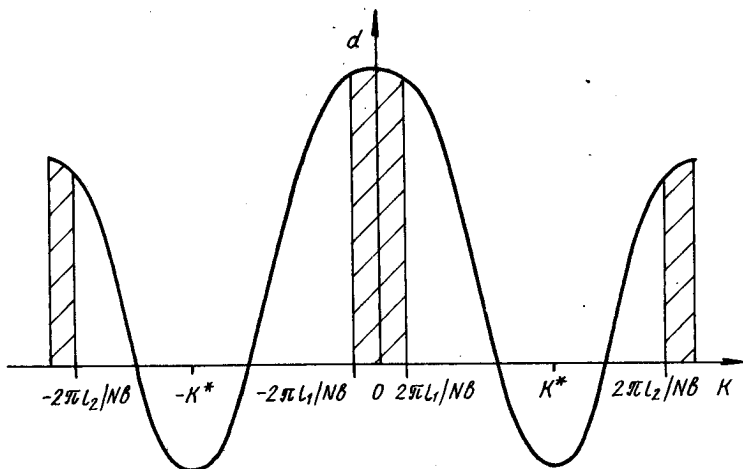


Рис. 21. Функция $d(k)$ в одномерном сплаве: минимум находится в произвольной точке ЗБ с $k' \neq 0$. Заштрихованная область — проинтегрированная часть ЗБ, содержащая точку $N - N_1$.

$$+ \frac{\exp\left(-2\pi i \frac{n-n'}{N_1} l_1\right) - \exp\left(-2\pi i \frac{n-n'}{N_1} l_2\right)}{1 - \exp\left(-2\pi i \frac{n-n'}{N_1}\right)} \Big] = \delta(n - n'). \quad (4.76)$$

Координаты двух произвольных узлов вспомогательной решетки можно представить в виде $r = nb_1$, $r' = n'b_1$; n, n' — любые целые числа, пробегающие N_1 значений, включая нуль. При записи (4.76) использовано условие (4.74). Можно убедиться, что для произвольных n, n' соотношение (4.76) имеет место в том случае, если координаты l_1, l_2 , ограничивающие непроинтегрированную часть ЗБ, связаны с числом N_1 одним из следующих соотношений:

$$\frac{l_1}{N_1} = m, \quad \frac{l_2}{N_1} = m + m', \quad m = 1, 2, \dots, \quad m' = 1, 2, \dots, \quad (4.77a)$$

или

$$\frac{l_1}{N_1} = \frac{2m+1}{2}, \quad \frac{l_2}{N_1} = \frac{2m+1}{2} + m',$$

$$m = 0, 1, \dots, \quad m' = 1, 2, \dots \quad (4.77b)$$

Проанализируем условия (4.77). Пусть l_2 находится на границе ЗБ: $l_2 = N/2$. Тогда $l_1 = (N - N_1)/2$ и из (4.77) следует, что

$$N_1 = \frac{N}{3}, \frac{N}{5}, \dots, \quad b_1 = 3b, 5b, \dots, \quad (4.78a)$$

$$N_1 = \frac{N}{2}, \frac{N}{4}, \dots, \quad b_1 = 2b, 4b, \dots \quad (4.78b)$$

Итак, если минимум $V_2(k)$ находится на границе ЗБ, то период вспомогательной решетки должен быть большим за период исходной

в целое число раз. Обобщение полученного результата (4.77), (4.78) на случай трехмерной решетки не представляет труда. Оно изложено в [169]. отождествим точку $2\pi l_1/Nb$ с B_1 . Используя (4.75), факторизуем в (4.73) интегралы по η_k .

В дальнейшем, вычисление интеграла (4.73) уже ничем не отличается от аналогичной задачи в модели Изинга. Оно подробно описано в [155, гл. 2 158]. Опуская детали, приведем окончательный результат:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} = & \bar{\mathcal{Z}} \mathcal{Z}_0 [Q(d^{(1)}, a_4^{(1)})]^{N_1} [Q(P_2^{(1)}, P_4^{(1)})]^{N_2} \times \\ & \times \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{k \in B_2} d^{(2)}(k) \rho_k \rho_{-k} - \right. \\ & \left. - \frac{a_4^{(2)}}{4! N_2} \sum_{k_i \in B_2} \rho_{k_1} \dots \rho_{k_i} \delta(k_1 + \dots) \right] (d\rho)^{N_2}, \end{aligned} \quad (4.79)$$

$$Q(d^{(1)}, a_4^{(1)}) = 4 \sqrt{\frac{12x^{(1)}}{a_4^{(1)}}} e^{x^{(1)}} K_{1/4}(x^{(1)}), \quad x^{(1)} = \frac{3}{4} \frac{[d^{(1)}(B_1, B_2)]^2}{a_4^{(1)}}. \quad (4.80a)$$

Функция $Q(P_2^{(1)}, P_4^{(1)})$ определяется формулами вида (4.80a), в которых нужно сделать следующие замены:

$$d^{(1)}(B_1, B_2) \rightarrow (2\pi)^2 P_2^{(1)}, \quad a_4^{(1)} \rightarrow (2\pi)^4 P_4^{(1)}, \quad x^{(1)} \rightarrow y^{(1)},$$

причем

$$P_2^{(1)} = \sqrt{\frac{12}{a_4^{(1)}}} \mathcal{K}(x^{(1)}), \quad P_4^{(1)} = \frac{N_2}{N_1} \frac{6}{a_4^{(1)}} \mathcal{L}(x^{(1)}), \quad (4.80б)$$

$$\mathcal{K}(x) = \sqrt{x} \left(\frac{K_{3/4}(x)}{K_{1/4}(x)} - 1 \right), \quad \mathcal{L}(x) = 6\mathcal{K}^2(x) + 4x^{1/2}\mathcal{K}(x) - 1, \quad (4.80в)$$

$$y^{(1)} = \frac{3}{4} \frac{[P_2^{(1)}]^2}{P_4^{(1)}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{N_1}{N_2} \frac{\mathcal{K}^2(x^{(1)})}{\mathcal{L}(x^{(1)})}. \quad (4.80г)$$

$K_\nu(x)$, $\nu = 1/4, 3/4$ — модифицированная функция Бесселя второго рода [170]. Множитель

$$\mathcal{Z}_1 = [Q(d^{(1)}, a_4^{(1)})]^{N_1} \cdot [Q(P_2^{(1)}, P_4^{(1)})]^{N_2}$$

есть парциальная статистическая сумма в (4.79), полученная в результате интегрирования по фазовому пространству КП, характеризуемых индексом $k \in [B_1, B_2]$.

Из (4.79) видно, что после интегрирования статсуммы по КП в интервале $[B_1, B_2]$ структура подынтегральной функции осталась прежней, только перенормировались коэффициенты задачи $d(k)$, a_4 и уменьшилось число переменных. В ходе интегрирования сделаны три приближения [158]. Мы пренебрегли поправками на усреднение

потенциала $\tilde{V}_2(\mathbf{k})$ в слое $[\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2]$, поправками, связанными с переходом на вспомогательную решетку, и ограничились четверной базисной плотностью меры. В работе [158, гл. IV] проанализированы эти приближения в случае модели Изинга. В частности показано, что учет поправок на усреднение потенциала имеет отношение к малому критическому индексу η , а поправки, связанные с переходом на блочную решетку, несущественны [158]. В данной книге не выходим за рамки перечисленных приближений.

Если выбрать параметр деления ЗБ по всем трем кристаллографическим направлениям одинаковым, то $N_2 = N/s_2^3$, где s_2 (см. (4.78)) — целое число, причем $s_2 > s_1$. Выберем в интервале $[\mathbf{B}_1, \mathbf{k}^*]$ параметр деления ЗБ на слои, в которых фурье-образ потенциала упорядочения усредняется, постоянным.³⁷

Тогда

$$N_2 = \frac{N}{s_2^3} = \frac{N}{s_1^3 s^3} = \frac{N_1}{s^3},$$

т. е. $s_2 = s_1 \cdot s$, где s_1 и s — целые числа [168]. Напомним, что величина s_1 зависит от специфики поведения потенциала $V_2(\mathbf{k})$ в окрестности точек $\{\mathbf{k}^*\}$ (см. рис. 19 и (4.72)). В качестве постоянного параметра s наиболее естественно принять отношение периода сверхструктуры к периоду решетки неупорядоченного сплава.

Коэффициенты $d^{(2)}(\mathbf{k})$, $a_4^{(2)}$ связаны с $d^{(1)}(\mathbf{k})$, $a_4^{(1)}$ рекуррентными соотношениями [158, 168]:

$$d^{(2)}(\mathbf{k}) = a_2^{(2)} + \beta V_2(\mathbf{k}), \quad a_2^{(2)} = a_2^{(1)} + (\mathcal{M}^{(1)} - 1)d^{(1)}(\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2), \quad (4.81a)$$

$$a_4^{(2)} = a_4^{(1)} \frac{\mathcal{Z}(y^{(1)})}{\mathcal{Z}(x^{(1)})}, \quad (4.81b)$$

где

$$\mathcal{M}^{(1)} = \frac{\sqrt{y^{(1)}} \mathcal{K}(y^{(1)})}{\sqrt{x^{(1)}} \mathcal{K}(x^{(1)})}, \quad d^{(1)}(\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2) = a_2^{(1)} + \beta V_2(\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2). \quad (4.82)$$

Мы рассматриваем такую область температур (см. (4.63), (4.64), в которой $d^{(1)}(\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2) > d''(\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2)$ [168], см. также (4.70a). Функция $\mathcal{M}^{(1)} - 1$ положительна [158]. Поэтому $a_2^{(2)} > a_2^{(1)}$. Следовательно, функция $d^{(2)}(\mathbf{k}) = a_2^{(2)} + \beta V_2(\mathbf{k}) > d^{(1)}(\mathbf{k})$, иными словами, она перенормировалась на постоянную положительную величину, что дает возможность проинтегрировать по новому слою фазового пространства КП $\rho_{\mathbf{k}}$ с $\mathbf{k} \in [\mathbf{B}_2, \mathbf{B}_3]$. При этом структура подынтегрального выражения и рекуррентные соотношения не меняются. После n шагов интегрирования получим

³⁷ В [171] интегрирование статистической суммы модели Изинга велось с переменным s .

$$\mathcal{K} = \bar{\mathcal{K}} \mathcal{K}_0 \mathcal{K}_1 \dots \mathcal{K}_n \dots \int \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} > \mathbf{B}_{n+1}} d^{(n+1)}(\mathbf{k}) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{a_4^{(n+1)}}{4! N_{n+1}} \sum_{\mathbf{k}_i > \mathbf{B}_{n+1}} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4) \right] (d\rho)^{N_{n+1}}. \quad (4.83)$$

Здесь \mathcal{K}_i — парциальные статистические суммы,

$$\mathcal{K}_i = [Q(d^{(i)}, a_4^{(i)})]^{N_i} \cdot [Q(P_2^{(i)}, P_4^{(i)})]^{N_{i+1}}, \quad (4.84)$$

где функции $Q(d^{(i)}, a_4^{(i)})$ и $Q(P_2^{(i)}, P_4^{(i)})$ определяются формулами типа (4.80), в которых верхний индекс «1» нужно заменить на « i ». Коэффициенты $d^{(n+1)}$, $a_4^{(n+1)}$ связаны с $d^{(n)}$, $a_4^{(n)}$ соотношениями вида (4.81). Эти соотношения с учетом того, что $N_i/N_{i+1} = s^{-3}$, можно переписать таким образом [158]:

$$d^{(n+1)}(\mathbf{B}_{n+1}, \mathbf{B}_{n+2}) = d^{(n)}(\mathbf{B}_n, \mathbf{B}_{n+1}) \mathcal{M}^{(n)} - \Delta_n, \\ a_4^{(n+1)} = s^{-3} \varepsilon^{(n)} a_4^{(n)}, \quad (4.85)$$

$\mathcal{M}^{(n)}$ задано формулой типа (4.82),

$$\varepsilon^{(n)} = s^6 \frac{\mathcal{L}(y^{(n)})}{\mathcal{L}(x^{(n)})}, \quad (4.86a)$$

$$\Delta_n = \frac{q}{s^{2n}} (1 - s^{-2}), \quad (4.86b)$$

$$q = (k^*)^2 b^2(k^*) \beta |V_2(k^*)| \frac{1 + s^{-2}}{s^2}, \quad b^2(k^*) = \frac{1}{4} \frac{V_2''(k^*)}{|V_2(k^*)|}. \quad (4.86b)$$

Решения рекуррентных уравнений (4.85) зависят от температуры [158]. В следующем параграфе исследуем их при $T = T_c$, где T_c — температура фазового перехода второго рода.

§ 4. Уравнение для температуры упорядочения, реализуемого фазовым переходом второго рода. Размер критической области температур

В работе [158] для модели Изинга доказано, что при температуре фазового перехода второго рода $T = T_c$ рекуррентные уравнения (4.85) имеют особые решения, называемые в дальнейшем критическим режимом (КР), и для которых при всех n имеем

$$d^{(n)}(\mathbf{B}_n, \mathbf{B}_{n+1}) = \frac{\mathcal{K}_n + q}{s^{2n}}, \\ a_4^{(n)} = \frac{u_n}{s^{4n}}. \quad (4.87)$$

Подставив (4.87) в (4.85), получим

$$\begin{aligned}\mathcal{R}_{n+1} &= s^2(\mathcal{R}_n + q)\mathcal{M}^{(n)}(x^{(n)}) - s^2q, \\ u_{n+1} &= s\varepsilon^{(n)}(x^{(n)})u_n.\end{aligned}\quad (4.88a)$$

Одним из решений уравнений (4.88) является неподвижная точка [158]:

$$\begin{aligned}\lim_{n \rightarrow \infty} \mathcal{R}_n &= \mathcal{R}^* = \text{const}; \quad \lim_{n \rightarrow \infty} u_n = u^* = \text{const}, \\ \lim_{n \rightarrow \infty} x^{(n)} &= x^* = \text{const}.\end{aligned}\quad (4.88b)$$

Представим \mathcal{R}^* , u^* в виде [158, 168]

$$\begin{aligned}\mathcal{R}^* &= -\beta |V_2(\mathbf{k}^*)| \bar{\mathcal{R}}; \quad \bar{\mathcal{R}} = \frac{s^2(\mathcal{M}(x^*) - 1)}{s^2\mathcal{M}(x^*) - 1} \bar{q}, \\ u^* &= (\beta V_2(\mathbf{k}^*))^2 \bar{u}, \quad \bar{u} = \frac{3}{4} \frac{1}{x^*} \frac{(1 - s^{-2})^2}{[\mathcal{M}(x^*) - s^{-2}]^2} \bar{q}^2, \\ \bar{q} &= (k^*)^2 b^2(\mathbf{k}^*) \frac{1 + s^{-2}}{s_1^2}.\end{aligned}\quad (4.89)$$

Значение x^* ищется из уравнения (см. (4.88))

$$s\varepsilon(x^*) = 1.$$

Оно является (см. (4.86a)) универсальной функцией s , независимой от температуры и параметров задачи [158].

Из (4.89) видно, что координаты неподвижной точки имеют следующие знаки: $\mathcal{R}^* < 0$, $u^* > 0$. Безразмерные величины $\bar{\mathcal{R}}$, \bar{u} зависят (см. (4.89)) от специфики поведения фурье-образа потенциала упорядочения в точках $\{\mathbf{k}^*\}$.

Наличие неподвижной точки позволяет линеаризовать уравнения (4.88a):

$$\begin{aligned}\mathcal{R}_{n+1} - \mathcal{R}^* &= \mathcal{R}_{11}(\mathcal{R}_n - \mathcal{R}^*) + \mathcal{R}_{12}(u_n - u^*), \\ u_{n+1} - u^* &= \mathcal{R}_{21}(\mathcal{R}_n - \mathcal{R}^*) + \mathcal{R}_{22}(u_n - u^*).\end{aligned}\quad (4.90)$$

Матричные элементы \mathcal{R}_{ij} матрицы линеаризации определяются формулами [158, 168]

$$\begin{aligned}\mathcal{R}_{11} &= \left(\frac{\partial \mathcal{R}_{n+1}}{\partial \mathcal{R}_n} \right)^* = s^2 \left[\mathcal{M}(x^*) + \sqrt{x^*} \frac{\partial \mathcal{M}(x^*)}{\partial \sqrt{x^*}} \right], \\ \mathcal{R}_{12} &= \left(\frac{\partial \mathcal{R}_{n+1}}{\partial u_n} \right)^* = \frac{1}{\sqrt{u^*}} \mathcal{R}_{12}^0, \quad \mathcal{R}_{12}^0 = -\frac{s^2}{\sqrt{3}} x^* \frac{\partial \mathcal{M}(x^*)}{\partial \sqrt{x^*}}, \\ \mathcal{R}_{21} &= \left(\frac{\partial u_{n+1}}{\partial \mathcal{R}_n} \right)^* = \sqrt{u^*} \mathcal{R}_{21}^0, \quad \mathcal{R}_{21}^0 = \frac{\sqrt{3}}{2} s \frac{\partial \varepsilon(x^*)}{\partial \sqrt{x^*}},\end{aligned}$$

$$\mathcal{R}_{22} = \left(\frac{\partial u_{n+1}}{\partial u_n} \right)^* = s \left[\varepsilon(x^*) - \frac{1}{2} \sqrt{x^*} \frac{\partial \varepsilon(x^*)}{\partial \sqrt{x^*}} \right]. \quad (4.91)$$

Очень важным свойством матричных элементов \mathcal{R}_{11} , \mathcal{R}_{12}^0 , \mathcal{R}_{21}^0 , \mathcal{R}_{22} матрицы линеаризации и ее собственных значений

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} \left[\mathcal{R}_{11} + \mathcal{R}_{22} \pm (\mathcal{R}_{11} + \mathcal{R}_{22}) \sqrt{1 - 4 \frac{\mathcal{R}_{11}\mathcal{R}_{22} - \mathcal{R}_{12}\mathcal{R}_{21}}{(\mathcal{R}_{11} + \mathcal{R}_{22})^2}} \right]$$

является их универсальность: они не зависят от характеристик конкретной системы, а только от величины s , параметра деления ЗБ на отдельные слои, в которых потенциал упорядочения усредняется. В табл. 17, заимствованной из [158], представлена зависимость E от s . Отсюда видно, что при $s > 1$ одно из собственных значений матрицы линеаризации всегда больше единицы, а другое — меньше.

Определим собственные векторы матрицы \mathcal{R} (4.91) таким образом [158]:

$$t_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{E_1 - \mathcal{R}_{11}}{\mathcal{R}_{12}} \end{pmatrix}, \quad t_2 = \begin{pmatrix} \frac{\mathcal{R}_{12}}{E_2 - \mathcal{R}_{11}} \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (4.92)$$

$$t_1^+ = \left(1, \frac{\mathcal{R}_{12}}{\mathcal{R}_{11} - E_2} \right) \omega^{-1}, \quad \omega = \frac{E_1 - E_2}{\mathcal{R}_{11} - E_2}.$$

$$t_2^+ = \left(\frac{\mathcal{R}_{11} - E_1}{\mathcal{R}_{12}}, 1 \right) \omega^{-1},$$

Теперь можно приступить к решению (4.90). Начальные условия (см. (4.87), (4.70), (4.72)) следующие:

$$(\mathcal{R}_n + q) \Big|_{n=0} = \mathcal{R}_0 + q = d^{(1)}(\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2) = a_2^{(1)} + \beta V_2(\mathbf{k}^*) + q,$$

$$\mathcal{R}_0 = a_2^{(1)} + \beta V_2(\mathbf{k}^*),$$

$$u_0 = a_4^{(1)} = \frac{N_1}{N} a_4 = s_1^{-3} a_4. \quad (4.93)$$

Представим решение уравнений (4.90) при начальных условиях (4.93) в виде разложения по собственным векторам t_1 , t_2 [158]:

$$\begin{pmatrix} \mathcal{R}_0 - \mathcal{R}^* \\ u_0 - u^* \end{pmatrix} = c_1 t_1 + c_2 t_2. \quad (4.94)$$

Умножая обе части уравнения (4.90) сначала на t_1^+ , а затем на t_2^+ (см. 4.92)), находим

Таблица 17. Зависимость собственных значений матрицы линеаризации от параметра деления зоны Бриллюэна на отдельные слои в которых потенциал упорядочения усредняется

s	$\sqrt{x^*}$	E_1	E_2
1,5	1,682	2,152	0,673
2.	0,773	3,470	0,535
3	0,171	6,395	0,414
3,58	0,001	8,235	0,377
5	-0,248	13,105	0,319

$$c_1 = [a_2^{(1)} + \beta V_2(\mathbf{k}^*) - \mathcal{R}^* + (a_4^{(1)} - u^*)\mathcal{R}] \omega^{-1}, \quad (4.95a)$$

$$c_2 = [-(a_2^{(1)} + \beta V_2(\mathbf{k}^*) - \mathcal{R}^*)\mathcal{R}' + a_4^{(1)} - u^*] \omega^{-1}. \quad (4.95b)$$

Здесь введены обозначения:

$$\mathcal{R} = \frac{\mathcal{R}_{12}}{\mathcal{R}_{11} - E_2}, \quad \mathcal{R}' = \frac{E_1 - \mathcal{R}_{11}}{\mathcal{R}_{12}}.$$

Общее решение уравнений (4.90) может быть записано через собственные векторы и значения матрицы линеаризации (ср. с (4.94)) в виде [158, 172]:

$$\begin{pmatrix} \mathcal{R}_n - \mathcal{R}^* \\ u_n - u^* \end{pmatrix} = c_1 E_1^n t_1 + c_2 E_2^n t_2. \quad (4.96)$$

Оно имеет форму ренормгрупповых решений, полученных Вильсоном (см. [172]). Отличие от метода ренормализационной группы заключается в том, что в рамках развиваемого подхода удается получить явные выражения для коэффициентов c_1, c_2 (см. (4.95)).

После подстановки (4.96) в (4.87) получим общее решение рекуррентных уравнений в критическом режиме

$$d^{(n)}(\mathbf{B}_n, \mathbf{B}_{n+1}) = \frac{\mathcal{R}^* + c_1 E_1^n + c_2 \mathcal{R} E_2^n + q}{s^{2n}},$$

$$d_4^{(n)} = \frac{u^* + c_1 \mathcal{R}' E_1^n + c_2 E_2^n}{s^{4n}}. \quad (4.97)$$

В следующем параграфе показано, что появление дальнего порядка в сплаве связано только с теми векторами \mathbf{k}^* , которые отвечают абсолютному минимуму фурье-образа потенциала упорядочения $V_2(\mathbf{k})$. Значение параметра дальнего порядка $\gamma_{\mathbf{k}^*}$ определяется выражением [156]

$$\sqrt{N} \gamma_{\mathbf{k}^*} = \pm \left[-\frac{d^{(n)}(\mathbf{k}^*)}{a_4^{(n)}} \left(\frac{B_m^{(4)}(\mathbf{k}^*)}{3!} + \frac{m}{2} \right) - 1 \right]^{1/2}, \quad n \rightarrow \infty. \quad (4.98)$$

Здесь m — число неэквивалентных векторов в звезде $\{\mathbf{k}^*\}$, $B_m^{(4)}(\mathbf{k}^*)$ — число неприводимых комбинаций из m векторов звезды по четыре вектора, которые в сумме равны нулю или вектору обратной решетки. Из (4.98) следует, что при $n \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} d^{(n)}(\mathbf{k}^*) &< 0 && \text{при } T < T_c, \\ d^{(n)}(\mathbf{k}^*) &= 0 && \text{при } T = T_c, \\ d^{(n)}(\mathbf{k}^*) &> 0 && \text{при } T > T_c. \end{aligned} \quad (4.99)$$

Исходя из (4.99), можно дать следующее определение T_c [158]: температурой фазового перехода второго рода является температура, для которой в решениях рекуррентных уравнений (4.87) имеет место

$$\lim_{n \rightarrow \infty} d^{(n)}(\mathbf{B}_n, \mathbf{B}_{n+1}) = 0, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \mathbf{B}_n = \mathbf{k}^*. \quad (4.100)$$

Другими словами, при $T=T_c$ КР (поведение согласно формулам (4.87), сглаженных в результате интегрирования по областям фазового пространства), КП коэффициентов $d^{(n)}(\mathbf{B}_n, \mathbf{B}_{n+1})$, $a_4^{(n)}$ имеет место во всем интервале интегрирования $[\mathbf{B}_1, \mathbf{k}]^*$ [158]. Используя (4.97), переписываем (4.100) в таком виде:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} d^{(n)}(\mathbf{B}_n, \mathbf{B}_{n+1}) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{R}^* + c_1 E_1^n + c_2 \mathcal{R} E_2^n + q}{s^{2n}} = 0. \quad (4.101)$$

Поскольку $E_1 > 1$, $E_2 < 1$, c_2 и \mathcal{R} — конечные величины, то предел (4.101) имеет место, если при $T=T_c$ коэффициент $c_1(T)=0$, т. е.

$$c_1(T_c) = 0. \quad (4.102a)$$

Из (4.102a) с учетом явного выражения для c_1 (4.95a) получаем уравнение для температуры фазового перехода второго рода [168]

$$\left(1 - \bar{\mathcal{R}} + \frac{\mathcal{R}_{12}^0}{\mathcal{R}_{11} - E_2} \sqrt{\bar{u}}\right) [\beta_c V_2(\mathbf{k}^*)]^2 - a_2^{(1)}(\beta_c) |V_2(\mathbf{k}^*)| \beta_c - \frac{a_4^{(1)} \mathcal{R}_{12}^0}{\sqrt{\bar{u}}(\mathcal{R}_{11} - E_2)} = 0. \quad (4.102b)$$

Поскольку коэффициент $a_2^{(1)}(\beta_c)$ (4.70б) зависит от температуры, то (4.102б) представляет собой интегральное уравнение относительно T_c . Это обстоятельство также отличает случай сплавов от модели Изинга [158].

Чтобы определить $a_2^{(1)}(\beta_c)$, нужно прежде всего найти из уравнения (4.71) коэффициент h .

При $T=T_c$ выражение для статистической суммы сплава имеет вид [168] (см. (4.83))

$$\mathcal{Z} = \bar{\mathcal{Z}} \mathcal{X}_0 \mathcal{X}_1 \dots \mathcal{X}_n. \quad (4.103)$$

Парциальные статистические суммы \mathcal{X}_i (4.84) при $T=T_c$ зависят от универсальных переменных x^* , y^* , являющихся функцией только параметра деления фазового пространства КП на слои s [158, 168]. Статистическая сумма средней решетки $\bar{\mathcal{Z}}$ (см. (4.58)) также не зависит от h . В итоге уравнение (4.71) при $T=T_c$ принимает вид

$$\langle \rho' \rangle = -\frac{\partial \ln \mathcal{X}_0}{\partial h} = 0, \quad T=T_c. \quad (4.104a)$$

С учетом явного выражения для \mathcal{X}_0 (4.68) из (4.104) получим следующее уравнение, определяющее h [168]:

$$\frac{a_4}{3} \left(\frac{h'(\mu)}{d'(0)} \right)^3 + a_3 \left(\frac{h'(\mu)}{d'(0)} \right)^2 + a_4 J_1 \frac{h'(\mu)}{d'(0)} - 2h'(\mu) + a_3 J_1 = 0, \quad (4.104b)$$

где

$$J_1 = \frac{1}{N} \sum_{0 \leq \mathbf{k} < \mathbf{B}_1} [d'(\mathbf{k})]^{-1}, \quad h' = \frac{1}{\sqrt{N}} h(\mu), \quad (4.105)$$

$d'(\mathbf{k})$, $h(\mu)$, a_3 заданы формулами (4.60). Решив (4.104б) относительно $h(\mu)$, вычислим (см. (4.60), (4.33)) разность химических потенци-

алов $\mu_a - \mu_b$ при $T = T_c$ как функцию состава сплава. Для сплава эквиатомного состава ($c_a = c_b, c_{ab} = 0$) уравнение (4.104) можно решить в аналитическом виде. Легко убедиться, что в этом случае (4.104) имеет единственный действительный корень $h = 0$, откуда следует, что (см. (4.33), (4.60))

$$\mu_a - \mu_b = -2V_1, \quad c_a = c_b.$$

Таким образом, чтобы вычислить $a_2^{(1)}(\beta_c)$ (см. (4.706)), нужно предварительно решить уравнение (4.104), определяющее h . Из (4.105), (4.89), (4.1026) видно, что T_c зависит от поведения фурье-образа потенциала упорядочения в зоне Бриллюэна и от состава сплава. В методе самосогласованного поля T_c определяется только значением $V_2(\mathbf{k})$ при $\mathbf{k} = \mathbf{k}^*$ и составом сплава [144]

$$T_c = -k_B^{-1} 4c_a c_b V_2(\mathbf{k}^*). \quad (4.106)$$

Решив совместно уравнения (4.1026), (4.104), можно найти температуру перехода порядок — беспорядок как функцию концентрации одного из компонентов сплава, т. е. построить фазовую диаграмму.

Такая задача решалась в [173]. Вычислена фазовая диаграмма системы К—Сs, для которой имеются экспериментальные данные [174]. На рис. 22 приведено поведение $V_2(\mathbf{k})$ сплава К—Сs в направлении [111], в котором $V_2(\mathbf{k})$ имеет абсолютный минимум на границе ЗБ. Расчет велся по формуле (П.60) с использованием МП [54] и статической диэлектрической функции [84].

Из трех векторов звезды $\{\mathbf{k}_{111}^*\}$ нельзя образовать комбинацию, которая в сумме равнялась бы нулю или вектору обратной решетки. Следовательно, к системе К—Сs применима изложенная выше схема расчета \mathcal{X} и T_c . Штриховыми линиями на рис. 22 выделена область $[\mathbf{B}_1, \mathbf{k}^*]$, в которой для $V_2(\mathbf{k})$ справедлива параболическая аппроксимация (4.61). Эта область находилась расчетным способом. На рис. 23 сплошной линией показана вычисленная зависимость

температуры перехода порядок — беспорядок от атомного содержания Сs. Следует отметить хорошее качественное согласие теоретических расчетов с экспериментальными данными, если учесть, что

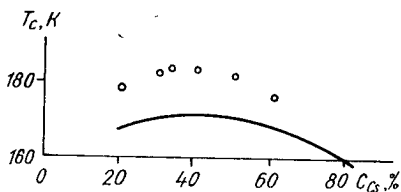
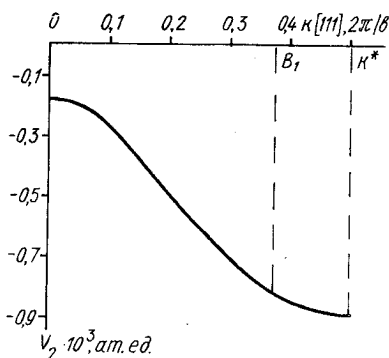


Рис. 22. Поведение фурье-образа потенциала упорядочения $V_2(\mathbf{k})$ сплава К—Сs в направлении [111].

Рис. 23. Теоретически вычисленная зависимость T_c от содержания Сs для сплавов системы К—Сs (сплошная кривая), кружочки — экспериментальные данные [174].

не использовалась подгоночная процедура. Согласно теории самосогласованного поля (см. (4.106)) экстремум на кривой $T_c(c)$ должен быть при $c=0,5$.

Исследования зависимости расчетов $T_c=f(c)$ от различных параметров теории показали следующее. Значения T_c практически не зависят (в рамках точности вычислений) от параметра деления ЗБ на слои s , который неявно входит в определение \mathcal{R} , u , E_2 (см. (4.1026), (4.89), а также табл. 17).

Значение T_c наиболее чувствительно к выбору статической диэлектрической функции в (П.60) и меняется с изменением размера области $[B_1, k^*]$. Таким образом, построение фазовых диаграмм бинарных сплавов из первых принципов с применением результатов современной теории фазовых переходов содержит целый ряд задач «технического характера», решение которых поможет ответить на вопрос — на какую точность претендует теория.

Найдем ту область температур, в которой для рекуррентных уравнений (4.85) справедливы решения ренормгруппового характера (4.97). Из самого определения T_c (см. (4.101), (4.102а)) следует, что при $T=T_c$ соотношения (4.97) имеют место во всей области интегрирования в пространстве КП (области $[B_1, k^*]$).

Аналогично, как это было сделано в [158] для модели Изинга, покажем, что в окрестности $T_c (T > T_c)$ рекуррентные соотношения (4.85) имеют два решения: одно из них ренормгруппового типа справедливо в фазовом пространстве КП ρ_k с $k \in [B_1, B_{n_\tau}]$, где n_τ — число шагов интегрирования — зависит от температуры отхода от T_c $\tau = (T - T_c)/T_c$. Второе решение характеризуется в недоинтегрированной части статистической суммы (4.83) распределением гауссова типа [158]

$$\lim_{j \rightarrow \infty} d^{(j)}(B_j, B_{j+1}) = \text{const},$$

$$\lim_{j \rightarrow \infty} a_4^{(j)} = \lim_{j \rightarrow \infty} a_4^{(n_\tau)} s^{-3j} = 0, \quad (4.107)$$

j — шаг отхода от критического режима, общее число шагов интегрирования $n = n_\tau + j$.

Докажем (4.107). Если переменная (см. (4.80а))

$$x^{(j)} = \frac{3}{4} \frac{[d^{(j)}(B_j, B_{j+1})]^2}{a_4^{(j)}} \gg 1,$$

то для функций $\mathcal{H}(x)$, $\mathcal{L}(x)$, $y(x)$ (4.80в), (4.80г) можно воспользоваться разложениями при больших значениях аргументов (они приведены в [158]) и получить следующие важные предельные соотношения для $\mathcal{M}(x)$ (4.82) и $\varepsilon(x)$ (4.86а) [158]:

$$\lim_{x \gg 1} \mathcal{M}(x) = 1, \quad \lim_{x \gg 1} \varepsilon(x) = 1,$$

из которых с учетом того, что $\lim_{j \rightarrow \infty} \Delta_j = 0$ (см. (4.86б)), вытекает:

при $x^{(j)} \gg 1$

$$d^{(j+1)}(\mathbf{B}_{j+1}, \mathbf{B}_{j+2}) = d^{(j)}(\mathbf{B}_j, \mathbf{B}_{j+1}) = \text{const},$$

$$a_4^{(j)}/a_4^{(j-1)} = s^{-3}, \quad (4.108)$$

что доказывает (4.107). Из (4.107) видно, при $T > T_c$ плотность меры в вспомогательных решетках, построенных из больших блоков ($N^{(j)} \ll N$), становится гауссовой и

$$\lim_{j \rightarrow \infty} x^{(j)} = \infty.$$

Поэтому при $\tau > 0$ решения (4.107) рекуррентных уравнений (4.85) названы «предельным гауссовым режимом» (ПГР) [158].

Введем **определение** (см. [158]). Критической называется область температур

$$\tau = \frac{T - T_c}{T_c} < \tau^*,$$

в которой решения рекуррентных уравнений (4.85) для некоторых $n < n_\tau$ близки к решениям ренормгруппового типа (4.87). При $\tau > \tau^*$, начиная с первых шагов интегрирования имеют место соотношения (4.108). Следовательно, τ^* характеризует размер критической области температур. Найдем τ^* . Из сравнения (4.87), (4.97) видно, что слагаемые, пропорциональные E_2^n ($E_2 < 1$, $n \gg 1$), описывают «вход» в КР, а пропорциональные E_1^n ($E_1 > 1$) — «выход» из КР. Для существования КР при $T > T_c$ необходимо, чтобы выход из него при $n \rightarrow 1$ не превышал вход [158]. Таким образом, величина τ^* равна меньшему из корней двух уравнений (см. (4.97)):

$$c_2 \mathcal{R} E_2 = c_1 E_1, \quad c_2 E_2 = c_1 \mathcal{R}' E_1. \quad (4.109)$$

Выделим в коэффициентах c_1, c_2 (4.95) явную зависимость от температуры (детали см. в [158])

$$c_1 = \frac{\tau}{1+\tau} c_{11} + \tau c_{12}, \quad (4.110)$$

$$c_2 = c_{21} + \frac{c_{22}}{1+\tau} + \frac{c_{23}}{(1+\tau)^2} + \frac{\tau}{(1+\tau)^2} c_{24}, \quad (4.111)$$

где

$$c_{11} = \left[1 - \bar{\mathcal{R}} + \sqrt{\bar{u}} \mathcal{R}^0 \right] \frac{\beta_c |V_2(\mathbf{k}^*)|}{\omega} - \frac{1}{\omega} \beta_c \frac{\partial a_2^{(1)}}{\partial \beta} \Big|_{\beta = \beta_c}, \quad (4.112a)$$

$$c_{12} = \frac{a_4^{(1)} \mathcal{R}^0}{\sqrt{\bar{u}} \beta_c |V_2(\mathbf{k}^*)|} \frac{1}{\omega}, \quad c_{21} = \frac{a_4^{(1)}}{\omega}, \quad (4.112б)$$

$$c_{22} = -a_2^{(1)}(\beta_c) \sqrt{\bar{u}} (\mathcal{R}')^0 \frac{\beta_c |V_2(\mathbf{k}^*)|}{\omega}, \quad (4.112в)$$

$$c_{23} = [(1 - \bar{\mathcal{R}})\sqrt{u}(\mathcal{R}')^0 - \bar{u}] \frac{[\beta_c V_2(\mathbf{k}^*)]^2}{\omega}, \quad (4.112\Gamma)$$

$$c_{24} = \beta_c \frac{\partial a_2^{(1)}}{\partial \beta} \Big|_{\beta=\beta_c} \sqrt{u}(\mathcal{R}')^0 \frac{\beta_c |V_2(\mathbf{k}^*)|^2}{\omega}. \quad (4.112\Delta)$$

Здесь введены следующие обозначения: $\mathcal{R}^0 = \mathcal{R}\sqrt{u^*}$, $(\mathcal{R}')^0 = \mathcal{R}'/\sqrt{u^*}$. При выводе (4.110) — (4.112) воспользовались разложением коэффициента $a_2^{(1)}(\beta)$ (4.706) по обратной температуре, ограничиваясь в окрестности β_c линейным слагаемым

$$a_2^{(1)}(\beta) \simeq a_2^{(1)}(\beta_c) + \frac{\partial a_2^{(1)}}{\partial \beta} \Big|_{\beta=\beta_c} (\beta - \beta_c),$$

причем

$$(\beta - \beta_c) = -\tau\beta, \quad \beta = \beta_c(1 + \tau)^{-1}.$$

Из равенств (4.109) с учетом (4.110) — (4.112) в линейном по τ приближении можно получить следующие выражения для критической области [168]:

$$\tau_1^* = \left| \frac{(c_{21} + c_{22} + c_{23})E_2}{(c_{11} + c_{12})E_1 \sqrt{u} \beta_c V_2(\mathbf{k}^*) (\mathcal{R}^0)^{-1} - (c_{21} - c_{23} + c_{24})E_2} \right|, \quad (4.113\text{а})$$

$$\tau_2^* = \left| \frac{(c_{21} + c_{22} + c_{23})E_2}{(c_{11} + c_{12})E_1 \sqrt{u} \beta_c V_2(\mathbf{k}^*) (\mathcal{R}')^0 - (c_{21} - c_{23} + c_{24})E_2} \right|. \quad (4.113\text{б})$$

Итак, рекуррентные соотношения (4.85) имеют решения ренормгруппового типа в области температур $\tau < \tau^*$, где

$$\tau^* = \min \{\tau_1^*, \tau_2^*\}.$$

Для каждой температуры $\tau < \tau^*$ можно найти число n_τ (шаг интегрирования n_τ) окончания критического режима и начала ПГР. Оно удовлетворяет условию

$$x^{(n_\tau)} \gg 1, \quad y^{(n_\tau)} \gg 1$$

и согласно [158]

$$n_\tau = \left\lfloor \frac{\ln \tau}{\ln E_1} + \ln \left[\frac{\sqrt{u} \mathcal{R}_{12}^0 \beta_c |V_2(\mathbf{k}^*)|}{E_1 - \mathcal{R}_{11} (c_{11} + c_{12})} \right] \frac{1}{\ln E_1} \right\rfloor. \quad (4.114)$$

Если для модели Изинга в нулевом приближении τ_1^* , τ_2^* , n_τ являются отвлеченными числами [158], то в случае сплавов они зависят от параметров системы. Действительно, слагаемые c_{ij} , $i=1, 2$, $j=1 \dots 4$, в (4.113), (4.114) явно зависят через $a_2^{(1)}(\beta_c)$ (см. (4.112)) от характеристик сплава: деталей поведения фурье-образа потенциала упорядочения в ЗБ, состава сплава и т. д. [168].

Определили критическую область τ^* вблизи температуры фазового перехода второго рода. Исследование поведения термодинамиче-

ских функций и их производных (свободной энергии, энтропии, внутренней энергии, теплоемкости) в этой области температур обсуждается в § 6, 7 данной главы.

§ 5. Критерии реализации в бинарных системах превращения порядок — беспорядок как фазового перехода первого или второго рода

Покажем, что появление порядка в сплаве связано только с теми точками ЗБ, где фурье-образ потенциала упорядочения $V_2(\mathbf{k})$ имеет абсолютный минимум.

Сначала проанализируем подынтегральную функцию в исходном выражении для статистической суммы сплава (4.58), полученным методом КП. Ясно, что главный вклад в значение интеграла (4.58) даст область интегрирования, в которой подынтегральная функция достигает максимума. Перейдем к новым переменным

$$\rho'_0 = \frac{1}{\sqrt{N}} \rho_0, \quad \rho'_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \rho_k.$$

Тогда (4.58) можно переписать таким образом:

$$\mathcal{Z}^{(0)} = C' e^{-N\beta V_0(\mu)} \int \dots \int \exp[-NE'_4(\rho'_0 \dots \rho'_k)] (d\rho')^N, \quad (4.115)$$

где $C' = CN^{N/2} \bar{\mathcal{Z}}$. Координаты экстремума подынтегральной функции $(\rho'_0, \rho'_{k_1}, \dots)$ можно найти, решив систему уравнений Эйлера [156, 158]

$$\left. \frac{\partial E'_4(\rho)}{\partial \rho'_{k_i}} \right|_{\rho'_{k_i} = \rho'^0_{k_i}} = 0,$$

или в явной форме

$$d(\mathbf{k})\rho'_{-k} + \frac{a_3}{2!} \sum_{k_i} \rho'_{k_i} \rho'_{k_2} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) +$$

$$+ \frac{a_4}{3!} \sum_{k_i} \rho'_{k_1} \dots \rho'_{k_3} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_3) = 0,$$

$$\tilde{a}_1 + d(0)\rho'_0 + \frac{a_3}{2!} \sum_{k_i} \rho'_{k_i} \rho'_{-k_i} + \frac{a_4}{3!} \sum_{k_i} \rho'_{k_1} \dots \rho'_{k_3} \delta(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_3) = 0. \quad (4.116)$$

В дальнейшем для упрощения записей опустим штрихи в формулах (4.116), помня, что мы перешли к новым КП, отличающимся от старых нормировкой. Выясним физическое содержание ρ'_0, ρ'_{k_i} . Интеграл (4.115) можно оценить методом перевала [175] и с точностью до эффектов порядка N^{-1} получить следующую асимптотическую формулу для термодинамического потенциала сплава (в расчете на один ион) [156]:

$$F_{as} = N^{-1} C' + \tilde{a}_1 \rho_0 + \beta^{-1} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} d(\mathbf{k}) \rho_{\mathbf{k}}^0 \rho_{-\mathbf{k}}^0 + \frac{a_3}{3!} \sum_{\mathbf{k}_i} \rho_{\mathbf{k}_1}^0 \dots \rho_{\mathbf{k}_3}^0 \delta(\mathbf{k}_1 + \dots +) + \right. \\ \left. + \frac{a_4}{4!} \sum_{\mathbf{k}_i} \rho_{\mathbf{k}_1}^0 \dots \rho_{\mathbf{k}_4}^0 \delta(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4) + \frac{1}{2N} \ln \text{Det} [E_4'(\rho^0)] \right\}. \quad (4.117)$$

Здесь

$$\text{Det} [E''(\rho^0)] \equiv \text{Det} \left[\frac{\partial^2 E_4(\rho)}{\partial \rho_{\mathbf{k}_i} \partial \rho_{\mathbf{k}_j}} \Big|_{\rho_{\mathbf{k}_i} = \rho_{\mathbf{k}_i}^0} \right]$$

есть значение детерминанта порядка $N \times N$, элементами которого служат вторые производные функции $E_4(\dots \rho_{\mathbf{k}_i} \dots)$ в точке перевала. Величины $\rho_{\mathbf{k}_i}^0$, через которые определяется F_{as} (4.117), являются макроскопическими и должны нести определенную физическую информацию. Из (4.117) с учетом (4.33), (4.29) имеем (ср. с (4.55))

$$\frac{\partial F_{as}}{\partial \mu_a} - \frac{\partial F_{as}}{\partial \mu_b} = c_a - c_b = \rho_0^0. \quad (4.118)$$

Выясним, какую информацию несут $\rho_{\mathbf{k}_i}^0$. Для этого рассмотрим функцию распределения

$$\langle \sigma_{\mathbf{R}} \rangle = \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \langle \sigma_{\mathbf{k}} \rangle \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}). \quad (4.119)$$

Функция $\langle \sigma_{\mathbf{R}} \rangle$ (см. (4.14)) определяет вероятность $\mathcal{P}_i(\mathbf{R})$ нахождения в узле \mathbf{R} иона i -го сорта:

$$\mathcal{P}_a(\mathbf{R}) = \frac{1 + \langle \sigma_{\mathbf{R}} \rangle}{2}, \quad \mathcal{P}_b(\mathbf{R}) = \frac{1 - \langle \sigma_{\mathbf{R}} \rangle}{2}. \quad (4.120)$$

Методом КП [158] найдем

$$\langle \sigma_{\mathbf{k}} \rangle \equiv \langle \rho_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \int \rho_{\mathbf{k}} e^{-NE_4(\rho)} (d\rho)^N. \quad (4.121a)$$

Вычисляя (4.121) методом перевала, получаем [156]

$$\langle \rho_{\mathbf{k}} \rangle = \rho_{\mathbf{k}}^0. \quad (4.121b)$$

Следовательно, $\rho_{\mathbf{k}}^0$ характеризуют среднее значение \mathbf{k} -й фурье-компоненты флуктуаций состава сплава (флуктуаций разности концентраций атомов двух сортов в решетке). Формула (4.119) с учетом (4.121b) принимает вид

$$\langle \sigma_{\mathbf{R}} \rangle = \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \rho_{\mathbf{k}}^0 \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}). \quad (4.122)$$

Приступая к анализу системы уравнений (4.116), замечаем, что коэффициенты $a_2, a_4 > 0$, а среднее значение $\langle \rho_0 \rangle = \rho_0^0$ фиксировано при заданном составе сплава. Не умаляя общности рассуждений,

предполагаем компоненты a, b выбранными таким образом, чтобы

$$\rho_0^0 = c_a - c_b > 0.$$

При высоких температурах $T > T_H$ (T_H определяется равенством (4.63)) $d(\mathbf{k}) > 0$ во всей ЗБ и все коэффициенты в системе уравнений (4.116) положительны. Поэтому система уравнений Эйлера имеет тривиальное решение

$$\rho_{\mathbf{k}_i}^0 = 0, \quad |\mathbf{k}_i| \neq 0. \quad (4.123)$$

Из (4.123), (4.122), (4.118) следует, что при высоких температурах

$$\langle \sigma_{\mathbf{R}} \rangle = \rho_0^0 = c_a - c_b, \quad \mathcal{P}_a(\mathbf{R}) = c_a, \quad \mathcal{P}_b(\mathbf{R}) = c_b.$$

Вероятности заполнения узлов решетки сплава не зависят от координат \mathbf{R} — случай неупорядоченного сплава.

Если в системе уравнений (4.116) с понижением температуры для некоторых $\rho_{\mathbf{k}^*}^0$ появляются нетривиальные решения $\rho_{\mathbf{k}^*}^0 \neq 0$, то (см. (4.122))

$$\langle \sigma_{\mathbf{R}} \rangle = \rho_0^0 + \sum_{\mathbf{k}^*} \rho_{\mathbf{k}^*}^0 \exp(i\mathbf{k}^* \cdot \mathbf{R}), \quad (4.124)$$

и вероятности $\mathcal{P}_i(\mathbf{R})$ становятся функцией координат узлов — случай упорядочения.

Поскольку ненулевое значение $\rho_{\mathbf{k}^*}^0$ характеризует появление порядка в сплаве, представим $\rho_{\mathbf{k}^*}^0$ в виде [156]

$$\rho_{\mathbf{k}_i}^0 = \gamma_{\mathbf{k}^*} \exp(i\psi_{\mathbf{k}^*}), \quad (4.125)$$

где $\gamma_{\mathbf{k}^*}$ — параметр дальнего порядка: $\gamma = 0$ для хаотического сплава, $\gamma = 1$, если сплав полностью упорядочен, $\psi_{\mathbf{k}^*}$ — коэффициенты, определяющие симметрию функции распределения $\langle \sigma_{\mathbf{R}} \rangle$ [144].

Так как термодинамический потенциал сплава должен быть действительной величиной, из (4.124), (4.117) вытекают следующие свойства коэффициентов $\psi_{\mathbf{k}_i}$:

$$\psi_{-\mathbf{k}} = -\psi_{\mathbf{k}}, \quad \psi_{\mathbf{k}_1} + \psi_{\mathbf{k}_2} + \dots + \psi_{\mathbf{k}_4} = 0, 2\pi, \text{ если } \sum_i \mathbf{k}_i = 0, \mathbf{G}. \quad (4.126)$$

С учетом (4.126) система уравнений (4.116) переписывается следующим образом:

$$d(\mathbf{k})\gamma_{\mathbf{k}} + \frac{a_3}{2!} \sum_{\mathbf{k}_1} \gamma_{\mathbf{k}_1} \gamma_{\mathbf{k}_2} \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) + \frac{a_4}{3!} \sum_{\mathbf{k}_1} \gamma_{\mathbf{k}_1} \dots \gamma_{\mathbf{k}_3} \delta(\mathbf{k} + \dots + \mathbf{k}_3) = 0, \quad (4.127)$$

причем $\gamma_{\mathbf{k}_i} > 0$. Согласно результатам § 3 данной главы (см. (4.63), (4.64)) в области температур $T_L \leq T \leq T_H$ возможно появление нетривиальных решений системы (4.116).

Пусть \mathbf{k}^* — вектор, для которого $V_2(\mathbf{k})$ имеет абсолютный мини-

мум: $V_2(\mathbf{k}^*) = \min V_2(\mathbf{k})$. Докажем, что нетривиальное решение системы (4.116) возникает только для $\rho_{\mathbf{k}}^0 = \rho_{\mathbf{k}^*}^0$.

В объемно-центрированной кубической решетке (ОЦК), например, имеются такие совокупности $\{\mathbf{k}^*\}$ [144], в которых $V_2(\mathbf{k})$ может иметь минимум

$$\begin{aligned} \{\mathbf{k}_1^*\} &= \left\{ \frac{2\pi}{b}(100) \right\}, \\ \{\mathbf{k}_2^*\} &= \left\{ \frac{2\pi}{b} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), \frac{2\pi}{b} \left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right) \right\}, \\ \{\mathbf{k}_3^*\} &= \left\{ \frac{2\pi}{b} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right), \frac{2\pi}{b} \left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right), \frac{2\pi}{b} \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right), \right. \\ &\quad \left. \frac{2\pi}{b} \left(\frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2} \right), \frac{2\pi}{b} \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), \frac{2\pi}{b} \left(0, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \right\}. \end{aligned}$$

В круглых скобках указаны декартовы координаты векторов \mathbf{k}^* , принадлежащих звезде [...].

Чтобы найти уравнение относительно $\rho_{\mathbf{k}^*}$, следует исключить из системы (4.116) остальные переменные $\rho_{\mathbf{k}}$. Это исключение эквивалентно интегрированию статистической суммы \mathcal{Z} (4.58) по слоям фазового пространства КП. Отличительной чертой такого интегрирования, как мы убедились в § 3 данной главы, является то, что структура подынтегральной функции после каждого шага интегрирования остается неизменной: происходит только перенормировка коэффициентов эффективного гамильтониана (см. (4.83)) и уменьшается число переменных. Это означает, что форма уравнений Эйлера при уменьшении их числа вследствие исключения «несущественных переменных» остается также неизменной.

Предположим, что в результате такого исключения остались только уравнения относительно совокупностей КП $\{\rho_{\mathbf{k}^*}\}$ и $\{\rho_{\mathbf{k}_j}\}$, $\rho_{\mathbf{k}_j}$ отвечает вектор \mathbf{k}_j , находящийся в окрестности \mathbf{k}^*

$$\mathbf{k}_j = \mathbf{k}^* - \boldsymbol{\varepsilon}, \quad |\boldsymbol{\varepsilon}| \ll |\mathbf{k}^*|. \quad (4.128)$$

Если выделить в $\delta(\mathbf{k} + \dots + \mathbf{k}_2)$, $\delta(\mathbf{k} + \dots + \mathbf{k}_3)$ все приводимые суммы, систему уравнений относительно $\rho_{\mathbf{k}^*}$, $\rho_{\mathbf{k}_j}$ можно записать в таком виде [156]:

$$\begin{aligned} & \left[d^{(n)}(\mathbf{k}^*) + a_4^{(n)} \gamma_{\mathbf{k}_j}^2 \right] \gamma_{\mathbf{k}^*} + \frac{a_3^{(n)}}{2} B_m^{(3)}(\mathbf{k}^*) \gamma_{\mathbf{k}^*}^2 + \\ & + a_4^{(n)} \left[\frac{B_m^{(4)}(\mathbf{k}^*)}{3!} + \frac{m}{2} \right] \gamma_{\mathbf{k}^*}^3 = 0, \end{aligned} \quad (4.129a)$$

$$\left[d^{(n)}(\mathbf{k}_j) + \frac{a_4^{(n)}}{2} m \gamma_{\mathbf{k}^*}^2 \right] \gamma_{\mathbf{k}_j} + a_4^{(n)} \gamma_{\mathbf{k}_j}^3 = 0. \quad (4.129b)$$

Обозначения в (4.129) следующие: m — число векторов звезды $\{\mathbf{k}^*\}$,

$B_m^{(3)}(\mathbf{k}^*)$, $B_m^{(4)}(\mathbf{k}^*)$ — числа неприводимых комбинаций соответственно из трех, четырех векторов звезды $\{\mathbf{k}^*\}$, которые в сумме равны нулю или вектору обратной решетки \mathbf{G} . При выводе (4.129) учтено, поскольку звезда $\{\mathbf{k}_j\}$ лежит внутри ЗБ, она согласно (4.128) не образует неприводимых сумм из трех, четырех векторов, которые равны нулю или \mathbf{G} , и не запутывается в таких суммах через символ Кронекера с векторами звезды $\{\mathbf{k}^*\}$, $d^{(n)}(\mathbf{k})$, $a_3^{(n)} \dots$ — значения коэффициентов задачи, полученные после исключения всех переменных, кроме $\{\rho_{\mathbf{k}^*}\}$ и $\{\rho_{\mathbf{k}_j}\}$.

Предположим, что при некоторой температуре $T = T_c$ для совокупности векторов $\{\mathbf{k}^*\}$, отвечающих минимуму $d(\mathbf{k})$, появляется не тривиальное решение $\gamma_{\mathbf{k}^*} \neq 0$. Тогда из (4.129) следует, что

$$\begin{aligned} \frac{a_3^{(n)}}{2} m \gamma_{\mathbf{k}^*}^2 = & -d^{(n)}(\mathbf{k}^*) - a_4^{(n)} \gamma_{\mathbf{k}_j} - \frac{a_3^{(n)}}{2!} B_m^{(3)}(\mathbf{k}^*) \gamma_{\mathbf{k}^*} - \\ & - \frac{a_4^{(n)}}{3!} B_m^{(4)}(\mathbf{k}^*) \gamma_{\mathbf{k}^*}^2. \end{aligned} \quad (4.130)$$

Подставив (4.130) в (4.129б), получим

$$\left[d^{(n)}(\mathbf{k}_j) - d^{(n)}(\mathbf{k}^*) - \left(\frac{a_3^{(n)}}{2!} B_m^{(3)} \gamma_{\mathbf{k}^*} + \frac{a_4^{(n)}}{3!} B_m^{(4)} \gamma_{\mathbf{k}^*}^2 \right) \right] \gamma_{\mathbf{k}_j} = 0. \quad (4.131)$$

Поскольку $d^{(n)}(\mathbf{k}^*) = \min d^{(n)}(\mathbf{k})$, то

$$d^{(n)}(\mathbf{k}_j) \simeq d^{(n)}(\mathbf{k}^*) + \frac{1}{2} d''^{(n)}(\mathbf{k}^*) (\mathbf{k}_j - \mathbf{k}^*)^2,$$

и (4.131) принимает вид

$$\left[\frac{1}{2} d''^{(n)}(\mathbf{k}^*) (\mathbf{k}_j - \mathbf{k}^*)^2 - \left(\frac{a_3^{(n)}}{2!} B_m^{(3)} \gamma_{\mathbf{k}^*} + \frac{a_4^{(n)}}{3!} B_m^{(4)} \gamma_{\mathbf{k}^*}^2 \right) \right] \gamma_{\mathbf{k}_j} = 0. \quad (4.132)$$

Из (4.132) следует, что $\gamma_{\mathbf{k}_j} = 0$. Если предположить обратное, то (см. (4.132)) получим «нефизический» результат: $\gamma_{\mathbf{k}^*}$ явно зависит от произвольного вектора \mathbf{k}_j , находящегося в окрестности \mathbf{k}^* . Параметр порядка $\gamma_{\mathbf{k}^*}$, связанный с вектором \mathbf{k}^* , может быть функцией состава сплава, температуры, но не точек \mathbf{k}_j , лежащих в окрестности звезды $\{\mathbf{k}^*\}$. Мы приходим к следующему важному выводу.

Появление порядка в сплаве ($\gamma_{\mathbf{k}^*} \neq 0$) связано только с теми точками ЗБ, в которых фурье-образ потенциала упорядочения имеет минимум.

Параметр дальнего порядка определяется уравнением (см. (4.129а)):

$$\begin{aligned} d^{(n)}(\mathbf{k}^*) \gamma_{\mathbf{k}^*} + \frac{a_3^{(n)}}{2} B_m^{(3)}(\mathbf{k}^*) \gamma_{\mathbf{k}^*}^2 + \\ + a_4^{(n)} \left(\frac{B_m^{(4)}(\mathbf{k}^*)}{3!} + \frac{m}{2} \right) \gamma_{\mathbf{k}^*}^3 = 0. \end{aligned} \quad (4.133)$$

Полученное уравнение устанавливает функциональную связь между структурой решетки, потенциалом упорядочения сплава и температурой. Анализ этой связи позволяет предсказать тип фазового перехода. Для этого нужно знать поведение $d^{(n)}(\mathbf{k}^*)$, $a_3^{(n)}$... как функций n — числа шагов интегрирования (см. § 4 данной главы).

Покажем, что в случае реализации в рекуррентных соотношениях критического режима появление порядка в сплаве происходит фазовым переходом второго рода независимо от того, присутствует кубический инвариант $B_m^{(3)}(\mathbf{k}^*) \neq 0$ или нет. КР соответствуют решения рекуррентных уравнений (4.85) ренормгруппового характера³⁸ (ср. с (4.87)).

$$d^{(n)}(\mathbf{k}^*) = \frac{\mathcal{R}_n + q}{s^{2n}}, \quad a_3^{(n)} = \frac{\mathcal{F}_n}{s^{3n}}, \quad a_4^{(n)} = \frac{u_n}{s^{4n}}. \quad (4.134)$$

Число n определяется из условия (см. § 4)

$$N = N_1 s_1^3 = s_1^3 s^{3n}. \quad (4.135)$$

Подставим (4.134) в (4.133) и учтем (4.135). Нетрудно убедиться, что параметр порядка $\gamma_{\mathbf{k}^*}/\sqrt{N}$ имеет следующий порядок:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{N}} \gamma_{\mathbf{k}^*} &\sim \frac{s^n}{\sqrt{N}} = \frac{\sqrt[3]{N_1}}{\sqrt{N}} = \\ &= \frac{1}{s_1} \sqrt[6]{\frac{1}{N}} \rightarrow 0 \text{ при } N \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (4.136)$$

Мы видим, что наличие кубического инварианта является необходимым, но недостаточным условием появления в сплаве дальнего порядка скачком. Это важный результат, который нельзя получить в рамках феноменологической теории (см. [144]).

В предыдущем параграфе показано, что при $T > T_c$ в рекуррентных соотношениях, начиная с некоторого шага интегрирования $n > n_t$, реализуется ПГР (см. (4.107)). При $B_m^{(3)}(\mathbf{k}^*) \neq 0$ решения рекуррентных уравнений в ПГР следующие (ср. (4.107), (4.108)):

$$\begin{aligned} d^{(n_t+l)} &= \frac{\mathcal{R}_{n_t} + q s^{-2l}}{s^{2n_t}}, \quad a_3^{(n_t+l)} = \frac{\mathcal{F}_{n_t}}{s^{3n_t}} \frac{1}{s^{3l/2}}, \\ a_4^{(n_t+l)} &= \frac{u_{n_t}}{s^{4n_t}} \frac{1}{s^{3l}}. \end{aligned} \quad (4.137)$$

Общее число шагов интегрирования статистической суммы $n_t + l$ находим из равенства

³⁸ В данной книге не излагаем детального вычисления статистической суммы сплава, когда $B_m^{(3)}(\mathbf{k}^*) \neq 0$, поскольку оно громоздко. В этом случае система трех рекуррентных уравнений типа (4.85) имеет при $T = T_c$ решения вида (4.134).

$$N = s_1^3 s^{3(n_1 + l)} \quad (4.138)$$

Подставив (4.137) в (4.133) с учетом (4.138), получим

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \gamma_{\mathbf{k}^*} \sim \frac{s^{n_1} s^{3l/2}}{\sqrt{N}} = \frac{1}{s_1^{3/2} s^{n_1 l/2}} \quad (4.139)$$

При конечном значении $n_\tau (l \gg n_\tau)$ $\gamma_{\mathbf{k}^*} / \sqrt{N}$ — конечная величина. Данный результат позволяет сделать важное заключение. Появление дальнего порядка в сплаве скачком (фазовым переходом первого рода) происходит в критической области температур $\tau^* > 0$ (см. § 4), т. е. при $T > T_c$, где T_c — температура фазового перехода второго рода. При этом должны выполняться следующие условия [156] (см. (4.133)):

$$B_m^{(3)}(\mathbf{k}^*) \neq 0, \quad \left[\frac{a_3^{(n)}}{4a_4^{(n)}} B_m^{(3)}(\mathbf{k}^*) \right]^2 \geq \frac{d^{(n)}(\mathbf{k}^*)}{a_4^{(n)}} \left(\frac{m}{2} + \frac{B_m^{(4)}(\mathbf{k}^*)}{3!} \right).$$

В заключение отметим, что в [156] исследовались условия реализации в сплаве упорядочения с двумя параметрами дальнего порядка, связанными с разными звездами $\{\mathbf{k}_1^*\}, \{\mathbf{k}_2^*\}$, в которых $V_2(\mathbf{k})$ имеем минимум. Показано, что в этом случае фазовый переход выполняется при более низкой температуре, чем упорядочение, характеризующее одним параметром дальнего порядка [156].

§ 6. Термодинамические свойства сплавов замещения в критической области температур при $T > T_c$

Современная теория критических явлений позволяет предсказать температурную зависимость нерегулярной части термодинамических характеристик в окрестности температуры фазового перехода второго рода (вычислить критические индексы) см. [172, 176, 177]. Однако амплитуды (коэффициенты), стоящие при степенях $\tau = (T - T_c) / T_c$, остаются неизвестными величинами [176, 177]. Их можно вычислить лишь в рамках последовательной микроскопической теории. Впервые такая задача решена в [158] для свободной энергии, энтропии и теплоемкости трехмерной модели Изинга. В [178] эти результаты обобщены на случай бинарных сплавов замещения. В настоящем параграфе опишем термодинамические свойства сплавов при $\tau > 0$.

В § 4 данной главы показано, что при температуре фазового перехода второго рода T_c решения рекуррентных уравнений для коэффициентов сглаженных гамильтонианов (см. (4.83)) имеют ренормгрупповой характер во всем фазовом пространстве КП. В итоге, выражение для статистической суммы сплава (4.103) можно переписать в виде

$$\mathcal{Z} = \bar{\mathcal{Z}} \mathcal{Z}_0 \mathcal{Z}_{RG}, \quad \mathcal{Z}_{RG} = \mathcal{Z}_1 \dots \mathcal{Z}_n \quad (4.140)$$

Число шагов интегрирования n в (4.140) определяется равенством (4.135). Парциальные статистические суммы \mathcal{Z}_i в \mathcal{Z}_{RG} заданы формулами вида (4.84), (4.80).

При $T > T_c$, начиная с шага $n_\tau + 1$ (см. (4.114)), коэффициенты сглаженных гамильтонианов в (4.83) описывают распределения гауссова типа (см. (4.107), (4.108)). Область температуры τ^* , в которой значения n_τ отличны от нуля ($n_\tau \geq 1$), задается выражениями (4.113) и называется критической (см. § 4). Ясно, что при $\tau > \tau^*$ в статической сумме сплава отсутствует множитель \mathcal{X}_{RG} , и при вычислении \mathcal{X} во всей области фазового пространства КП можно пользоваться гауссовой плотностью меры в качестве базисной [158]. Температуры $\tau > \tau^*$ считаем высокими. Исследованию различных свойств сплавов при $\tau > \tau^*$ посвящена следующая глава.

В данном параграфе вычислим свободную энергию сплава и связанные с ней свойства в критической области температур.

При $\tau > 0$ статистическая сумма сплава имеет такую структуру [178] (ср. с (4.140)):

$$\mathcal{X} = \bar{\mathcal{X}} \mathcal{X}_0 \mathcal{X}_{RG} \mathcal{X}_{LGR}, \quad (4.141)$$

где \mathcal{X}_{LGR} — результат интегрирования (4.83) по той области КП, в которой рекуррентные уравнения для коэффициентов $d^{(j+1)}$, $d^{(j)}$, $a_4^{(j+1)}$, $a_4^{(j)}$ имеют ПГР.

Чтобы получить свободную энергию сплава, как функцию состава и температуры, нужно выполнить преобразование Лежандра

$$F(T, c) = -k_B T \ln \mathcal{X} + N(\mu_a c_a + \mu_b c_b). \quad (4.142)$$

С учетом (4.141), (4.142) и явных выражений для $\bar{\mathcal{X}}$ (4.58), \mathcal{X}_0 (4.68), \mathcal{X}_{RG} (4.140) в критической области температур свободная энергия бинарного сплава [178]

$$F = F_0 + F_G + F_{RG} + F_{LGR}. \quad (4.143)$$

Здесь

$$F_0 = V_0 - k_B T [\ln 2 + \ln (0,348\sqrt{2})], \quad (4.144)$$

$$F_G = V_1 c_{ab} + \frac{1}{2} V_2 (0) c_{ab}^2 + k_B T \left[\frac{1}{2} a_2 c_{ab}^2 + \frac{1}{4!} a_4 c_{ab}^4 + (1 - s_1^{-3}) \ln (2\pi) \right] + \\ + \frac{1}{2} k_B T \left[\frac{(h')^2}{d'(0)} + a(h) + \frac{1}{N} \sum_{0 \leq k < B_1} \ln d''(k) \right], \quad (4.145)$$

где введено обозначение:

$$a(h') = \frac{a_1}{12} \left(\frac{h'}{d'(0)} \right)^4 + \frac{a_3}{3} \left(\frac{h'}{d'(0)} \right)^3 + \frac{a_4}{2} \left(\frac{h'}{d'(0)} \right)^2 J_1 + \\ + a_3 \frac{h'}{d'(0)} J_1 + \frac{a_4}{4} J_1^2, \quad (4.146)$$

$d''(k)$, $a_3 \dots$ заданы формулами (4.60), J_1 — (4.105), $h'(\mu)$ — корень уравнения (4.71). явный вид коэффициентов V_0 , V_1 , V_2 приведен

в приложении 3 (см. (П.57)—(П.60)). Формулы (4.143)—(4.145) записаны в расчете на одну частицу. Физическое содержание отдельных слагаемых в (4.144), (4.145) таково:

$$V_0 + V_1 c_{ab} + \frac{1}{2} V_2(0) c_{ab}^2$$

есть внутренняя энергия среднего кристалла, причем V_0 — энергия эквиатомного сплава ($c_a = c_b = 0,5$)—«базисной системы». Второе слагаемое (4.144) и третье (4.145) представляют собой конфигурационную энтропию сплава, записанную в виде разложения по степеням $c_a - c_b = c_{ab}$. Ясно, что четвертой степенью по c_{ab} можно ограничиться, если $c_{ab} \leq 0,1 \div 0,3$, другими словами, развиваемый подход лучше всего описывает сплавы, близкие по составу к эквиатомному. Он мало пригоден для сплавов состава — $c_a = 0,75$; $c_b = 0,25$ — а также слабо разбавленных растворов, когда $c_{ab} \rightarrow 1$.

Последнее слагаемое в (4.145)— вклад в энтропию сплава состояний, энергия которых явно зависит от конфигурации расположения ионов двух сортов по узлам решетки сплава.

При высоких температурах свободная энергия сплава

$$F_H = F_0 + F_G, \quad (4.147)$$

при этом суммирование в последнем члене формулы (4.145) ведется по всей ЗБ. В [167, 179] исследовались бинарные системы щелочных металлов в области температур, когда для свободной энергии справедлива формула (4.147).

Из (4.143) видно, что в окрестности T_c в выражении для свободной энергии появляются специфические слагаемые F_{RG} , F_{LGR} , к анализу которых мы приступим. Расчет части свободной энергии сплава ренормгрупповой симметрии F_{RG} аналогичен соответствующему расчету для модели Изинга, изложенному в [158, гл. 5]. Приведем подробные выкладки, см. также [178].

Согласно (4.140)

$$F_{RG} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{m_\tau} F_j^{RG}, \quad (4.148a)$$

где

$$F_j^{RG} = -k_B T \ln \mathcal{Z}_j. \quad (4.148b)$$

Верхняя граница суммирования в (4.148a) определяется из условия, что после m_τ шагов интегрирования на границе ЗБ в точках абсолютного минимума перенормированный коэффициент $d^{(m_\tau+1)}(\mathbf{k}^*) = 0$. На последующих шагах интегрирования статистической суммы (4.83) по слоям фазового пространства КП коэффициенты $d^{(m_\tau+i)}(\mathbf{k}) > 0$ $j > 1$, т. е. строго положительны [158, 178], и в рекуррентных соотношениях (4.85) для $d^{(m_\tau+i)}(\mathbf{k})$, $a_4^{(m_\tau+i)}$ реализуется ПГР (см. § 4).

Найдем число m_τ . Согласно (4.81а) условие $d^{(m_\tau+1)}(\mathbf{k}^*)=0$ можно расписать следующим образом:

$$d^{(m_\tau+1)}(\mathbf{k}^*)=a_2^{(m_\tau+1)}+\beta V_2(\mathbf{k}^*)=a_2^{(m_\tau)}+(\mathcal{M}^{(m_\tau)}-1)d^{(m_\tau)}(B_{m_\tau}, \mathbf{k}^*)+ \\ +\beta V_2(\mathbf{k}^*)=d^{(m_\tau)}(\mathbf{k}^*)+(\mathcal{M}^{(m_\tau)}-1)d^{(m_\tau)}(B_{m_\tau}, \mathbf{k}^*)=0. \quad (4.149a)$$

Из (4.72) имеем:

$$d^{(m_\tau)}(B_{m_\tau}, \mathbf{k}^*)=a_2^{(m_\tau)}+\langle \tilde{V}_2(\mathbf{k}) \rangle_{B_{m_\tau}, \mathbf{k}^*}=d^{(m_\tau)}(\mathbf{k}^*)+\frac{q}{S^{2m_\tau}} \quad (4.149b)$$

Подставив (4.149b) в (4.149a), найдем

$$d^{(m_\tau)}(\mathbf{k}^*)=-\frac{\mathcal{M}^{(m_\tau)}-1}{\mathcal{M}^{(m_\tau)}}\frac{q}{S^{2m_\tau}}, \quad (4.150a)$$

или см. (4.97)

$$d^{(m_\tau)}(\mathbf{k}^*)\approx\frac{\mathcal{R}^*+c_1 E_1^{m_\tau}}{S^{2m_\tau}}. \quad (4.150b)$$

В (4.150b) мы пренебрегли слагаемым $\sim c_2 \mathcal{R} E_2^{m_\tau}$, полагая, что $m_\tau \gg 1$, ($E_2 < 1$). В итоге получим уравнение, определяющее число m_τ — верхнюю границу суммирования в (4.148а):

$$\mathcal{R}^*+c_1 E_1^{m_\tau}=-\frac{\mathcal{M}^{m_\tau}-1}{\mathcal{M}^{m_\tau}}q. \quad (4.151)$$

Число m_τ зависит от характеристик конкретного сплава через c_1 (4.95а) и q (4.72), функция $\mathcal{M}^{(m_\tau)}$ (см. (4.82) является универсальной величиной, которую определяет параметр деления ЗБ на слои s . Парциальная статистическая сумма (см. (4.486))

$$\mathcal{X}_j=[Q(d^{(j-1)}, a_4^{(j-1)})^{N_{j-1}}[Q(P_2^{(j-1)}, P_4^{(j-1)})]^{N_j}] \quad (4.152a)$$

где см. [158, 178]:

$$Q(d^{(j-1)}, a_4^{(j-1)})=\sqrt[4]{\frac{12}{a_4^{(j-1)}}}x^{(j-1)}e^{x^{(j-1)}}K_{1/4}(x^{(j-1)}). \quad (4.152b)$$

$$Q(P_2^{(j-1)}, P_4^{(j-1)})=\frac{1}{\pi}\sqrt[4]{\frac{a_4^{(j-1)}}{12}}\frac{\sqrt{y^{(j-1)}}e^{y^{(j-1)}}K_{3/4}(y^{(j-1)})}{\sqrt{\mathcal{X}(x^{(j-1)})}}, \quad (4.152b)$$

$$x^{(j-1)} = \frac{3}{4} \frac{[a^{(j-1)}(B_{j-1}B_j)]^2}{a_4^{(j-1)}}, \quad (4.152г)$$

$$y^{(j-1)} = \frac{3}{4} \frac{[P_2^{(j-1)}]^2}{P_4^{(j-1)}} = \frac{3}{2} \frac{N_{j-1}}{N_j} \frac{\mathcal{K}(x^{(j-1)})}{\mathcal{L}(x^{(j-1)})}. \quad (4.152д)$$

Функции $\mathcal{K}(x)$, $\mathcal{L}(x)$ заданы формулами (4.80в).

В § 3 данной главы показано, если минимум $V_2(\mathbf{k})$ находится на границе ЗБ, то параметр деления фазового пространства КП на слои s — целое число: $s=2, 3, \dots$

При $s=2, 3$ $x^{(j)} < 1$, $y^{(j)} \gg 1$ [158] (см. (4.152г), (4.152д)) и для модифицированных функций Бесселя \mathcal{K}_γ можно воспользоваться следующими разложениями [158]:

$$\sqrt{2x^{(j)}} K_{1/4}(x^{(j)}) \approx \frac{\pi}{\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)} \left[1 - 4\gamma \sqrt{\frac{x^{(j)}}{2}} \right] e^{-x^{(j)}},$$

$$\sqrt{y^{(j)}} e^{y^{(j)}} K_{1/4}(y^{(j)}) \approx \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left[1 - \frac{3}{32} \frac{1}{y^{(j)}} \right],$$

$$\mathcal{K}(x^{(j)}) \approx \sqrt{2}\gamma \left[1 - 1,607 \sqrt{\frac{x^{(j)}}{2}} \right],$$

$$\gamma = \frac{\Gamma(3/4)}{\Gamma(1/4)} = 0,338, \quad \Gamma(1/4) = 3,626, \quad \Gamma(3/4) = 1,225. \quad (4.153)$$

С учетом (4.153), (4.152) формула (4.148а) для слагаемого свободной энергии сплава ренормгрупповой симметрии F_{RG} примет вид³⁹ [178] (детали расчета см. в [158])

$$\begin{aligned} F_{RG} = & -s_1^{-3} k_B T \left[-m_\tau s^{-3m_\tau} \ln s + \right. \\ & \left. + (1 - s^{-3m_\tau}) \left(1,043 - 0,828 \frac{\mathcal{K}^* + q}{\sqrt{u^*}} - \frac{1}{4} \ln u^* \right) - \right. \\ & \left. - 0,828 \frac{c_1}{\sqrt{u^*}} \frac{1 - (s^{-3} E_1)^{m_\tau}}{1 - s^{-3} E_1} \right]. \end{aligned} \quad (4.154)$$

Величины \mathcal{K}^* , u^* , q вычисляются по формулам (4.89), коэффициент c_1 задан выражениями (4.110), (4.112а, б).

Вычислим вклад в свободную энергию F_{LGR} , обусловленный той областью КП, в которой рекуррентные уравнения (4.85) имеют решения типа ПГР (4.107), (4.108).

Оставшийся в выражении для статистической суммы (4.83) интеграл

³⁹ Появление в выражении для F_{RG} «универсальных констант» типа 1,043, 0,828 связано с разложением функций \mathcal{K}_γ , $\mathcal{L}(x)$ по малым аргументам. Разложения (4.153) особенно точны при $s=3,586$ [158].

$$\mathcal{Z}_{m_\tau} = \int \dots \int \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} > \mathbf{B}_{m_\tau}} d^{(m_\tau)}(\mathbf{k}) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - \frac{1}{4!} \frac{d_4^{(m_\tau)}}{N_{m_\tau}} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 > \mathbf{B}_{m_\tau}} \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_4} \delta(\mathbf{k}_1 + \dots + \mathbf{k}_4) (d\rho)^{N_{m_\tau}} \right] \quad (4.155)$$

вычисляем с гауссовой плотностью меры в качестве базисной [158]. Выделим во втором слагаемом подынтегральной функции приводимые суммы и заменим одну из них средним значением, т. е.

$$\frac{1}{8} \frac{d_4^{(m_\tau)}}{N_{m_\tau}} \sum_{\mathbf{k}_1} \rho_{\mathbf{k}_1} \rho_{-\mathbf{k}_1} \sum_{\mathbf{k}_2} \rho_{\mathbf{k}_2} \rho_{-\mathbf{k}_2} \approx \frac{1}{2} A \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}},$$

$$A = \frac{1}{4} \frac{d_4^{(m_\tau)}}{N_{m_\tau}} \sum_{\mathbf{k} > \mathbf{B}_{m_\tau}} \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle, \quad A > 0. \quad (4.156)$$

Оставшиеся в экспоненте выражения (4.155) неприводимые суммы разложим в ряд. Отличными от нуля являются (см. (4.156)) гауссовы интегралы от четных произведений неприводимых сумм. Нулевой гауссов момент

$$\mathcal{Z}_{m_\tau}^{(0)} = \int \dots \int \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} > \mathbf{B}_{m_\tau}} (d^{(m_\tau)}(\mathbf{k}) + A) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right] (d\rho)^{N_\tau}. \quad (4.157)$$

Поскольку

$$d^{(m_\tau)}(\mathbf{k}) = d^{(m_\tau)}(\mathbf{k}^*) + \frac{1}{2} V_2''(\mathbf{k} - \mathbf{k}^*)^2 =$$

$$= d^{(m_\tau)}(\mathbf{k}^*) + 2b^2(\mathbf{k}^*)\beta |V_2(\mathbf{k}^*)| (\mathbf{k} - \mathbf{k}^*)^2 = 2b^2(\mathbf{k}^*)\beta |V_2(\mathbf{k}^*)| (\mathbf{k} - \mathbf{k}^*)^2$$

($d^{(m_\tau)}(\mathbf{k}^*) = 0$ из условия определения величины m_τ), то интеграл (4.157) легко вычисляется

$$\mathcal{Z}_{m_\tau}^{(0)} = \prod_{\mathbf{B}_{m_\tau+1} \leq \mathbf{k} \leq \mathbf{k}^*} \sqrt{\frac{2\pi}{A + 2b^2\beta |V_2(\mathbf{k}^*)| (\mathbf{k} - \mathbf{k}^*)^2}}.$$

Нулевое приближение для слагаемого свободной энергии F_{LGR} следующее:

$$F_{LGR}^{(0)} = \frac{k_B T}{2N} \sum_{\mathbf{B}_{m_\tau+1} \leq \mathbf{k} \leq \mathbf{k}^*} \ln [A + 2b^2\beta |V_2(\mathbf{k}^*)| (\mathbf{k} - \mathbf{k}^*)^2] - \frac{k_B T}{2} \frac{N_\tau}{N} \ln(2\pi),$$

$$N = s_1^3 s^{3m_\tau} N_\tau. \quad (4.158)$$

Заменяв в (4.158) суммирование по волновым векторам ЗБ интегрированием, получим

$$F_{LGR}^0 = k_B T N_\tau \cdot N^{-1} \left\{ \frac{1}{2} \ln [2b^2\beta |V_2(\mathbf{k}^*)| \mathbf{k}^{*2} (1 + \mathfrak{R})] - m_\tau \ln s - \right.$$

$$-\frac{1}{3} + \Re - (\sqrt{\Re})^3 \operatorname{arctg} \frac{1}{\sqrt{\Re}} - \frac{1}{2} \ln(2\pi) \}, \quad (4.159)$$

где

$$\Re = \frac{As^{2m_i}}{2b^2\beta |V_2(\mathbf{k}^*)| \cdot (\mathbf{k}^*)^2}. \quad (4.160)$$

Определим величину A . Из (4.157), (4.156), (4.159) и

$$\frac{1}{N_\tau} \sum_{\mathbf{k} > B_{m_i}} \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{N_\tau} \frac{2}{k_B T} \frac{\partial F_{LGR}^0}{\partial A}$$

имеем

$$As^{2m_i} = \frac{3}{4} \frac{u_{m_i}}{2b^2\beta |V_2(\mathbf{k}^*)| (\mathbf{k}^*)^2} \left(1 - \sqrt{\Re} \operatorname{arctg} \frac{1}{\sqrt{\Re}} \right), \quad (4.161)$$

где $u_{m_i} = a_4^{(m_i)} s^{4m_i}$ (см. (4.87)). Подставив (4.161) в (4.160), получим уравнение, определяющее

$$\Re = \frac{3}{4} \tilde{u}_{m_i} \left(1 - \sqrt{\Re} \operatorname{arctg} \frac{1}{\sqrt{\Re}} \right), \quad (4.162)$$

$$\tilde{u}_{m_i} = \frac{u_{m_i}}{[2b^2\beta |V_2(\mathbf{k}^*)| k^{*2}]^2} \approx \frac{u^*}{[2b^2\beta |V_2(\mathbf{k}^*)| k^{*2}]^2}.$$

Окончательно [158, 178]:

$$F_{LGR} = k_B T s_i^{-3} s^{-3m_i} \left\{ \frac{1}{2} \ln [2b^2\beta |V_2(\mathbf{k}^*)| k^{*2} (1 + \Re)] - m_i \ln s - \frac{1}{3} + \Re - (\sqrt{\Re})^3 \operatorname{arctg} \frac{1}{\sqrt{\Re}} - \frac{1}{2} \ln(2\pi) \right\} \quad (4.163)$$

Как видно из формул (4.156) — (4.160), часть свободной энергии сплава F_{LGR} описывает вклад эффектов ближнего порядка, особенно важных в окрестности T_c . В следующей главе показано, что

$\langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle$ непосредственно связан с фурье-компонентами параметра корреляции, характеризующего ближний порядок в сплаве (фурье-компонентами параметра ближнего порядка) [180].

Таким образом, все слагаемые выражения (4.143) для свободной энергии сплава при $T > T_c$ вычислены. Формула (4.143) с учетом (4.154), (4.163) принимает вид

$$F = F_0 + F_G - s_i^{-3} k_B T \left\{ (1 - s^{-3m_i}) \times \right. \\ \left. \times \left[1,043 - 0,828 \frac{\mathcal{R}^* + q}{\sqrt{u^*}} - \frac{1}{4} \ln u^* \right] - \right. \\ \left. - 0,828 \frac{c_i}{\sqrt{u^*}} \frac{1 - (s^{-3} E_i)^{m_i}}{1 - s^{-3} E_i} + \right.$$

$$+s^{-3m_1} \left[\frac{1}{2} \ln(2b^2\beta | V_2(\mathbf{k}^*) | k^{*2} (1+r)) - \frac{1}{3} + \right. \\ \left. + r - (\sqrt{r})^3 \operatorname{arctg} \frac{1}{\sqrt{r}} - \frac{\ln(2\pi)}{2} \right] \Bigg\}, \quad (4.164)$$

где F_0 и F_G заданы выражениями (4.144) и (4.145).

Выделим в F (4.164) явную зависимость от τ — отхода температуры от T_c . Для этого решим уравнение (4.151) относительно m_1 . С точностью до τ^2 (см. (4.110)):

$$c_1 = \tau(c_{11} + c_{12}).$$

Поскольку $\mathcal{R}^* < 0$ [158], то

$$m_1 = -\frac{\ln \tau}{\ln E_1} + \frac{\ln \left\{ (c_{11} + c_{12})^{-1} \left[|\mathcal{R}^*| - (\mathcal{M}^{(m_1)} - 1) q (\mathcal{M}^{(m_1)})^{-1} \right] \right\}}{\ln E_1} \approx \\ \approx -\frac{\ln \tau}{\ln E_1} + \frac{\ln \left[(c_{11} + c_{12})^{-1} |\mathcal{R}^*| \right]}{\ln E_1}. \quad (4.165)$$

При выводе (4.165) учтено, что в ПГР $\mathcal{M}^{(m_1)} \rightarrow 1$ [158], см. также § 4 данной главы.

Представим s^{-3m_1} , $E_1^{m_1}$ в виде [158] (см. (4.165)):

$$s^{-3m_1} = \Xi \tau^{3\nu}, \quad \Xi = s^{-3 \ln \left(\frac{\mathcal{R}^*}{c_{11} + c_{12}} \right) / \ln E_1}, \\ E_1^{m_1} = \frac{|\mathcal{R}^*|}{c_{11} + c_{12}} \frac{1}{\tau}, \quad \nu = \frac{\ln s}{\ln E_1}. \quad (4.166)$$

Величина $\nu \approx 0,6$ в (4.166) — критический индекс корреляционной длины [158]. Подставив (4.166) в (4.164), имеем [178]:

$$\bar{F} = F_0 + F_G - k_B T s_1^{-3} \left[f_1 + \Xi \tau^{3\nu} (-f_1 + \bar{\mathcal{R}} f_2 + f_3) - \right. \\ \left. - \tau \frac{c_{11} + c_{12}}{\beta_c | V_2(\mathbf{k}^*) |} f_2 \right] \quad (4.167)$$

Слагаемое, пропорциональное $\tau^{3\nu}$, — часть свободной энергии, которая дает в критической области температур нерегулярный вклад в теплоемкость и другие термодинамические характеристики сплава. Необходимо отметить, что развиваемый подход позволил получить явные аналитические выражения для коэффициентов при τ и $\tau^{3\nu}$:

$$f_1 = 1,043 + 0,828 \frac{\bar{\mathcal{R}} - q}{\sqrt{\bar{u}}} - \frac{1}{2} \ln(\beta_c | V_2(\mathbf{k}^*) | \sqrt{\bar{u}});$$

$$f_2 = 0,828 \frac{1}{\sqrt{\bar{u}}} \frac{1}{1 - s^{-3} E_1};$$

$$f_3 = -\frac{1}{2} \ln(2b^2 \beta_c |V_2(\mathbf{k}^*)| k^{*2}(1 + \Re)) + \frac{1}{3} - \Re + (\sqrt{\Re})^3 \operatorname{arctg} \frac{1}{\sqrt{\Re}} + \frac{1}{2} \ln(2\pi). \quad (4.168)$$

Функции f_1, f_2, f_3 (4.168), в равной степени c_{11}, c_{12} (4.112а, б), не зависят от τ . Формула (4.167) выведена с точностью до τ^2 . Поэтому во всех последующих выражениях сохраняются члены порядка не выше $3\nu \approx 1,8$.

Свободная энергия сплава неявно через c_{11} (4.112а) зависит от величины h , которая определяется уравнением (4.71). С учетом явных выражений для Ξ (4.166), c_{11} (4.112а) уравнение (4.71) переписывается таким образом:

$$\frac{\partial \ln \bar{\mathfrak{K}}}{\partial h} = - \left[\frac{h}{d'(0)} + \frac{1}{2} \frac{\partial a(h)}{\partial h} \right] + s_1^{-3} \left[\frac{3\nu}{c_{11} + c_{12}} \Xi \tau^{3\nu} (-f_1 + \bar{\mathfrak{K}} f_2 + f_3) - \frac{\tau f_2}{\beta_c |V_2(\mathbf{k}^*)|} \right] \frac{\partial c_{11}}{\partial h} = 0, \quad (4.169)$$

где согласно (4.146), (4.112а), (4.70б)

$$\frac{\partial a(h)}{\partial h} = a_3 \frac{h^2}{|d'(0)|^3} + a_3 \frac{J_1}{d'(0)} + \frac{a_4}{3} \frac{h^3}{|d'(0)|^4} + a_4 \frac{h}{|d'(0)|^2} J_1, \quad (4.170)$$

$$\frac{\partial c_{11}}{\partial h} = \left\{ a_3 \frac{\beta_c V_2(0)}{|d'(0)|^2} + 2a_4 \frac{\beta_c V_2(0)}{|d'(0)|^3} h - \frac{a_4}{|d'(0)|^2} \beta_c \frac{\partial h}{\partial \beta} \right\}_{\beta = \beta_c} \frac{1}{\omega}.$$

Используя определение величины h (4.60), имеем

$$\beta_c \frac{\partial h}{\partial \beta} \Big|_{\beta = \beta_c} = h \Big|_{\beta = \beta_c} - a_2 c_{ab} - \frac{a_4}{3!} c_{ab}^2. \quad (4.171)$$

Символом $h|_{\beta = \beta_c} = h_c$ обозначен корень уравнения (4.104б). В окрестности температуры фазового перехода второго рода ($\tau \ll 1$) величину $|d'(0)|^{-n}$, фигурирующую в (4.169), (4.170), можно в линейном по τ приближении записать в виде

$$\frac{1}{|d'(0)|^n} \approx \frac{1}{|d'_c(0)|^n} - \frac{n \beta_c |V_2(0)|}{|d'_c(0)|^{n+1}} \tau, \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

$$d'_c(0) = a_2 + \beta_c V_2(0) + \frac{a_4}{2} (c_a - c_b)^2. \quad (4.172)$$

Зависимость J_1 (4.105) от τ следующая (см. (4.172)):

$$J_1 = J_1(\beta_c) + J_1'(\beta_c) \tau + O(\tau^2) + \dots, \quad (4.173)$$

где

$$J_1(\beta_c) = \frac{1}{N} \sum_{0 \leq \mathbf{k} \leq \mathbf{B}_1} |d'_c(\mathbf{k})|^{-1},$$

$$d'_c(\mathbf{k}) = a_2 + \beta_c V_2(\mathbf{k}) + \frac{a_4}{2} c_{ab}^2,$$

$$J'_1(\beta_c) = -\beta_c \frac{\partial J_1}{\partial \beta} \Big|_{\beta=\beta_c}$$

Структура уравнения (4.169) «подсказывает» зависимость величины h (4.60) от температуры

$$h = h_c + \tau h_1 + \tau^{3\nu} h_{3\nu} + \dots \quad (4.174)$$

Ищем h с точностью до слагаемых $\tau^{3\nu}$. Подставим (4.172) — (4.174) в (4.169) и учтем (4.170), (4.171). Уравнения, определяющие коэффициенты $h_{3\nu}, h_1, \dots$, следующие [178]:

$$\begin{aligned} s_1^{-3} \frac{3\nu}{c_{11} + c_{12}} \Xi_c \left(-f_1 + \bar{\mathcal{R}} f_2 + f_3 \right) \frac{\partial c_{11}}{\partial h} \Big|_{\beta=\beta_c} - h_{3\nu} \mathcal{D} = 0, \\ \frac{a_4}{3} \frac{2\beta_c |V_2(0)|}{[d'_c(0)]^2} h_c^3 + \frac{a_3}{2} \frac{3\beta_c |V_2(0)|}{[d'_c(0)]^4} h_c^2 + \frac{\beta_c |V_2(0)|}{[d'_c(0)]^2} h_c + \\ + \frac{a_4}{2} \left[J_1(\beta_c) \frac{2\beta_c |V_2(0)|}{(d'_c(0))^3} - \frac{J'_1(\beta_c)}{(d'_c(0))^2} \right] h_c + \\ + \frac{a_3}{2} \left[J_1(\beta_c) \frac{\beta_c |V_2(0)|}{(d'_c(0))^2} - \frac{J'_1(\beta_c)}{d'_c(0)} \right] - s_1^{-3} \frac{f_2}{\beta_c |V_2(\mathbf{k}^*)|} \frac{\partial c_{11}}{\partial h} \Big|_{\beta=\beta_c} - \\ - h_1 \mathcal{D} = 0. \end{aligned} \quad (4.175)$$

Здесь введено обозначение:

$$\mathcal{D} = \frac{1}{d'_c(0)} + \frac{a_4}{2} \frac{J_1(\beta_c)}{[d'_c(0)]^2} + a_3 \frac{h_c}{[d'_c(0)]^3} + \frac{a_4}{2} \frac{h_c^2}{[d'_c(0)]^4}.$$

Символы Ξ_c , $\partial c_{11}/\partial h|_{\beta=\beta_c}$ означают, что эти величины (см. формулы (4.170); (4.166), (4.89)) вычисляются при $T = T_c$. Решив (4.175), найдем h_c . Далее, из уравнений (4.175) несложно вычислить коэффициенты $h_1, h_{3\nu}$, являющиеся функциями состава и атомных характеристик сплава. Если подставить значение h (4.174) в формулы для F_G (4.145), c_{11} (4.112a), Ξ (4.166), получим окончательное выражение для свободной энергии сплава, как функции состава сплава и температуры при $T > T_c$. Эта задача решена нами в аналитическом виде.

Используя (4.167), нетрудно вывести формулы для энтропии и теплоемкости сплава при $T > T_c$. По определению

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T},$$

где производная по температуре

$$\frac{\partial}{\partial T} + \frac{1}{T_c} \frac{\partial}{\partial \tau}.$$

Подробная формула для энтропии сплава приведена в [178]. В теплоемкость сплава

$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T}$$

дают вклад только слагаемые энтропии S_{RG}, S_{LGR} , связанные с учетом корреляционных эффектов [178]. Согласно [178]

$$C_V = s_1^{-3} k \left\{ \frac{T}{T_c} 2 \left[3v \Xi(-f_1 + \bar{\mathcal{A}}f_2 + f_3) \tau^{3v-1} - \frac{c_{11} + c_{12}}{\beta_c |V_2(\mathbf{k}^3)|} f_2 \right] + \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 [(3v-1)(-f_1 + \bar{\mathcal{A}}f_2 + f_3) \tau^{3v-2}] \right\}. \quad (4.176)$$

Слагаемое C_V (4.176), пропорциональное τ^{3v-2} , обуславливает нерегулярное поведение теплоемкости сплава вблизи температуры фазового перехода.

Таким образом, получена температурная зависимость термодинамических свойств бинарного сплава замещения при $T > T_c$. Термодинамические характеристики сплава представлены в виде рядов по степеням $\tau^{3v}, \tau^{3v-1} \dots$. При этом имеются явные выражения для коэффициентов, фигурирующих при $\tau^{3v}, \tau^{3v-1} \dots$ [178].

Аналогичные расчеты F, S, C_V сплава при $T < T_c$ имеют свою специфику, связанную с появлением в системе дальнего упорядочения (отличного от нуля значения параметра дальнего порядка). Они выполнены в следующем параграфе.

§ 7. Свободная энергия, энтропия, теплоемкость и параметр дальнего порядка при $T < T_c$

Случай $T < T_c$ имеет свои особенности. Прежде всего, при интегрировании выражения для статистической суммы (4.83), начиная с некоторого шага интегрирования n_τ (n_τ зависит от τ), перенормированный коэффициент сглаженного гамильтониана в (4.83) $d^{(n_\tau)}(\mathbf{k})$ в оставшейся (непроинтегрированной) части ЗБ ($\mathbf{k} \in [B_{n_\tau}, \mathbf{k}^*]$) является отрицательной величиной. Это соответствует появлению в сплаве отличного от нуля параметра дальнего порядка (см. § 4, 5).

В [158] доказано, что точка n_τ , которая находится из условия

$$d^{(n_\tau)}(B_{n_\tau}) = 0, \quad (4.177)$$

определяет появление в рекуррентных соотношениях (4.85), начиная с шага $n_\tau + 1$, новых специфических решений, названных «инверсным гауссовым режимом» [158]. Блочные гамильтонианы задачи с номерами $1 \leq n \leq n_\tau$ имеют симметрию ренормализационной группы. Определим n_τ . Используя решения рекуррентных уравнений в КР (4.97), условие (4.177) можно переписать в виде

$$d^{(n_r)}(\mathbf{B}_{n_r}) = \frac{R^* + c_1 E_1^{n_r} + c_2 R E_2^{n_r} + q}{s^{2n_r}} = 0, \quad (4.178)$$

R^* , c_1 , c_2 заданы соответственно формулами (4.89), (4.95). Поскольку собственные значения матрицы линеаризации рекуррентных соотношений $E_2 < 1$, то при $n_r \gg 1$ третьим слагаемым в числителе (4.178) можно пренебречь и получить с учетом (4.110), (4.86в) следующее выражение:

$$n_r = -\frac{\ln |\tau|}{\ln E_1} + \frac{\ln [(\mathcal{R}^* + 2k^* b^2 \beta |V_2(\mathbf{k}^*)|)(c_{11} + c_{12})^{-1}]}{\ln E_1}. \quad (4.179)$$

Интересно сравнить (4.179) с выражением для «точки окончания» режима ренормализационной группы (КР) при $T > T_c$ (4.165).

Для слагаемых свободной энергии сплава F_0 , F_G , F_{RG} при $T < T_c$ остаются те же выражения (4.144), (4.145), (4.154), что и при $T > T_c$, только в формуле (4.154) следует m_r заменить на n_r (4.179).

Аналогично, как это сделано при $T > T_c$, выделим в F_{RG} явную зависимость от температуры отхода от T_c . Для этого представим s^{-3n_r} и $E_1^{n_r}$ в виде

$$s^{-3n_r} = |\tau|^{3\nu} \mathcal{A}^{3\nu}, \quad E_1^{n_r} = \frac{1}{\mathcal{A} |\tau|},$$

$$\mathcal{A} = \frac{c_{11} + c_{12}}{\mathcal{R}^* + 2k^* b^2 \beta |V_2(\mathbf{k}^*)|}. \quad (4.180)$$

Коэффициент \mathcal{A} из-за знаменателя слабо зависит от τ . После подстановки (4.180) в (4.154) получим [178]:

$$F_{RG} = -s_1^{-3} k_B T [-n_r \mathcal{A}^{3\nu} \ln s |\tau|^{3\nu} + \\ + (1 - \mathcal{A}^{3\nu} |\tau|^{3\nu}) \tilde{\varphi}_1 + (|\tau| - \mathcal{A}^{3\nu-1} |\tau|^{3\nu}) \tilde{\varphi}_2], \quad (4.181)$$

где

$$\tilde{\varphi}_1 = 1,043 - 0,828 \frac{|\mathcal{R}^* + q|}{\sqrt{u^*}} - \frac{1}{4} \ln u^*,$$

$$\tilde{\varphi}_2 = 0,828 \frac{c_{11} + c_{12}}{\sqrt{u^*}} (1 - s^{-3} E_1)^{-1}. \quad (4.182)$$

Приступим к расчету части свободной энергии сплава, соответствующей «инверсному гауссову режиму». Необходимо вычислить интеграл вида (4.155), в котором индексы m_r следует заменить на n_r . Отметим, что $d^{(n_r+1)}(\mathbf{k}) < 0$ в области $\mathbf{k} \in [\mathbf{B}_{n_r}, \mathbf{k}^*]$. В § 5 показано, что при $T < T_c$ появление отличного от нуля значения дальнего порядка связано с КП $\rho_{\mathbf{k}}$, отвечающими звезде вектора \mathbf{k}^* , где фурье-образ потенциала упорядочения имеет абсолютный минимум:

$$\langle \rho_{\mathbf{k}_i} \rangle = \gamma_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}_i}, \quad (4.183)$$

$\varepsilon_{k_i}^*$ — коэффициенты, характеризующие симметрию одночастичной функции распределения (см. (4.125)). Напомним, что γ — параметр дальнего порядка.

Выделим в \mathcal{X}_{n_i} (4.155) часть, связанную с появлением в системе дальнего порядка. Для этого представим КП ρ_k в виде [158, 178]

$$\rho_k = \rho'_k + \sqrt{N}\gamma\varepsilon_k\delta_{k,k^*}. \quad (4.184)$$

Чтобы продемонстрировать, как преобразуется подынтегральное выражение (4.155) после подстановки (4.184), распишем слагаемое

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{k > B_{n_i}} d^{(n_i)}(\mathbf{k}) \rho_k \rho_{-k} &= \frac{1}{2} \sum_{k \neq k^*} d^{(n_i)}(\mathbf{k}) \rho'_k \rho'_{-k} + \frac{1}{2} d^{(n_i)}(\mathbf{k}^*) \sum_{k'} \rho'_{k'} \rho'_{-k^*} + \\ &+ d^{(n_i)}(\mathbf{k}^*) (\sqrt{N}\gamma) \sum_{k'} \varepsilon_{-k'} \rho'_{k'} + \frac{1}{2} d^{(n_i)}(\mathbf{k}^*) (\sqrt{N}\gamma)^2 \sum_{k'} \varepsilon_{k'} \varepsilon_{-k'}. \end{aligned}$$

Более подробные формулы преобразования интеграла \mathcal{X}_{n_i} (4.155) подстановкой (4.184) приведены в [178]. В результате выделения в \mathcal{X}_{n_i} с помощью подстановки (4.184) макроскопической части, коэффициент при $\rho'_k \rho'_{-k}$ перенормировывается: $d^{(n_i)} \rightarrow \tilde{d}^{(n_i)}$, где [178]

$$\begin{aligned} \tilde{d}^{(n_i)}(\mathbf{k}) &= d^{(n_i)}(\mathbf{k}) + 3 |d^{(n_i)}(\mathbf{k}^*)| = \\ &= d^{(n_i)}(\mathbf{k}^*) + 2b^2\beta |V_2(\mathbf{k}^*)| (\mathbf{k} - \mathbf{k}^*)^2 + 3 |d^{(n_i)}(\mathbf{k}^*)| = \\ &= 2b^2\beta |V_2(\mathbf{k}^*)| (\mathbf{k} - \mathbf{k}^*)^2 + 2 |d^{(n_i)}(\mathbf{k}^*)| > 0. \end{aligned} \quad (4.185)$$

В силу (4.185) интегралы \mathcal{X}_{n_i} можно рассчитывать по гауссовым моментам. Опуская детали расчета (заинтересованный читатель их может найти в [178]), приводим выражение для \mathcal{X}_{n_i} , которое мы более подробно исследуем

$$\begin{aligned} \mathcal{X}_{n_i} &= \exp(-\beta F_M) \prod_{B_{n_i} \leq k < k^*} \sqrt{\frac{2\pi}{\tilde{d}^{(n_i)}(\mathbf{k})}} \exp(-H_4 N_\tau^2 \tilde{J}^2) \times \\ &\times \prod_R \int \dots \int \exp[-H_2(\rho_{R'}) N_\tau \tilde{J} - H(\rho_{R'})] d\rho_{R'}. \end{aligned} \quad (4.186)$$

Здесь

$$\rho_{R'} = \frac{1}{\sqrt{N^*}} \sum_k \rho'_{k'} e^{-ik'R},$$

N^* — число неэквивалентных векторов в звезде $\{\mathbf{k}^*\}$, F_M — вклад в свободную энергию сплава, связанный с дальним порядком:

$$\beta F_M = \frac{1}{2} d^{(n_i)}(\mathbf{k}^*) \gamma_{R^*}^2 N^* + \frac{1}{4!} \frac{a_4^{(n_i)}}{N_\tau} N \gamma_R^4 N^{*2}, \quad (4.187)$$

где, см. [178]

$$\gamma_{R^*}^2 = \gamma^2 \varepsilon_{R^*}^2, \quad \varepsilon_{R^*}^2 = \frac{1}{N^*} \sum_{\mathbf{k}^*} \varepsilon_{\mathbf{k}^*} \varepsilon_{-\mathbf{k}^*},$$

$$H_4 = \frac{1}{8} \frac{a_4^{(n_i)}}{N_\tau},$$

$$H(\rho_{R^*}) = N^* \left[d^{(n_i)}(\mathbf{k}^*) (\sqrt{N} \gamma_{R^*}) \rho_{R^*} + \frac{1}{3!} \frac{a_4^{(n_i)}}{N_\tau} (\sqrt{N} \gamma_{R^*})^3 N^* \rho_{R^*}^3 + \frac{1}{2} \tilde{d}^{(n_i)}(\mathbf{k}^*) \rho_{R^*}^2 + \frac{1}{3!} \frac{a_4^{(n_i)}}{N_\tau} (\sqrt{N} \gamma_{R^*}) N^* \rho_{R^*}^3 + \frac{1}{4!} \frac{a_4^{(n_i)}}{N_\tau} N^* \rho_{R^*}^4 \right],$$

$$H_2(\rho_{R^*}) = N^* \left[\frac{1}{2} \frac{a_4^{(n_i)}}{N_\tau} (\sqrt{N} \gamma_{R^*}) \rho_{R^*} + \frac{1}{4} \frac{a_4^{(n_i)}}{N_\tau} \rho_{R^*}^2 \right], \quad (4.188)$$

$$\tilde{J} = \frac{1}{N_\tau} \sum_{B_{n_i}, \mathbf{k} \leq \mathbf{k}^*} [\tilde{d}^{(n_i)}(\mathbf{k})]^{-1}, \quad N_\tau = N S_1^{-3} S^{-3n_i}. \quad (4.189)$$

Вычислим интеграл (4.186). Поскольку ρ_{R^*} является макроскопической переменной, то ее можно представить в виде

$$\rho_{R^*} = \sqrt{N} \rho'_{R^*}. \quad (4.190)$$

С учетом (4.190) и подстановки

$$\rho'_{R^*} = \rho_{R^*}^0 - \gamma_{R^*}$$

подынтегральное выражение в (4.186) переписывается таким образом:

$$H_2(\rho_{R^*}) N_\tau \tilde{J} + H(\rho_{R^*}) = N \left[a_0^* + a_1^* \rho_{R^*}^0 + \frac{1}{2} a_2^* (\rho_{R^*}^0)^2 + \frac{1}{4!} a_4^* (\rho_{R^*}^0)^4 \right]. \quad (4.191)$$

Здесь

$$a_0^* = \frac{1}{2} \tilde{d}^{(n_i)}(\mathbf{k}^*) \gamma_{R^*}^2 - \frac{1}{4} a_4^{(n_i)} \tilde{J} \gamma_{R^*}^2 - \frac{1}{8} a_4^{(n_i)} N^* S_1^3 S^{3n_i} \gamma_{R^*}^4,$$

$$a_1^* = -\tilde{d}^{(n_i)}(\mathbf{k}^*) \gamma_{R^*} + \frac{1}{3} a_4^{(n_i)} N^* S_1^3 S^{3n_i} \gamma_{R^*}^3,$$

$$a_2^* = \tilde{d}^{(n_i)}(\mathbf{k}^*) + \frac{1}{2} a_4^{(n_i)} \tilde{J} - \frac{1}{2} a_4^{(n_i)} N^* S_1^3 S^{3n_i} \gamma_{R^*}^2,$$

$$a_4^* = a_4^{(n_i)} N^* S_1^3 S^{3n_i}. \quad (4.192)$$

Из условия минимума F_M (4.187) по параметру γ_R имеем

$$\gamma_R^2 = \frac{6 |d^{(n)}(\mathbf{k}^*)|}{a_4^{(n)} s_1^3 s^{3n} N^*}. \quad (4.193)$$

Подставив в (4.192) явное выражение для γ_R^2 (4.193), можно убедиться, что

$$a_1^* = 0. \quad (4.194)$$

При выводе (4.194) учтено, что (см. (4.185))

$$\tilde{d}^{(n)}(\mathbf{k}^*) = 2 |d^{(n)}(\mathbf{k}^*)|.$$

Статистическая сумма (4.186) с учетом (4.191)–(4.194) [178]

$$\mathcal{R}_{n,} = e^{-\beta F_M} e^{-\beta F_{n,}} \prod_{\mathbf{R}^*} \int \exp \left[-N \left(\frac{1}{2} a_2^* (\rho_{\mathbf{R}^*}^0)^2 + \frac{1}{4!} a_4^* (\rho_{\mathbf{R}^*}^0)^4 \right) \right] d\rho_{\mathbf{R}^*}^0, \quad (4.195)$$

где

$$F_{n,} = \left[\frac{3}{2} |d^{(n)}(\mathbf{k}^*)| \tilde{J} - \frac{1}{8} a_4^{(n)} \tilde{J}^2 - \frac{1}{2} \tilde{J}_1 + \frac{1}{2} \ln(2\pi) \right] \frac{N_{\tau}}{N}, \quad (4.196)$$

$$\tilde{J}_1 = \frac{1}{N_{\tau}} \sum_{\mathbf{B}_{n,} \leq \mathbf{k} < \mathbf{k}^*} \ln [\tilde{d}^{(n)}(\mathbf{k})], \quad (4.197)$$

Итак, нам осталось вычислить интеграл следующего вида:

$$\int \exp \left\{ -N \left[\frac{1}{2} a_2^* (\rho_{\mathbf{R}^*}^0)^2 + \frac{1}{4!} a_4^* (\rho_{\mathbf{R}^*}^0)^4 \right] N^* \right\} d\rho_{\mathbf{R}^*}^0 = \int e^{-NE(\rho_{\mathbf{R}^*}^0)N^*} d\rho_{\mathbf{R}^*}^0, \quad (4.198)$$

где

$$E(\rho_{\mathbf{R}^*}^0) = G^* (\rho_{\mathbf{R}^*}^0)^4 - B^* (\rho_{\mathbf{R}^*}^0)^2, \quad (4.199)$$

$$B^* = \frac{1}{2} a_2^*, \quad G^* = \frac{1}{4!} a_4^*. \quad (4.200)$$

Выделим в коэффициентах B^* , G^* (4.200) явную зависимость от τ [158, 178]

$$B^* = |\tau|^{2\nu} B_0^*,$$

$$B_0^* = \frac{1}{2} |\mathcal{R}_{n,}| \left(1 - \frac{1}{4} \frac{u_n L(x^*)}{|\mathcal{R}_{n,}|^2} \right) \left(\frac{c_{11} + c_{12}}{|\mathcal{R}^*| + 2k^* b^2 \beta |V_2(\mathbf{k}^*)|} \right)^{2\nu}, \quad (4.201)$$

$$G^* = |\tau|^\nu G_0^*,$$

$$G_0^* = \left(\frac{c_{11} + c_{12}}{|\mathcal{R}^*| + 2k^* b^2 \beta |V_2(\mathbf{k}^*)|} \right)^\nu \frac{u_n}{4!} s_1^3. \quad (4.202)$$

При выводе (4.201), (4.202) учтены соотношения:

$$d^{(n_i)}(\mathbf{k}^*) = \frac{\mathcal{R}_{n_i}}{s^{2n_i}}, \quad a_4^{n_i} = \frac{u_{n_i}}{s^{4n_i}},$$

$$s^{-2n_i} = \left(\frac{c_{11} + c_{12}}{|\mathcal{R}^*| + 2k^* b^* \beta |V_2(\mathbf{k}^*)|} \right)^{2\nu} |\tau|^{2\nu},$$

$$a_2^* = - |d^{(n_i)}(\mathbf{k}^*)| + \frac{1}{4} \frac{a_4^{(n_i)}}{|d^{(n_i)}(\mathbf{k}^*)|} L(x^*), \quad (4.203)$$

$$\tilde{J} = \frac{1}{N_{\tau} B_{n_i} \leq \mathbf{k} < \mathbf{k}^*} \sum [\bar{d}^{(n_i)}(\mathbf{k})]^{-1} \approx L(x) [2 |d^{(n_i)}(\mathbf{k}^*)|]^{-1}, \quad (4.204)$$

где

$$L(x^*) = 3 \frac{x^* - \arctg x^*}{x^{*3}}, \quad x^* = \frac{1}{s^{n_i} s_1} \sqrt{\frac{k^{*2} b^{*2} \beta |V_2(\mathbf{k}^*)|}{|d^{(n_i)}(\mathbf{k}^*)|}}. \quad (4.205)$$

Расчет \tilde{J} (4.204) описан в [158], поэтому мы ограничились приведением окончательного результата. Формулу (4.203) можно получить, если подставить (4.193) и (4.204) в выражение для a_2^* (4.192) и учесть (4.185). Формула для s^{-2n_i} следует из (4.179).

Точки экстремума функции $E(\rho_R^0)$ (4.199) ищутся из условия

$$\partial E(\rho^0) / \partial \rho^0 = 0,$$

которое с учетом (4.201), (4.202) принимает вид

$$(2G_0^* |\tau|^\nu (\rho_R^0)^2 - B_0^* |\tau|^{2\nu}) \rho_R^0 = 0. \quad (4.206)$$

Решения уравнения (4.206) таковы:

$$\rho_1^* = 0, \quad \rho_2^* = |\tau|^\nu \left(\frac{B_0^*}{2G_0^*} \right)^{1/2}, \quad \rho_3^* = - |\tau|^\nu \left(\frac{B_0^*}{2G_0^*} \right)^{1/2}. \quad (4.207)$$

Распишем выражения B_0^* , G_0^* , фигурирующие в (4.207). Для этого воспользуемся общими решениями линеаризованных рекуррентных уравнений для \mathcal{R}_{n_i} , u_{n_i} (см. (4.96), (4.97)), подставим их в формулы (4.201), (4.202). В предположении, что $n_\tau \gg 1$, получим [178]:

$$\mathcal{R}_{n_i} = \mathcal{R}^* + c_1 E_1^{n_i} = \frac{2k^{*2} b^{*2} \beta_c |V_2(\mathbf{k}^*)|}{1 + \tau}, \quad (4.208)$$

$$u_{n_i} = u^* + c_1 \mathcal{R}' E_1^{n_i} = \frac{|\beta_c |V_2(\mathbf{k}^*)|}{(1 + \tau)^2} \left[\bar{u} - (\mathcal{R}')^0 (2k^{*2} b^2 - \bar{\mathcal{R}}) \sqrt{\bar{u}} \right]. \quad (4.209)$$

Напомним, что $\bar{\mathcal{R}}$, \bar{u} определяются выражениями (4.89). С учетом (4.208), (4.209)

$$B_0^* = \frac{1}{2} \frac{2k^{*2}b^2\beta_c |V_2(k^*)|}{1+\tau} \left(1 - \frac{1}{4}\tilde{u}L(x^*)\right) \times \\ \times \left(\frac{c_{11} + c_{12}}{|2k^{*2}b^2 - \bar{\mathcal{R}}| \beta_c |V_2(k^*)|} \right)^{2\nu}, \quad (4.210)$$

$$G_0^* = \frac{s_1^3}{4!} \frac{(\beta_c V_2(k^*))^2}{(1+\tau)^2} \left[\bar{u} - (\mathcal{R}')^0 (2k^{*2}b^2 - \bar{\mathcal{R}}) \sqrt{\bar{u}} \right] \times \\ \times \left(\frac{c_{11} + c_{12}}{|2k^{*2}b^2 - \bar{\mathcal{R}}| \beta_c |V_2(k^*)|} \right)^\nu, \quad (4.211)$$

где

$$\tilde{u} = \frac{u_n}{|\mathcal{R}'_n|^2} = \frac{1}{(2k^{*2}b^2)^2} \left[\bar{u} - (\mathcal{R}')^0 (2k^{*2}b^2 - \bar{\mathcal{R}}) \sqrt{\bar{u}} \right]. \quad (4.212)$$

Окончательное выражение для нетривиального решения уравнения (4.206) следующее:

$$\rho_2^* = |\tau|^{\nu/2} (1+\tau)^{1/2} \left(\frac{c_{11} + c_{12}}{\beta_c |V_2(k^*)| |2k^{*2}b^2 - \bar{\mathcal{R}}|} \right)^{\nu/2} \times \\ \times \left[6s_1^{-3} \frac{2k^{*2}b^2}{\beta_c |V_2(k^*)|} \frac{1 - \frac{1}{4}\tilde{u}L(x^*)}{\bar{u} - (\mathcal{R}')^0 (2k^{*2}b^2 - \bar{\mathcal{R}}) \sqrt{\bar{u}}} \right]^{1/2}. \quad (4.213)$$

Формула (4.213) описывает поведение параметра дальнего порядка в критической области температур, $\nu/2$ — критический индекс. Через множитель $c_{11}(h)$ (см. § 6 данной главы) параметр дальнего порядка зависит от состава сплава. Из (4.213) видно, что функциональная зависимость параметра дальнего порядка от характеристик сплава (значений b^2 (4.86в), k^* , $V_2(k^*)$ и т. д.) содержится в двух множителях, один из которых имеет «классический вид» (зависимость типа $1/2$), а другой — иррациональная степень $\nu/2$.

Разложим $E(\rho^0)$ (4.199) в ряд Тейлора в окрестности точки экстремума ρ_2^* :

$$E(\rho^0) = E(\rho_2^*) + \frac{1}{2} E''(\rho_2^*) (\rho_2^0 - \rho_2^*)^2 + \dots \quad (4.214)$$

Наличие множителя $N \gg 1$ в (4.198) позволяет вычислить этот интеграл (при $T < T_c$) методом перевала

$$\sqrt{N} \int e^{-NE(\rho^0)} d\rho^0 = e^{-NE(\rho_2^*)} \sqrt{\frac{2\pi}{E''(\rho_2^*)}}, \quad (4.215)$$

$$E(\rho_2^*) = -\frac{1}{4} |\tau| \tau \frac{B_0^{*2}}{G_0^*}. \quad (4.216)$$

Подставив (4.210), (4.211) в (4.216), получим [178]

$$E(\rho_2^*) = -s_1^{-3} | \tau |^{3v} \mathcal{A}^{3v} \varphi_4, \quad (4.217)$$

$$\varphi_4 = \frac{3}{2} \frac{1}{u} \left[1 - \frac{1}{4} \tilde{u} L \left(\frac{1}{s_1} \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \right]^2. \quad (4.218)$$

При выводе (4.218) учтены соотношения (4.205), (4.208). Теперь уже не представляет труда вывести окончательную (рабочую) формулу, для части свободной энергии сплава, отвечающей «инверсному гауссову режиму». Приняв во внимание (4.195), (4.215), получим

$$F_{IGR} = -\frac{1}{N} k_B T \ln \mathcal{X}_{n_i} = F_{n_i} + F_\gamma. \quad (4.219)$$

Слагаемые F_{n_i} и F_γ появились в результате интегрирования, соответственно, по фазовому пространству КП ρ_k с $\mathbf{k} \in [\mathbf{B}_{n_i}, \mathbf{k}^*]$ и макроскопической переменной ρ_R (4.190):

$$F_{n_i} = -s_1^{-3} k_B T \mathcal{A}^{3v} | \tau |^{3v} (\tilde{\varphi}_3 + n_i \ln s), \quad (4.220)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi}_3 = & -\frac{1}{2} \ln \left(\frac{3}{\pi} k^{*2} b^2 \beta | V_2(\mathbf{k}^*) | \right) + \frac{1}{3} \left(1 - L \left(\frac{1}{s_1 \sqrt{2}} \right) \right) + \\ & + \frac{3}{4} L \left(\frac{1}{s_1 \sqrt{2}} \right) - \frac{1}{32} \tilde{u} L^2 \left(\frac{1}{s_1 \sqrt{2}} \right), \end{aligned} \quad (4.221)$$

$$F_\gamma = -s_1^{-3} k_B T \mathcal{A}^{3v} | \tau |^{3v} \varphi_4. \quad (4.222)$$

Функции φ_4 и $L(x)$ определяются формулами (4.218) и (4.205). Переход от выражения для F_{n_i} (4.196) к окончательной формуле (4.220) не отличается от аналогичного расчета для модели Изинга [158, гл. V]. Поэтому мы опускаем подробные выкладки, которые читатель может найти в [158].

Слагаемое F_{n_i} (4.220) — вклад в свободную энергию флуктуаций параметра дальнего порядка, F_γ (4.222) — свободная энергия упорядочения.

С учетом (4.219)–(4.222) и (4.181) выражение для свободной энергии сплава при $T < T_c$ принимает вид [178]

$$\begin{aligned} F = & F_0 + F_G - s_1^{-3} k_B T \left[1 - \mathcal{A}^{3v} | \tau |^{3v} \tilde{\varphi}_1 + \right. \\ & \left. + (| \tau | - \mathcal{A}^{3v-1} | \tau |^{3v}) \tilde{\varphi}_2 + \mathcal{A}^{3v} | \tau |^{3v} (\tilde{\varphi}_3 + \varphi_4) \right], \end{aligned} \quad (4.223)$$

F_0, F_G вычисляются по формулам (4.144), (4.145). Слагаемое свободной энергии F_{RG} (члены в (4.223), содержащее функции $\tilde{\varphi}_1, \tilde{\varphi}_2$, описывает взаимодействие флуктуаций концентрации с коротковолновыми модами дальнего порядка. Физический смысл остальных членов в (4.223) рассмотрен выше. Свободная энергия сплава (4.223) через величины \mathcal{A} (4.180) и φ_2 (4.182) неявно зависит от h : $c_{11} = f(h)$. Уравнение (4.71), определяющее h , при $T < T_c$ имеет вид

[178] (ср. с (4.169) при $T > T_c$):

$$\frac{\partial \ln \bar{\mathcal{A}}}{\partial h} = \left(\frac{h}{d'(0)} + \frac{1}{2} \frac{\partial a(h)}{\partial h} \right) - s_1^{-3} \left[3v \mathcal{A}^{3v-1} |\tau|^{3v} (-\bar{\varphi}_1 + \bar{\varphi}_3 + \varphi_4) - \right. \\ \left. - ((3v-1) \mathcal{A}^{3v-2} |\tau|^{3v} \bar{\varphi}_2) \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial h} + (|\tau| - \mathcal{A}^{3v-1} |\tau|^{3v}) \frac{\partial \bar{\varphi}_2}{\partial h} \right] = 0, \quad (4.224)$$

где $\partial a / \partial h$ задано формулой (4.170),

$$\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial h} = \frac{\partial c_{11}(h) / \partial h}{\beta_c | V_2(\mathbf{k}^*) | (2k^{*2} b^2 - \bar{\mathcal{A}})}; \\ \frac{\partial \bar{\varphi}_2}{\partial h} = \frac{0,828}{1-s^{-3}E_1} \frac{\partial c_{11}(h) / \partial h}{\beta_c | V_2(\mathbf{k}^*) | \sqrt{\bar{u}}}. \quad (4.225)$$

Производная $\partial c_{11} / \partial h$ вычисляется согласно (4.170). Решив (4.224) и подставив h в (4.223), найдем свободную энергию сплава как функцию состава и температуры при $T < T_c$.

Чтобы вычислить энтропию, необходимо выделить явную зависимость от τ в величинах \mathcal{A} , φ_1 , φ_2 , φ_3 [178]:

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_c + \mathcal{A}' \tau, \quad (4.226a)$$

$$\mathcal{A}_c = \frac{c_{11} + c_{12}}{\beta_c | V_2(\mathbf{k}^*) | (2b^2 k^{*2} - \bar{\mathcal{A}})}, \quad \mathcal{A}' = \frac{c_{12}}{\beta_c | V_2(\mathbf{k}^*) | (2b^2 k^{*2} - \bar{\mathcal{A}})}, \quad (4.226b)$$

$$\bar{\varphi}_1 = \varphi_1 + \frac{1}{2} \ln(1 + \tau), \quad (4.227a)$$

$$\varphi_1 = 1,043 - 0,828 \frac{|\bar{q} - \bar{\mathcal{A}}|}{\sqrt{\bar{u}}} - \frac{1}{2} \ln(\beta_c | V_2(\mathbf{k}^*) | \sqrt{\bar{u}}), \quad (4.227b)$$

$$\bar{\varphi}_2 = \varphi_2 + \varphi'_2 \tau, \quad (4.228a)$$

$$\varphi_2 = \frac{0,828}{1-s^{-3}E_1} \frac{c_{11} + c_{12}}{\beta_c | V_2(\mathbf{k}^*) | \sqrt{\bar{u}}},$$

$$\varphi'_2 = \frac{0,828 c_{12}}{(1-s^{-3}E_1) \beta_c | V_2(\mathbf{k}^*) | \sqrt{\bar{u}}}, \quad (4.228b)$$

$$\bar{\varphi}_3 = \varphi_3 + \frac{1}{2} \ln(1 + \tau), \quad (4.229a)$$

$$\varphi_3 = -\frac{1}{2} \ln \left(\frac{3}{\pi} k^{*2} b^2 \beta_c | V_2(\mathbf{k}^*) | \right) +$$

$$+ \frac{1}{3} \left[1 - L \left(\frac{1}{\sqrt{2} s_1} \right) \right] + \frac{3}{4} L \left(\frac{1}{\sqrt{2} s_1} \right) - \frac{1}{32} \bar{u} L^2 \left(\frac{1}{\sqrt{2} s_1} \right). \quad (4.229b)$$

Учитывая (4.226) — (4.229), переписываем выражение для свободной энергии сплава в виде ряда разложения по степеням τ -отклонения от температуры фазового перехода [178]:

$$F = F_0 + F_G - s_1^{-3} k_B T \left[\varphi_1 + |\tau| \left(\varphi_2 - \frac{1}{2} \right) + \right. \\ \left. + |\tau|^{3\nu} \mathcal{A}_c^{3\nu} \left(-\varphi_1 - \frac{\varphi_2}{\mathcal{A}_c} + \varphi_3 + \varphi_4 \right) \right]. \quad (4.230)$$

Формула (4.230) записана с точностью до $|\tau|^2$.

Энтропия сплава при $T < T_c$ имеет следующую структуру [178]:

$$S = S_0 + S_G + S_{RG} + S_n + S_\nu. \quad (4.231)$$

Физический смысл отдельных членов в (4.231) ясен из интерпретации соответствующих слагаемых свободной энергии. Исходя из (4.230) и (4.226) — (4.229), получаем [178]

$$S = S_0 + S_G + s_1^{-3} k_B \left[\varphi_1 + |\tau| \left(\varphi_2 - \frac{1}{2} \right) + \right. \\ \left. + |\tau|^{3\nu} \mathcal{A}_c^{3\nu} \left(-\varphi_1 - \frac{\varphi_2}{\mathcal{A}_c} + \varphi_3 + \varphi_4 \right) \right] + \\ + s_1^{-3} k_B \frac{T}{T_c} \left[-\varphi_2 + \frac{1}{2} - 3\nu \mathcal{A}_c^{3\nu} |\tau|^{3\nu-1} \times \right. \\ \left. \times \left(-\varphi_1 - \frac{\varphi_2}{\mathcal{A}_c} + \varphi_3 + \varphi_4 \right) \right], \quad (4.232)$$

где (см. [178])

$$S_0 = k_B (\ln 2 + \ln(\sqrt{2} \cdot 0,348)), \quad (4.233)$$

$$S_G = -k_B \left[\frac{a_2}{2} c_{ab}^2 + \frac{a_4}{4!} c_{ab}^4 - (1 - s_1^{-3}) \ln(2\pi) \right] - \\ - \frac{1}{2} k_B \left[\frac{h^2}{d'(0)} + a(h) + \frac{1}{N} \sum_{0 \leq k \leq B_1} \ln d'(k) \right]. \quad (4.234)$$

При выводе (4.232) учтены слагаемые, имеющие порядок $|\tau|^{3\nu-1}$ и $|\tau|$: $(3\nu-1)$ и 1 — близки по величине, если $\nu \approx 0,6$.

Теплоемкость сплава при $T < T_c$ согласно (4.232) имеет вид

$$C_V = s_1^{-3} k_B \frac{2T}{T_c} \left[\frac{1}{2} - \varphi_2 - 3\nu \mathcal{A}_c^{3\nu} |\tau|^{3\nu-1} \left(\varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_1 - \frac{\varphi_2}{\mathcal{A}_c} \right) \right] +$$

$$+ s_1^{-3} k_B \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \left[3\nu(3\nu-1) \mathcal{A}_c^{3\nu} |\tau|^{3\nu-2} \times \right. \\ \left. \times \left(\varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_1 - \frac{\varphi_2}{\mathcal{A}_c} \right) \right]. \quad (4.235)$$

Слагаемое C_V , содержащее $|\tau|^{3\nu-2}$ — нерегулярная часть. Из сравнения выражений для C_V (4.176) и (4.235) видно, что нерегулярное поведение теплоемкости сплава при $T > T_c$ и $T < T_c$ различное.

Таким образом, в данной главе получены формулы, пригодные для непосредственного количественного расчета свободной энергии, энтропии и теплоемкости бинарных сплавов замещения в области температур фазового перехода второго рода (в критической области температур).

§ 1. Гауссово приближение
метода коллективных переменных

В данной главе рассмотрены термодинамические свойства сплавов при высоких температурах T_H . Нижняя граница T_H задана выражением (4.63). Исходное выражение для статистической суммы сплава — (4.31). Чтобы вычислить (4.31), снова воспользуемся методом КП и перепишем (4.31) в виде [167, 179]

$$\mathcal{Z} = e^{-N\beta V_0} \int \dots \int \exp \left\{ -\beta \left[\sqrt{N} V_1 \rho_0 + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} \sum_k V_2(\mathbf{k}) \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right] \right\} J(\rho) (d\rho)^N, \quad (5.1)$$

где

$$J(\rho) = \text{Sp}_{\{\sigma_R\}} J(\rho, \sigma_R); \quad (d\rho)^N = \prod_k (d\rho_k),$$

$$J(\rho, \sigma_R) = \prod_k \delta \left(\rho_k - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R \sigma_R e^{i\mathbf{k}R} \right) \times \\ \times \exp \left\{ \beta \mu_a \sum_R \frac{1 + \sigma_R}{2} + \beta \mu_b \sum_R \frac{1 - \sigma_R}{2} \right\}. \quad (5.2)$$

Из сравнения (4.32) — (4.34) и (5.2) видно, что мы иным способом (чем ранее) определили якобиан перехода к КП. Второй множитель в (5.2), содержащий химические потенциалы компонентов, учитывает, что в сплаве имеется, соответственно N_a и N_b атомов двух сортов, причем $0 \leq N_i \leq N$, $i = a, b$, однако $N_a + N_b = N$.

Способ введения химических потенциалов в якобиан перехода к КП впервые предложен в [163]. Используя методику, изложенную в гл. 4, § 2 (см. также [167]), представим $J(\rho)$ (5.2) в интегральной форме

$$J(\rho) = \int \dots \int (d\omega)^N \exp \left(2\pi i \sum_k \omega_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right) \exp \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \mathcal{Q}_n(\omega) \right\}, \quad (5.3)$$

где

$$\mathcal{D}_n(\omega) = \left(\frac{2\pi i}{\sqrt{N}}\right)^n \frac{1}{n!} \sum_{k_1 \dots k_n} \mathfrak{M}_n(k_1 \dots k_n) \omega_{k_1} \dots \omega_{k_n}, \quad (5.4)$$

$$\mathfrak{M}_n(k \dots k_n) = \mathfrak{M}_n \sum_R \exp [i (k_1 + \dots + k_n) R],$$

\mathfrak{M}_n — кумулянты. В отличие от кумулянтов (4.40), являющихся числами, \mathfrak{M}_n (5.4) зависят от химических потенциалов и температуры. Приведем явные выражения для первых кумулянтов, которые вычисляются по формуле [33]:

$$\mathfrak{M}_n = \frac{\partial^n}{\partial h^n} \ln(e^{\beta\mu_a - h} + e^{\beta\mu_b + h}) \Big|_{h=0}, \quad (5.5)$$

$$\mathfrak{M}_0 = \mathcal{D}_0 \doteq \ln \sum_{i=a,b} \exp(\beta\mu_i), \quad (5.6a)$$

$$\mathfrak{M}_1 = \frac{\exp(\beta\mu_b) - \exp(\beta\mu_a)}{\sum_{i=a,b} \exp(\beta\mu_i)}, \quad (5.6b)$$

$$\mathfrak{M}_2 = \frac{4 \exp(\beta\mu_a) \exp(\beta\mu_b)}{\left[\sum_i \exp(\beta\mu_i)\right]^2}, \quad (5.6b)$$

$$\mathfrak{M}_3 = -2\mathfrak{M}_1\mathfrak{M}_2, \quad \mathfrak{M}_4 = 2\mathfrak{M}_2(2\mathfrak{M}_1^2 - \mathfrak{M}_2). \quad (5.6r)$$

После интегрирования в (5.3) по ω_k (см. гл. 4, § 2) $J(\rho)$ примет вид [167]

$$J(\rho) = e^{N\mathcal{D}_0} C_0^N \exp \left[-a_1 \sqrt{N} \rho_0 - \frac{1}{2} a_2 \sum_k \rho_k \rho_{-k} - \right. \quad (5.7)$$

$$\left. - \frac{a_3}{\sqrt{N} \cdot 3!} \sum_{k_i} \rho_{k_1} \dots \rho_{k_3} \delta(k_1 + \dots + k_3) - \frac{a_4}{4!N} \sum_{k_i} \rho_{k_1} \dots \rho_{k_4} \delta(k_1 + \dots) \right],$$

$$C_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[2\pi i \mathfrak{M}_1 \omega_R - \frac{(2\pi)^2}{2} \mathfrak{M}_2 \omega_R^2 + \frac{(2\pi)^3}{3!} \mathfrak{M}_3 \omega_R^3 + \dots \right] d\omega_R = \quad (5.8)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) d\omega,$$

$$a_1 = -2\pi i C_0^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \omega f(\omega) d\omega = -\frac{\partial \ln C_0}{\partial \mathfrak{M}_1}, \quad (5.9a)$$

$$a_2 = a_1^2 - (2\pi i)^2 C_0^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 f(\omega) d\omega = a_1^2 - 2 \frac{\partial \ln C_0}{\partial \mathfrak{M}_2}, \quad (5.9b)$$

$$a_3 = -a_1^3 + 3a_1a_2 - 3! \frac{\partial \ln C_0}{\partial \mathfrak{M}_3}. \quad (5.9в)$$

В (5.8) переменные ω_R связаны с ω_k соотношением (4.36). Сравнивая (5.7) — (5.9) и (4.42) — (4.45), нетрудно заметить, что введение химических потенциалов компонентов сплава в якобиан перехода усложнило его структуру: коэффициенты a_n (5.9) уже не являются постоянными величинами, а функциями μ_i , $i = a, b$, и T . Кроме того, в $J(\rho)$ (4.42) фигурируют только четные коэффициенты a_{2n} , $n = 1, 2, \dots$, а в $J(\rho)$ (5.7) — как четные, так и нечетные (см. (5.9)).

Различие двух способов расчета якобиана перехода к КП можно понять, если вычислить \mathcal{A} (5.1) с $J(\rho)$ (5.7) и выполнить преобразование Лежандра, т. е. перейти от переменных T, μ к переменным $T, c_i = N_i/N$. Из дальнейшего изложения станет ясно, что включение химических потенциалов в определение $J(\rho)$ приводит к тому, что при расчете статистической суммы сплава в качестве базисной системы используется полностью хаотический (идеальный) бинарный сплав того же состава. (Под термином полностью хаотический сплав подразумевается бинарная система, в которой отсутствуют (не учитываются) эффекты ближнего порядка.) Это позволяет исследовать свойства сплава во всей области значений концентрации $0 < c_i < 1$ [167, 179].

Изложенный в предыдущей главе подход наиболее применим к сплавам, близким по своему составу к эквиаtomному (см. гл. 4, § 6): базисной системой служит сплав с $c_a = c_b = 0,5$. Функциональная зависимость коэффициентов якобиана перехода от состава и температуры при этом более простая (см. (4.59), (4.60)).

В работе [158] доказано, что в области высоких температур можно пользоваться гауссовым приближением метода КП. Если ограничиться в (5.8) кумулянтom \mathfrak{M}_2 (гауссово приближение), то якобиан перехода $J(\rho)$ (5.7) вычисляется аналитически:

$$C_0^{(g)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\mathfrak{M}_2}} \exp \left[-\frac{\mathfrak{M}_1^2}{2\mathfrak{M}_2} \right];$$

$$a_1^{(g)} = \frac{\mathfrak{M}_1}{\mathfrak{M}_2}; \quad a_2^{(g)} = \mathfrak{M}_2^{-1}; \quad a_3^{(g)} = a_4^{(g)} = \dots = 0. \quad (5.10)$$

Расчет статистической суммы (5.1) с $J(\rho)$ (5.7), (5.10) не представляет труда: интегралы в (5.1) в этом случае разделяются. Другими словами, в гауссовом приближении метода КП фурье-компоненты разности концентраций атомов двух сортов считаются независимыми, что эквивалентно приближению хаотических фаз. Оно применимо в широком интервале температур, за исключением критической области τ (4.113) (см. гл. 4, § 4, 6).

Термодинамический потенциал сплава (в расчете на один атом) с учетом (5.10) [179] имеет вид

$$F(T, \mu) = -\frac{1}{N} \beta^{-1} \ln \mathcal{A}^{(g)} = -\beta^{-1} \ln \mathcal{D}_0 + V_0 +$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{V_2(0) \mathfrak{M}_2^2 - 2V_1\mathfrak{M}_1 - \beta V_1^2 \mathfrak{M}_2}{1 + \beta V_2(0) \mathfrak{M}_2} + \frac{\beta^{-1}}{2N} \sum_{k \in BZ} \ln [1 + \beta V_2(k) \mathfrak{M}_2], \quad (5.11)$$

где $V_2(0)$ — значение фурье-образа потенциала упорядочения при $\mathbf{k}=0$, V_0 , V_1 , $V_2(\mathbf{k})$ вычисляются по формулам (П.57) — (П.60).

Запишем выражение для свободной энергии сплава как функции состава и температуры. Чтобы сделать это, нужно решить уравнения (4.29), определяющие химические потенциалы компонентов, а затем воспользоваться преобразованием Лежандра (4.142).

С учетом (5.11) и (5.6) уравнения (4.29) расписываются таким образом [167, 179]:

$$c_a = \frac{1}{2} \mathfrak{M}_1 + \frac{\mathfrak{M}_1^3}{2\mathfrak{M}_2} + \frac{\exp(\beta\mu_a)}{\sum_{i=a,b} \exp(\beta\mu_i)} - \frac{\mathfrak{M}_1\mathfrak{M}_2}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\beta V_2(\mathbf{k})}{1 + \beta V_2(\mathbf{k})\mathfrak{M}_2} - \left(\frac{1}{2} + \frac{\mathfrak{M}_1^2}{\mathfrak{M}_2} \right) A + \frac{\mathfrak{M}_1^2}{2\mathfrak{M}_2} A^2, \quad (5.12a)$$

$$A = \frac{\mathfrak{M}_1 + \beta V_1\mathfrak{M}_2}{1 + \beta V_2(0)\mathfrak{M}_2},$$

$$c_b = -\frac{1}{2} \mathfrak{M}_1 - \frac{\mathfrak{M}_1^3}{2\mathfrak{M}_2} + \frac{\exp(\beta\mu_b)}{\sum_{i=a,b} \exp(\beta\mu_i)} + \frac{\mathfrak{M}_1\mathfrak{M}_2}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\beta V_2(\mathbf{k})}{1 + \beta V_2(\mathbf{k})\mathfrak{M}_2} + \left(\frac{1}{2} + \frac{\mathfrak{M}_1^2}{\mathfrak{M}_2} \right) A - \frac{\mathfrak{M}_1}{2\mathfrak{M}_2} A^2. \quad (5.12b)$$

Из (5.12) видно, что $c_a + c_b \equiv 1$. Следовательно, получена согласованная система уравнений, определяющая μ_i .

При температурах, когда $\beta V_1 \ll 1$, $\beta V_2(\mathbf{k}) \ll 1$, уравнения (5.12) имеют решения [167]

$$c_i = \frac{\exp(\beta\mu_i)}{\sum_{j=a,b} \exp(\beta\mu_j)}, \quad \mu_i = \beta^{-1} \ln c_i, \quad i = a, b, \quad (5.13)$$

откуда

$$\mathfrak{M}_1 = c_b - c_a; \quad \mathfrak{M}_2 = 4c_a c_b; \quad (5.14)$$

$$a_1 = \frac{c_b - c_a}{4c_a c_b}; \quad a_2 = \frac{1}{4c_a c_b}.$$

Приняв во внимание (5.13), (5.14), (4.142) и решения уравнения

$$c_a - c_b = \frac{\partial F}{\partial \mu_b} - \frac{\partial F}{\partial \mu_a},$$

найдем следующее выражение для свободной энергии сплава, записанное в предположении, что $\beta V_1 \ll 1$, $\beta V_2(\mathbf{k}) \ll 1$,

$$F(T, c) = V_0 + V_1(c_a - c_b) + \frac{1}{2} V_2(0)(c_a - c_b)^2 +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\beta^{-1}}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \ln [1 + \beta V_2(\mathbf{k}) 4c_a c_b] + \\
& + \beta^{-1} [c_a \ln c_a + c_b \ln c_b]. \quad (5.15)
\end{aligned}$$

Первые три слагаемых в (5.15) описывают внутреннюю энергию сплава, а остальные энтропию. В граничных случаях чистого металла $c_a = 1$ или $c_a = 0$ конфигурационная энтропия, как и должно быть, равна нулю. Если изменять температуру и состав сплава, то можно найти семейство кривых $F = F(T, c)$. Сравнивая $F(T, c)$ разных фаз, нетрудно построить методом геометрической термодинамики [181] фазовую диаграмму состояния. Вплоть до настоящего времени такие расчеты обычно проводятся с помощью различных модельных представлений с использованием большого числа подгоночных параметров (см., например, [182]), когда свободная энергия сплава $F(T, c)$ конструируется как сумма двух слагаемых:

$$F = E - TS,$$

причем выражения для внутренней энергии сплава E и энтропии S , как правило, не согласованы, поскольку получены в рамках различных приближений. В этом плане метод статистических концентрационных волн, изложенный в [144], более последовательный. Однако он не пригоден для описания термодинамических свойств сплава в критической области температур, поскольку является модификацией метода самосогласованного поля. О применениях этого метода в теории сплавов написано в [61].

В работах [167, 179] проводились исследования термодинамических свойств бинарных систем щелочных металлов методом, изложенным в данном параграфе. Свободная энергия системы вычислялась по формулам (5.15), (П.57) — (П.60) (см. приложение 3) с учетом уравнения состояния

$$-\frac{\partial F(T, c, \Omega_0)}{\partial \Omega_0} = 0, \quad (5.16)$$

определяющего равновесный объем сплава Ω_0 как функцию T, c . В качестве затравочного (не экранированного) псевдопотенциала, фигурирующего в формулах (П.57) — (П.60), принят МП из [111]. Предполагалось, что параметры МП компонентов сплава такие же, как и в чистых металлах⁴⁰ (см. [111]). Детальное вычисление описано в [167, 179, 111]. Единственными внешними параметрами, которые задавались, являются температура и состав сплава. Изменяя T и $0 < c_a < 1$, можно с помощью уравнений (5.15), (5.16) определить зависимость $F = F(T, c)$. На рис. 24 представлен способ построения диаграммы состояния методом геометрической термодинамики, приведены результаты расчета энергии образования сплава:

$$\Delta F = F(T, c, \Omega_0) - \sum_{i=a, b} F_i c_i, \quad (5.17)$$

⁴⁰ Один из параметров МП [54] определялся из условия равенства теоретически вычисленного равновесного объема металла экспериментальному значению: $\Omega_0(T) = \Omega_{0, \text{exp}}(T)$.

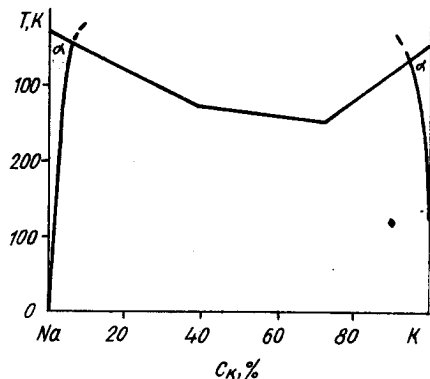
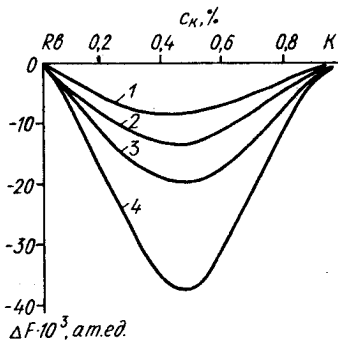


Рис. 24. Зависимость энергии образования сплавов системы К — Rb от концентрации: кривая 1 соответствует $T = 300$; 2—200; 3—150; 4—100 К.

Рис. 25. Диаграмма состояний системы К — Na, α -области взаимной растворимости компонентов (существования неупорядоченных сплавов).

как функции концентрации при разных температурах в системе К—Rb. Здесь F_i — свободная энергия чистого металла i -го сорта, иными словами $\sum_{i=a,b} F_i c_i$ — свободная энергия механической (гетерофазной) смеси. Из рис. 24 видно, что для рассмотренных температур во всем интервале концентраций в системе К—Rb имеет место полная взаимная растворимость компонентов. Энергия образования сплава с понижением температуры увеличивается.

В рамках развиваемого подхода можно приближенно оценить температуру фазового перехода T_c . В гауссовом приближении метода КП T_c ищется из условия обращения в нуль величины (см. (5.11)):

$$1 + \beta_c V_2(\mathbf{k}) \mathfrak{M}_2 = 0, \quad T_c = -k_B^{-1} V_2(\mathbf{k}^*) \mathfrak{M}_2, \quad (5.18)$$

где \mathbf{k}^* — вектор, отвечающий абсолютному минимуму фурье-образа потенциала упорядочения $V_2(\mathbf{k})$. В нулевом по $\beta V_2(\mathbf{k})$ приближении (см. (5.13), (5.14)) формула (5.18) переходит в выражение для T_c , полученное методом статических концентрационных волн [144]

$$T_c = -k_B^{-1} V_2(\mathbf{k}^*) 4c_a c_b. \quad (5.19)$$

На рис. 25—27 представлены вычисленные методом геометрической термодинамики с использованием формулы (5.19) диаграммы состояния систем щелочных металлов К—Na, К—Rb, К—Cs (дано атомное содержание компонентов). Особый интерес представляют результаты для системы К—Na (рис. 25). В этой системе имеет место ограниченная растворимость. Для сплавов стехиометрического состава температура упорядочения (5.19) лежит выше линии ликвидуса. Следовательно, при переходе из жидкой фазы в твердую должны образовываться упорядоченные сплавы, что согласуется с экспериментальными данными [183]. Вычисленные области существования неупорядоченных сплавов (α -фаза) несколько шире экспериментальных, однако имеется полное качественное согласие.

Из рис. 26, 27 видно, что в области высоких температур в системах К—Rb, К—Cs имеется полная взаимная растворимость компонентов. Минимальной свободной энергией обладают неупорядоченные сплавы с ОЦК-структурой (α -фаза), что согласуется с экспериментальными данными [183]. С понижением температуры в системах происходит фазовый переход порядок — беспорядок. Ниже кривой $T_c=f(c)$, рассчитанной по формуле (5.19), существует упорядоченная β -фаза. Для сплавов системы К—Rb абсолютный минимум $V_2(\mathbf{k})$ находится при $\mathbf{k}^* \in \left\{ \frac{2\pi}{b} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \right\}$, а в системе

К—Cs при $\mathbf{k}^* \in \left\{ \frac{2\pi}{b} (100) \right\}$, b — период решетки сплава. Согласно критерию Ландау — Лифшица упорядочение в этих системах может реализоваться фазовым переходом второго рода [144]: имеются необходимые, но недостаточные (см. гл. 4, § 5) условия. Для сравнения на рис. 26, 27 приведены результаты работы [184] (штриховые линии), полученные методом геометрической термодинамики. Авторы [184] записали выражение для свободной энергии сплава в виде суммы внутренней энергии и конфигурационной энтропии идеально го сплава (ср. с (5.11), (5.15)):

$$F(T, c) = E(T, c) + \beta^{-1} [c_a \ln c_a + c_b \ln c_b].$$

Внутренняя энергия сплава вычислялась методом псевдопотенциалов. Предполагалось, что сплав состоит из «средних псевдоионов», взаимодействие их с электронами проводимости описывается МП Хейне — Абаренкова [52], один из параметров которого, имеющий размерность длины R_m , меняется по закону Вегарда:

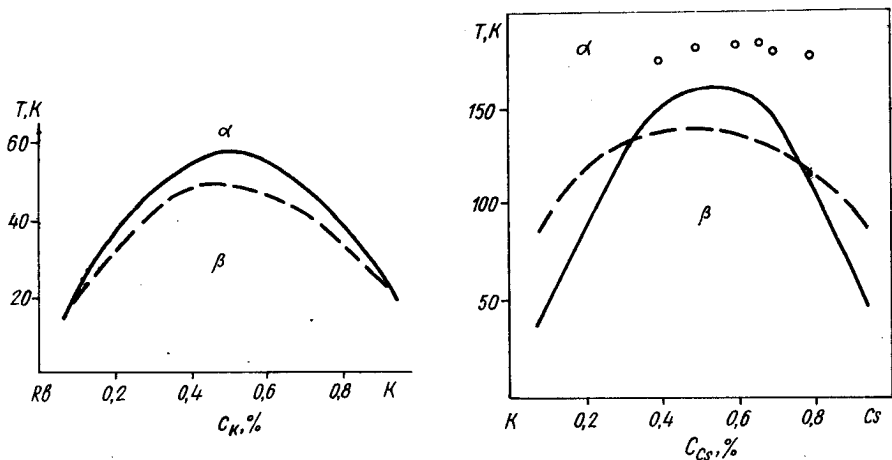


Рис. 26. Диаграмма состояний системы К — Rb, α и β -области существования хаотических и упорядоченных сплавов:

сплошная линия — результаты расчетов в [179], штриховая — данные авторов [184].

Рис. 27. Диаграмма состояний системы К — Cs. Обозначения те же, что и на рис. 26: кружочки — экспериментальные данные [174].

$$R_m = c_a R_{m, a} + c_b R_{m, b},$$

где $R_{m, i}$, $i = a, b$ — значение этого параметра для чистых металлов — компонентов сплава. (Более подробное описание метода расчета см. в [184].) Фактически в [184] использовался упомянутый выше конструктивный подход.

Интересно отметить, что в случае системы К—Сs совместное решение уравнений (5.15), (5.16) позволяет достичь качественного согласия с экспериментальными данными [174] положения максимальной температуры T_c (см. рис. 27). Если бы $V_2(k)$ было постоянным (не зависело от $\Omega_0(T, c)$), то (см. (5.19)) максимум T_c всегда наблюдался бы при $c_a = c_b = 0,5$. Сравнивая рис. 23, 27, можно сделать вывод, что гауссово приближение метода КП менее точно, чем уравнение (4.1026), передает зависимость T_c от состава сплава. В этом заключении нет ничего неожиданного, поскольку гауссово приближение несправедливо в критической области температур.

В [167, 179] также исследовалась зависимость равновесного периода решетки сплава от состава сплава при разных температурах. В случае идеального раствора период решетки сплава должен меняться с изменением концентрации по линейному закону (правило Вегарда)

$$b_{id} = \sum_j b_j c_j,$$

где b_j — период решетки j -го компонента в чистом виде. На рис. 28, 29 приведены несколько найденных из уравнений (5.16) зависимостей от концентрации равновесного периода решетки неупорядоченных сплавов систем К—Rb, К—Сs.

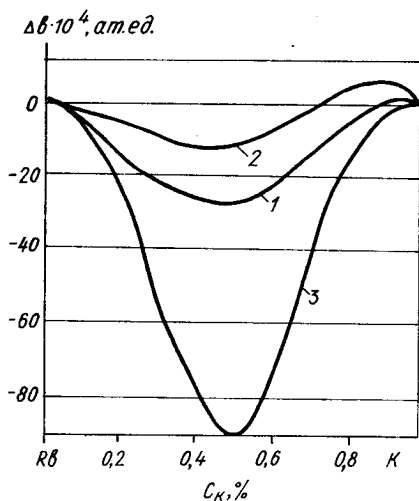


Рис. 28. Отклонение от линейного закона (правила Вегарда) зависимости периода решетки сплава от концентрации в системе К—Rb:

кривая 1 — расчет при $T = 300$; 2 — 200 ; 3 — $T = 100$ К.

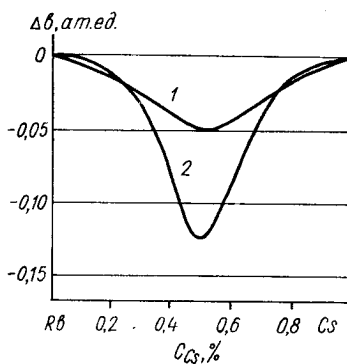


Рис. 29. Отклонение от правила Вегарда в сплавах системы Rb—Cs:

кривая 1 — расчет при $T = 300$; 2 — 150 К.

По вертикальной оси откладывалась величина

$$\Delta b = b_{\text{снл}} - b_{\text{ид.}}$$

Видно, что в α -фазе обеих систем отклонение от правила Вегарда незначительное: $|\Delta b/b| \leq 1 \div 3 \%$, причем имеет место отрицательное отклонение (см. рис. 28, 29), что согласуется с экспериментальными данными [183, 185]. С понижением температуры Δb увеличивается: неупорядоченные сплавы становятся менее похожими на идеальный раствор. В [186] показано, что косвенное (через электроны проводимости) межионное взаимодействие обуславливает отклонение в сплавах зависимости $b(c)$ от линейного закона, причем для внутренней энергии сплава при полной взаимной растворимости компонентов энергетически выгодным является отрицательное отклонение: $\Delta b < 0$ [186]. Выполненные в [167, 179] численные расчеты подтверждают этот вывод.⁴¹

Согласие приведенных в данном параграфе результатов исследований бинарных систем щелочных металлов с экспериментальными данными демонстрирует плодотворность гауссова приближения метода КП при высоких температурах. В следующем параграфе показано, что одним из достоинств изложенного подхода является возможность получить ряд важных выводов аналитически.

§ 2. Формулировка условий образования сплавов в рамках микроскопической теории

Проанализируем более детально выражение (5.11). Если подставить в (5.11) соотношения (5.14) и добавить слагаемое $\beta^{-1} \sum_i c_i \ln c_i$, получим свободную энергию сплава $F(T, c)$. Из (5.11), (5.15) видно, что энтропийный член понижает свободную энергию, т. е. благоприятствует образованию сплава при $V_2(\mathbf{k}) < 0$. Если фурье-образ потенциала упорядочения $V_2(\mathbf{k}) > 0$, то при понижении температуры в системе должен произойти распад.

Внутренняя энергия сплава

$$E = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = V_0 + \frac{1}{2} \frac{V_2(0) m_1^2 - 2V_1 m_1 - \beta V_1^2 m_2}{1 + \beta V_2(0) m_2}. \quad (5.20)$$

Из (5.20) следует, что линейные по βV поправки уменьшают внутреннюю энергию.

Выясним, в каких случаях бинарная система образует ряд непрерывных твердых растворов. Неравенство (см. [144, 181])

$$\frac{d^2 F}{dc^2} > 0 \quad (5.21)$$

определяет ту область концентраций, где имеет место неограниченная растворимость. Для простоты проанализируем условие (5.21), используя формулу (5.15). Свободная энергия сплава (5.15) зависит от состава сплава явно и неявно через объем $\Omega_0(c)$. Поэтому

⁴¹ Этот вывод сделан в [186] в рамках так называемой нулевой модели теории псевдопотенциалов, когда в выражении для внутренней энергии сплава удерживаются члены первого порядка по псевдопотенциалу, а более высокого пренебрегаются.

$$\frac{d^2}{dc^2} = \frac{\partial^2}{\partial c^2} + \frac{\partial}{\partial \Omega_0} \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial c^2} + \frac{\partial^2}{\partial \Omega_0^2} \left(\frac{\partial \Omega_0}{\partial c} \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial c \partial \Omega_0} \frac{\partial \Omega_0}{\partial c}. \quad (5.22)$$

Учитывая (5.15) и (5.22), получаем [33]

$$\begin{aligned} \frac{d^2 F}{dc^2} = & 4[V_2(0) - \overline{V_2(\mathbf{k})}] + k_B T [c(1-c)]^{-1} - p \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial c^2} + \\ & + \frac{1}{\kappa} \left(\frac{\partial \Omega_0}{\partial c} \right)^2 + \\ & + 2 \left[\frac{\partial V_1}{\partial \Omega_0} + (2c-1) \left(\frac{\partial V_2(0)}{\partial \Omega_0} - \frac{\partial \overline{V_2(\mathbf{k})}}{\partial \Omega_0} \right) \right] \frac{\partial \Omega_0}{\partial c}. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \overline{V_2(\mathbf{k})} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} V_2(\mathbf{k}), \quad \frac{\partial \overline{V_2(\mathbf{k})}}{\partial \Omega_0} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial V_2(\mathbf{k})}{\partial \Omega_0} \\ p = - \frac{\partial F}{\partial \Omega_0}, \quad \kappa^{-1} = - \Omega_0 \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \Omega_0^2} \right), \end{aligned}$$

p — давление, κ — сжимаемость. Неравенство (5.21) согласно (5.23) выполняется при таких условиях.

1. Компоненты бинарной системы имеют одинаковую валентность, а минимум фурье-образа потенциала упорядочения находится не в центре зоны Бриллюэна. Действительно, из (П.60) легко усмотреть, что $V_2(\mathbf{k}) < 0$ при $z_a = z_b$, и первое слагаемое в (5.23) всегда больше нуля.

2. При ненулевом внешнем давлении в зависимости равновесного атомного объема от концентрации наблюдается отрицательное отклонение от правила Вегарда. Тогда $\Omega_0 = \Omega_0(T, c)$ можно представить в виде

$$\Omega_0(T, c) \simeq \Omega_a c + \Omega_b (1-c) - \Delta \Omega_1 c^2 - \Delta \Omega_2 c^3 - \dots, \quad (5.24)$$

где $\Omega_{a,(b)}$ — атомные объемы чистых металлов-компонентов сплава, $\Delta \Omega_i > 0$ — некоторые положительные константы, зависящие только от температуры, причем $\Delta \Omega_i / \Omega_0 \ll 1$, $i = 1, 2, \dots$. Из (5.24) следует, что $\partial^2 \Omega_0 / \partial c^2 < 0$, тогда в этом случае и третье слагаемое (5.23) благоприятствует выполнению неравенства (5.21).

3. Зависимость $\Omega_0 = \Omega_0(c)$ монотонная, а равновесные атомные объемы компонентов незначительно различаются: $\Omega_a / \Omega_b \approx 1$. Тогда последний член в (5.23) мал (в силу малости $\partial \Omega_0 / \partial c$) и его знак не влияет на знак полной производной $d^2 F / dc^2$.

Анализ неравенства (5.21) с учетом (5.23) позволил получить очень четкие по своему физическому смыслу выводы пп. 1—3 относительно условий образования в системе непрерывного ряда твердых растворов. Эти выводы очень близки к известным феноменологическим правилам Юм — Розери [6, 181], установленным на основе анализа обширного экспериментального материала.

Если абсолютный минимум фурье-образа потенциала упорядоче-

ния системы приходится на центр зоны Бриллюэна и $V_2(\mathbf{k}) < 0$, то первый и второй члены в (5.23) имеют противоположные знаки. Предположим, что в такой системе при высоких температурах реализуется взаимная растворимость компонентов. С понижением T роль второго члена, имеющего энтропийную природу, уменьшается, что приводит при некоторых значениях T , c к нарушению неравенства (5.21), т. е. к спинодальному распаду сплава [144]. Уравнение

$$\frac{d^2 F}{dc^2} = 0, \quad (5.25)$$

где $d^2 F/dc^2$ задано выражением (5.23), определяет температуру спинодального распада T_0 . Полагая, что основной вклад в (5.23) дают первые два члена, из (5.25) имеем

$$T_0 = -\frac{4c(1-c)}{k_B} [V_2(0) - \overline{V_2(\mathbf{k})}]. \quad (5.26).$$

В [144] в приближении самосогласованного поля получено следующее выражение для температуры спинодального распада бинарного сплава (ср. с (5.26)):

$$T_0 = -k_B^{-1} 4c(1-c) V_2(0).$$

Из (5.26) видно, что значение T_0 определяется не только значением потенциала упорядочения при $\mathbf{k} = 0$, но и «средним» поведением $V_2(\mathbf{k})$ во всей зоне Бриллюэна: $\overline{V_2(\mathbf{k})}$. При значительных различиях равновесных атомных объемов компонентов, когда зависимость $\Omega_0 = \Omega_0(c)$ немонотонная, слагаемыми в (5.23), пропорциональными $d\Omega_0/dc$, пренебрегать уже нельзя. В этом случае выражение для T_0 усложняется (см. (5.23), (5.25)).

§ 3. Обобщение метода коллективных переменных на сплавы, элементарная ячейка которых содержит несколько атомов

Мы убедились, что свободная энергия — очень важная характеристика сплавов: если известна явная зависимость ее от температуры и состава, то можно описать поведение широкого круга равновесных свойств сплава с изменением внешних параметров, что является в конечном итоге одним из этапов решения проблемы целенаправленного поиска материалов с наперед заданными свойствами. До сих пор мы рассматривали сплавы замещения, решетка Браве которых содержит один атом. Вместе с тем примитивная ячейка многих сплавов содержит несколько атомов даже в высокотемпературной высокосимметричной фазе (например, примитивная ячейка сплавов гексагональной структуры). В данном параграфе обобщим изложенный ранее формализм на этот класс бинарных систем.

Рассмотрим бинарный сплав замещения, в элементарной ячейке которого имеется n атомов. Положения атомов в ячейке задаются векторами \mathbf{r}_m , $m = 1, \dots, n$, а самих ячеек — векторами \mathbf{R} . Следовательно, каждый из N узлов решетки можно охарактеризовать векто-

ром $\mathbf{R} + \mathbf{r}_m$ (\mathbf{R} принимает N/n различных значений). Распределение ионов двух сортов по узлам решетки задается с помощью переменной $\sigma_{\mathbf{R}, m}$, принимающей на каждом узле одно из двух значений: $\sigma_{\mathbf{R}, m} = 1$, если в узле $\mathbf{R} + \mathbf{r}_m$ находится ион сорта 1, и $\sigma_{\mathbf{R}, m} = -1$, если узел $\mathbf{R} + \mathbf{r}_m$ занят ионом сорта 2.

В приближении парных эффективных взаимодействий выражение для статистической суммы сплава имеет вид (ср. с (4.28))

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} = e^{-N\beta V_0} \text{Sp}_{\{\sigma_{\mathbf{R}, m}\}} \exp \left\{ -\beta \left[\sum_{\mathbf{R}, m} V_1(\mathbf{R}, m) \sigma_{\mathbf{R}, m} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{R}, \mathbf{R}' \\ m, m'}} V_2(\mathbf{R}, m, \mathbf{R}', m') \sigma_{\mathbf{R}, m} \sigma_{\mathbf{R}', m'} - \sum_{i=a, b} \mu_i N_i \right] \right\}. \end{aligned} \quad (5.27)$$

Явные выражения для $V_1(\mathbf{R}, m)$, $V_2(\mathbf{R}, m, \mathbf{R}', m')$ приведены в приложении 3, см. (П.59), (П.60). Выполнив под знаком шпура в экспоненте выражения (5.27) фурье-преобразование, получим (ср. с (4.31)):

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} = e^{-N\beta V_0} \text{Sp}_{\{\sigma_{\mathbf{R}, m}\}} \exp \left\{ -\beta \left[\sqrt{\frac{N}{n}} \sum_{m=1}^n V_1(m) \hat{\rho}_0^{(m)} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, m, m'} V_2(\mathbf{k}, m, m') \hat{\rho}_{\mathbf{k}}^{(m)} \hat{\rho}_{-\mathbf{k}}^{(m')} - \sum_{i=a, b} \mu_i N_i \right] \right\}, \end{aligned} \quad (5.28)$$

$$\hat{\rho}_{\mathbf{k}}^{(m)} = \sqrt{\frac{n}{N}} \sum_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}, m} e^{-i \mathbf{k} \mathbf{R}} \quad (5.29)$$

Волновой вектор \mathbf{k} в (5.28) пробегает все значения в первой зоне Бриллюэна. Для каждого \mathbf{k} фурье-компоненты потенциала упорядочения $V_2(\mathbf{k}, m, m')$ образуют матрицу размерности $n \times n$. Для расчета \mathcal{Z} (5.28) воспользуемся модификацией метода КП, изложенной в § 1 данной главы, см. также [180]. Получим следующее интегральное представление для статистической суммы (ср. с (5.1), (5.2)):

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} = e^{-N\beta V_0} \int \dots \int \exp \left\{ -\beta \left[\sqrt{\frac{N}{n}} \sum_{m=1}^n V_1(m) \rho_0^{(m)} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} \sum_{m, m'} \sum_{\mathbf{k}} V_2(\mathbf{k}, m, m') \rho_{\mathbf{k}}^{(m)} \rho_{-\mathbf{k}}^{(m')} \right] \right\} J(\rho) (d\rho)^N, \end{aligned} \quad (5.30)$$

$$J(\rho) = \prod_m \text{Sp}_{\{\sigma_{\mathbf{R}, m}\}} J(\rho^{(m)}, \sigma_{\mathbf{R}, m}), \quad (d\rho)^N = \prod_{\mathbf{k}, m} (d\rho_{\mathbf{k}}^{(m)}), \quad (5.31)$$

$$J(\rho^{(m)}, \sigma_{\mathbf{R}, m}) = \prod_{\mathbf{k}} \delta \left(\rho_{\mathbf{k}}^{(m)} - \sqrt{\frac{n}{N}} \sum_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}, m} \exp(-i \mathbf{k} \mathbf{R}) \right) \times$$

$$\times \exp \left[\mu_a \sum_R \frac{1 + \sigma_{Rm}}{2} + \mu_b \sum_R \frac{1 - \sigma_{Rm}}{2} \right]. \quad (5.32).$$

Как и в § 1, мы включили в функцию перехода от множества узельных переменных σ_{Rm} к множеству КП $\rho_k^{(m)}$ $J(\rho^{(m)}, \sigma_{Rm})$ (5.32) химические потенциалы компонентов сплава. Якобиан перехода к КП $J(\rho)$ (5.31) вычислим в гауссовом приближении методом КП: см. § 1 гл. 5.

Читателю в качестве упражнения предлагается выполнить расчет $J(\rho)$ в более высоких приближениях (см. формулы (5.3) — (5.9)).

Подставив в кумулянты \mathfrak{M}_n (5.5) высокотемпературные решения (5.13), можно получить выражения для коэффициентов якобиана перехода a_n , $n=1, 2, \dots$, как функций состава сплава. В четвертом приближении базисной меры такая задача решена в [33].

Здесь приведем выкладки в приближении гауссовой базисной меры. Статистическая сумма [180]:

$$\begin{aligned} \mathfrak{Z} = & C_0^N \exp [N (\ln \mathcal{D}_0 - \beta V_0)] \times \\ & \times \int \dots \int \exp \left\{ \sqrt{\frac{N}{n}} \sum_{m=1}^n -(a_1 + \beta V_1(m)) \rho_0^{(m)} - \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} \sum_{k, m, m'} [a_2 \delta_{m, m'} + \beta V_2(k, m, m')] \rho_k^{(m)} \rho_{-k}^{(m')} \right\} (d\rho)^N, \end{aligned} \quad (5.33)$$

где C_0 , a_1 , a_2 определяются выражениями (5.10), \mathcal{D}_0 — (5.6а). Коэффициенты якобиана перехода a_1 , a_2 характеризуют (см. (5.7)) функцию распределения мод концентрационных волн ρ_k и, как следует из (5.6), сложно зависят от температуры и химических потенциалов.

В гауссовом приближении метода КП интегралы по \mathbf{k} в (5.33) разделяются. Однако по индексу m подынтегральное выражение (5.33) недиагонально. В этом состоит главное осложнение расчета статистической суммы для сплавов, элементарная ячейка которых содержит несколько атомов. С помощью линейного унитарного преобразования

$$\tilde{\rho}_k^{(m)} = \sum_{m'} \gamma_{m m'}(\mathbf{k}) \rho_k^{(m')}, \quad \rho_k^{(m)} = \sum_{m'} \gamma_{m m'}^{-1} \tilde{\rho}_k^{(m')} \quad (5.34)$$

($\gamma_{m m'}(\mathbf{k})$ — коэффициенты этого преобразования) подынтегральное выражение в (5.33) можно привести к диагональному виду

$$\begin{aligned} \mathfrak{Z} = & C_0^N \exp [N (\ln \mathcal{D}_0 - \beta V_0)] \times \\ & \times \int \dots \int \exp \left\{ -\sqrt{\frac{N}{n}} \sum_{m=1}^n (\tilde{a}_1 + \beta \tilde{V}_1(m)) \tilde{\rho}_0^{(m)} - \right. \end{aligned}$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, m} (\tilde{a}_2 + \beta \tilde{V}_2(\mathbf{k}, m)) \tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^{(m)} \tilde{\rho}_{-\mathbf{k}}^{(m)} \} \prod (d \tilde{\rho}^{(m)}_{\mathbf{k}}), \quad (5.35)$$

$\tilde{a}_1, \tilde{a}_2, \tilde{V}_1, \dots$ — перенормированные вследствие диагонализации величины a_1, a_2, \dots . При выводе (5.35) учтено, что поскольку γ — унитарное преобразование, то $\prod_{\mathbf{k}, m} d\rho_{\mathbf{k}}^{(m)} = \prod_{\mathbf{k}, m} d\tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^{(m)}$.

В качестве примера рассмотрим процедуру диагонализации (5.33) для сплавов, элементарная ячейка которых содержит два атома: $n=2$. Из анализа формулы для $V_2(\mathbf{k}, m, m')$ (П.60) легко заметить, что

$$V_2(\mathbf{k}, 1, 1) = V_2(\mathbf{k}, 2, 2), \quad V_2(\mathbf{k}, 1, 2) = V_2^*(\mathbf{k}, 2, 1). \quad (5.36)$$

Матрица $\gamma_{m, m'}(\mathbf{k})$ в (5.34) для этого случая имеет вид:

$$(\gamma) = \begin{pmatrix} \sqrt{2}/2, & -\sqrt{2}/2 \\ \sqrt{2}/2, & \sqrt{2}/2 \end{pmatrix}.$$

Перенормированные коэффициенты $\tilde{a}_1, \tilde{V}_1(m) \dots$ имеют вид [180]:

$$\tilde{a}_1 = \sqrt{2} a_1, \quad \tilde{V}_1(1) = \frac{V_1(1) + V_1(2)}{2}, \quad \tilde{V}_1(2) = \frac{V_1(1) - V_1(2)}{2},$$

$$\tilde{a}_2 = a_2, \quad \tilde{V}_2(\mathbf{k}, m=1) = \frac{V_2(\mathbf{k}, 1, 1) + V_2(\mathbf{k}, 1, 2)}{2},$$

$$\tilde{V}_2(\mathbf{k}, 2) = \frac{V_2(\mathbf{k}, 2, 2) - V_2(\mathbf{k}, 2, 1)}{2}. \quad (5.37)$$

Статистическая сумма (5.35) легко вычисляется. В итоге получим следующее выражение для термодинамического потенциала сплава [180] (ср. с (5.11)):

$$F(T, \mu) = V_0 + \beta^{-1} \{ -\ln \mathcal{D}_0 - \ln C_0 -$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{m=1}^n \frac{|a_1 + \beta \tilde{V}_1(m)|^2}{a_2 + \beta \tilde{V}_2(0, m)} +$$

$$+\frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}, m} \ln [\tilde{a}_2 + \beta \tilde{V}_2(\mathbf{k}, m)] \}. \quad (5.38)$$

Несложными преобразованиями можно показать, что при $n=1$ формула (5.38) эквивалентна (5.11). Перейти от $F(T, \mu)$ (5.38) к $F(T, c)$ можно по схеме, изложенной в § 1 данной главы.

Результаты теории представлены расчетом $\tilde{V}_2(\mathbf{k}, m)$ для сплавов систем $K-Rb$, $K-Cs$. Эти сплавы в области высоких температур имеют ОЦК-структуру. Выберем элементарную ячейку сплава в виде куба, содержащего два атома с координатами $b(0, 0, 0)$, $b(1/2, 1/2, 1/2)$. Такой способ выбора элементарной ячейки отвечает

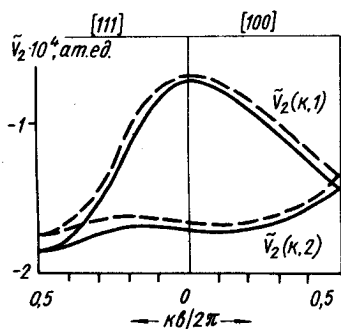


Рис. 30. Фурье-образ потенциала упорядочения $V_2(\mathbf{k})$ (5.37) сплавов системы К — Rb при $T=200$ К. Схема приведенных зон:

сплошная кривая — сплав $K_{0,5}Rb_{0,5}$, штриховая — $K_{0,1}Rb_{0,9}$

31, можно заметить, что такая зависимость более резко выражена в сплавах K_xCs_{1-x} , чем в K_xRb_{1-x} . Положения абсолютного мини-

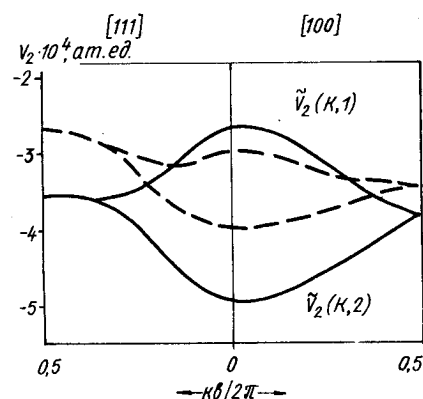


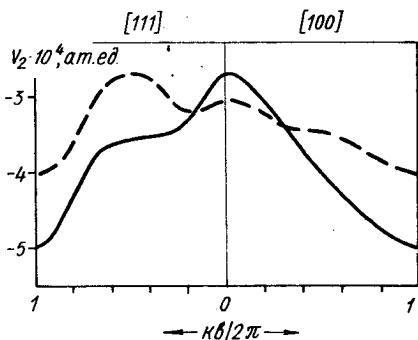
Рис. 31. Потенциал $\tilde{V}_2(\mathbf{k}, m)$ (5.37) в сплавах системы К — Cs при $T=300$ К:

сплошная кривая — сплав $K_{0,5}Cs_{0,5}$, штриховая — $K_{0,1}Cs_{0,9}$.

Рис. 32. Фурье-образ потенциала упорядочения $V_2(\mathbf{k})$ сплавов системы К — Cs в схеме расширенных зон. Обозначения те же, что и на рис. 31.

муму $\tilde{V}_2(\mathbf{k}, m)$ в сплавах этих систем при изменении концентрации не меняется (см. рис. 30, 31). Однако рельеф потенциала $V_2(\mathbf{k})$ может быть весьма чувствителен к составу сплава. На рис. 32 потенциалы $V_2(\mathbf{k})=f(c)$ системы К — Cs, показаны в схеме расширенных зон, подтверждают сказанное (ср. рис. 31, 32). Видно, что положения локальных экстремумов $V_2(\mathbf{k})$ в сплавах $K_{0,5}Cs_{0,5}$ и $K_{0,1}Cs_{0,9}$ различные.

схеме приведенных зон и может служить тестом для отладки программ расчетов величин $\tilde{V}_2(\mathbf{k}, m)$ (5.37). Если расчеты верны, то значения $\tilde{V}_2(\mathbf{k}, 1)$ должны сшиваться на границах зоны Бриллюэна простой кубической решетки с $\tilde{V}_2(\mathbf{k}, 2)$. Потенциалы $\tilde{V}_2(\mathbf{k}, m)$ вычислялись по формулам (5.37), (П.60), более детально об этом написано в [180]. Через равновесный атомный объем сплава $\Omega_0 = \Omega_0(c)$ потенциалы $\tilde{V}_2 = (\mathbf{k}, m)$ неявно зависят от состава сплава. Результаты исследования зависимости $\tilde{V}_2(\mathbf{k}, m)$ от концентрации в сплавах систем К — Rb, К — Cs представлены на рис. 30—31. Сравнивая рис. 30,



§ 4. Корреляции и ближний порядок в твердых растворах

Различие энергий взаимодействия разных пар атомов бинарного сплава приводит к тому, что даже при высоких температурах в неупорядоченном состоянии, когда дальний порядок отсутствует, каждый атом стремится окружить себя либо одноименными атомами, либо атомами другого сорта. Иными словами, в твердом растворе существуют корреляции в расположении атомов или ближний порядок.

Ближний порядок можно определить несколькими способами [143, 144].

Мерой ближнего порядка может быть отношение $N^{ab}(R_i)$ — числа пар разноименных атомов в сплаве, находящихся на расстоянии R_i к соответствующему числу таких пар в идеальном растворе, в котором распределение атомов полностью хаотическое. Пусть $n(R_i)$ число атомов на i -й координационной сфере, а $\mathcal{P}^{ab}(R_i)$ — вероятность нахождения атома сорта «b» на i -й сфере, когда в начало координат помещен атом сорта «a». Тогда

$$N^{ab}(R_i) = N c_a n(R_i) \mathcal{P}^{ab}(R_i).$$

В полностью хаотическом сплаве

$$N_{id}^{ab}(R_i) = N n(R_i) c_a c_b.$$

Параметром ближнего порядка в неупорядоченном сплаве для i -ой координационной сферы называют величину [143]

$$\alpha_i = 1 - \frac{N^{ab}(R_i)}{N n(R_i) c_a c_b} = 1 - \frac{\mathcal{P}^{ab}(R_i)}{c_b}, \quad (5.39)$$

откуда

$$\mathcal{P}^{ab}(R_i) = c_b (1 - \alpha_i). \quad (5.40)$$

Согласно определению (5.39) в идеальном растворе $\alpha_i \equiv 0$. Из (5.40) следует, что $\alpha_i < 0$, если ближайшими соседями являются разноименные атомы, и $\alpha_i > 0$, если ближайшие соседи — атомы одного сорта. Поскольку в бинарном сплаве замещения

$$\mathcal{P}^{ab}(R_i) + \mathcal{P}^{aa}(R_i) \equiv 1,$$

то (см. (5.40))

$$\mathcal{P}^{aa}(R_i) = c_a + \alpha_i c_b. \quad (5.41)$$

В [59] для характеристики ближнего порядка в сплаве использовались параметры корреляции $\varepsilon(R-R')$, определяющие корреляцию в замещении атомами сорта «a» пары узлов, разделенных вектором $R-R'$. Параметры $\varepsilon(R-R')$ вводились как разность фактической вероятности $\mathcal{P}_{aa}(R-R')$ и c_a^2 — вероятности замещения двух узлов атомами сорта «a» в идеальном растворе:

$$\varepsilon(R-R') = \mathcal{P}_{aa}(R-R') - c_a^2 = \langle c(R) c(R') \rangle - c_a^2 \equiv$$

$$\equiv \langle (c(\mathbf{R}) - c_a)(c(\mathbf{R}') - c_a) \rangle, \quad (5.42)$$

где $c(\mathbf{R})=1$ или 0 в зависимости от того, занят или нет узел \mathbf{R} атомом сорта «а». При выводе (5.42) учтено, что в неупорядоченном сплаве $\langle c(\mathbf{R}) \rangle = c_a$. Поскольку $\mathcal{P}_{aa}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = c_a \mathcal{P}^{aa}(\mathbf{R})$, то, используя (5.41), (5.42), получаем

$$\varepsilon(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = \varepsilon(\mathbf{R}_i) = c_a(c_a + \alpha_i c_b) - c_a^2 = c_a c_b \alpha_i, \quad (5.43)$$

$$\mathbf{R}-\mathbf{R}' = \mathbf{R}_i$$

Таким образом, корреляционная функция $\varepsilon(\mathbf{R}_i)$ с точностью до коэффициента $c_a c_b$ совпадает с параметром ближнего порядка α_i . Представим $\varepsilon(\mathbf{R}_i)$, а также флуктуации концентрации $c(\mathbf{R}_i) - c_a$ в виде рядов Фурье:

$$\varepsilon(\mathbf{R}_i) = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \exp(i \mathbf{k} \mathbf{R}_i),$$

$$c(\mathbf{R}_i) - c_a = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \exp(i \mathbf{k} \mathbf{R}_i), \quad (5.44)$$

где $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ и $C_{\mathbf{k}}$ — фурье-компоненты

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{1}{N} \sum_j \varepsilon(\mathbf{R}_j) \exp(-i \mathbf{k} \mathbf{R}_j),$$

$$c_{\mathbf{k}} = \frac{1}{N} \sum_j [c(\mathbf{R}_j) - c_a] \exp(-i \mathbf{k} \mathbf{R}_j). \quad (5.45)$$

Волновой вектор \mathbf{k} в (5.44), (5.45) принимает все значения в первой зоне Бриллюэна. Вычислим среднее значение $\langle |c_{\mathbf{k}}|^2 \rangle$. Принимая во внимание (5.45), (5.42), можно показать (см. [59]), что

$$\langle |c_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{1}{N} [c_a(1 - c_a) + \sum_{\mathbf{R}} \varepsilon(\mathbf{R}) \exp(-i \mathbf{k} \mathbf{R})]. \quad (5.46)$$

Следовательно, среднее значение квадрата фурье-компоненты флуктуаций концентрации пропорционально фурье-компоненте параметра корреляции. Если корреляции в расположении атомов отсутствуют ($\varepsilon(\mathbf{R})=0$), то

$$\langle |c_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{1}{N} c_a c_b. \quad (5.47)$$

Отклонение $\langle |c_{\mathbf{k}}|^2 \rangle$ от (5.47) характеризует степень неидеальности раствора.

В [59] развита микроскопическая теория флуктуационных волн концентрации и параметра дальнего порядка, на основе которой выражение для $\langle |c_{\mathbf{k}}|^2 \rangle$ (5.46) может быть представлено в виде [59, 34].

$$\langle |c_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{c_a c_b}{N \left[1 + \frac{4c_a c_b}{k_B T} V_2(\mathbf{k}) \right]}, \quad (5.48)$$

где $V_2(\mathbf{k})$ — фурье-образ потенциала упорядочения. Из (5.48), (5.46) и (5.43) следует: для описания ближнего порядка в сплаве достаточно знать фурье-компоненты потенциала упорядочения. Их можно вычислить методом псевдопотенциала (см. приложение 3). Расчет характеристик ближнего порядка в сплавах с использованием модельных псевдопотенциалов проводился в [187, 188]. В [187] вычислены значения параметра ближнего порядка α_1 для тех сплавов, в которых α_1 определено экспериментально. Примерно для 2/3 всех изученных систем теоретические расчеты α_1 согласуются с экспериментальными данными по знаку. Причем наилучшее согласие наблюдается для сплавов, компоненты которых имеют одинаковую валентность. Для ряда систем, в частности, содержащих благородные металлы, и сплавов алюминия с переходными металлами, рассчитанные и экспериментальные значения α_1 согласуются плохо. В рамках модельного подхода трудно установить причины расхождения теоретических и экспериментальных данных.

Покажем, как в методе КП можно описать ближний порядок. Для описания эффектов, связанных с дальним и ближним порядком в сплавах, используем корреляционные функции [180]. Бинарная функция распределения $\langle \sigma_{Rm} \sigma_{R'm'} \rangle$ по определению имеет вид

$$\langle \sigma_{Rm} \cdot \sigma_{R'm'} \rangle = \frac{1}{\mathcal{X}} \text{Sp}_{|\sigma_{Rm}|} [\sigma_{Rm} \cdot \sigma_{R'm'} e^{-\beta H(\sigma_{Rm})}], \quad (5.49)$$

где $\langle \dots \rangle$ обозначает конфигурационное усреднение, $\text{exp}[-\beta H]$ — статистический оператор, $H(\sigma_R)$ — гамильтониан сплава. Для дальнейших расчетов удобно перейти к фурье-представлению $\langle \sigma_{Rm} \sigma_{R'm'} \rangle$ (см. (5.29))

$$\langle \hat{\rho}_k^{(m)} \hat{\rho}_{k'}^{(m')} \rangle = \frac{1}{\mathcal{X}} \text{Sp}_{|\sigma_{Rm}|} [\hat{\rho}_k^{(m)} \hat{\rho}_{k'}^{(m')} e^{-\beta H(\hat{\rho})}]. \quad (5.50)$$

В рамках метода КП (5.50) переписывается в виде [189]

$$\begin{aligned} \langle \hat{\rho}_k^{(m)} \hat{\rho}_{-k}^{(m')} \rangle &= \frac{1}{\mathcal{X}} \int \dots \int \rho_k^{(m)} \rho_{-k}^{(m')} e^{-\beta H(\rho)} J(\rho) (d\rho)^N = \\ &= \frac{\partial \ln \mathcal{X}}{\partial \left(-\frac{1}{2} \beta V_2(\mathbf{k}, m, m') \right)} = \frac{\partial F}{\partial \left(\frac{1}{2} V_2(\mathbf{k}, m, m') \right)}. \end{aligned} \quad (5.51)$$

Аналогично можно показать [180], что (см. 5.28))

$$\langle \hat{\rho}_0^{(m)} \rangle = - \frac{\partial \ln \mathcal{X}}{\partial h} \Big|_{h = \sqrt{\frac{N}{n}} \beta V_1(m)},$$

$$\langle \hat{\rho}_k^{(m)} \rangle = \frac{1}{\mathcal{X}} \int \rho_k^{(m)} \exp[-\beta H(\rho)] J(\rho) (d\rho)^N, \quad (5.52)$$

$\langle \rho_k^{(m)} \rangle$ — фурье-образ унарной функции распределения $\langle \sigma_{Rm} \rangle$, которая определяет дальний порядок в сплаве, см. гл. 4, § 5.

В гауссовом приближении метода КП, учитывая выражения (5.38), (5.14), (5.13), перепишем (5.51), (5.52) в виде

$$\langle \tilde{\rho}_0^{(m)} \rangle = c_a - c_b, \quad \langle \tilde{\rho}_k^{(m)} \rangle \equiv 0, \quad \text{если } k \neq 0, \quad (5.53)$$

$$\langle \tilde{\rho}_0^{(m)} \tilde{\rho}_0^{(m)} \rangle = (c_a - c_b)^2 + \frac{1}{N} \frac{4c_a c_b}{1 + \beta V_2(0, m) 4c_a c_b}, \quad (5.54)$$

$$\langle \tilde{\rho}_k^{(m)} \tilde{\rho}_{k_1}^{(m)} \rangle = \frac{1}{N} \frac{4c_a c_b}{1 + \beta V_2(k, m) 4c_a c_b} \sigma_{k+k_1}. \quad (5.55)$$

Из (5.53) видно, что в области высоких температур дальний порядок в сплаве отсутствует.

Покажем, что фурье-компоненты бинарной функции распределения $\langle \tilde{\rho}_k^{(m)} \tilde{\rho}_{-k}^{(m)} \rangle$ (5.55) непосредственно связаны с параметром ближнего порядка [180].

Числа заполнения c_{Rm} , принимающие на каждом узле $R + r_m$ значения 1 или 0 в зависимости от того, находится в этом узле атом сорта «а» или нет, связаны с σ_{Rm} соотношением:

$$c_{Rm} = \frac{1 + \sigma_{Rm}}{2}. \quad (5.56)$$

Подставим (5.56) в (5.42). Среднее $\langle c_{Rm} c_{R'm'} \rangle$ переписывается следующим образом:

$$\langle c_{Rm} c_{R'm'} \rangle = \frac{1 + \langle \sigma_{Rm} \rangle + \langle \sigma_{R'm'} \rangle + \langle \sigma_{Rm} \sigma_{R'm'} \rangle}{4}. \quad (5.57)$$

Запишем левую и правую часть (5.57) через фурье-компоненты соответствующих функций распределения (см. (5.46), (5.53) — (5.55)). Правая часть (5.57) с учетом (5.53) — (5.55) имеет вид

$$\frac{1 + 2\langle \sigma_{Rm} \rangle + \langle \sigma_{Rm} \sigma_{R'm'} \rangle}{4} = c_a^2 + \frac{c_a c_b}{N} \sum_k \frac{\exp[ik(R - R')]}{1 + \beta V_2(k, m) 4c_a c_b}. \quad (5.58)$$

С другой стороны, см. (5.46), (5.44), (5.45)

$$\langle c_{Rm} c_{R'm'} \rangle = c_a^2 + \sum_k \varepsilon_{km} \exp[ik(R - R')]. \quad (5.59)$$

Сравнивая (5.58), (5.59), видим, что

$$\varepsilon_{km} = \frac{c_a c_b}{N} [1 + \beta \tilde{V}_2(k, m) 4c_a c_b]^{-1} = \frac{1}{4} \langle \tilde{\rho}_k^{(m)} \tilde{\rho}_{-k}^{(m)} \rangle. \quad (5.60)$$

Следовательно, метод КП позволяет непосредственно вычислить фурье-компоненты параметра корреляции и параметра ближнего порядка. В области высоких температур ($\beta \tilde{V}_2(k, m) \ll 1$) корреляции в расположении атомов отсутствуют и раствор является идеальным. Действительно (см. (5.60), (5.44)), тогда

$$\varepsilon_{R-R', m} \approx \frac{c_a c_b}{N} \sum_k \exp[ik(R - R')] = c_a c_b \delta(R - R').$$

Мы убеждаемся, что зависимость ε_{km} (5.60) от волнового вектора k (отклонение от постоянной величины) характеризует степень неидеальности бинарного раствора.

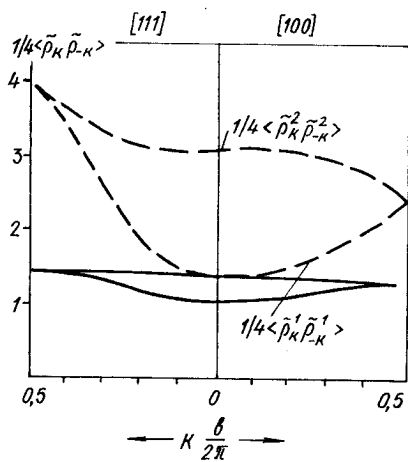


Рис. 33. Зависимость фурье-образа параметра корреляции от k в симметричных направлениях приведенной зоны Бриллюэна для неупорядоченного сплава $K_{0,5}Rb_{0,5}$: сплошная кривая — $T=200$, штриховая — 80 К.

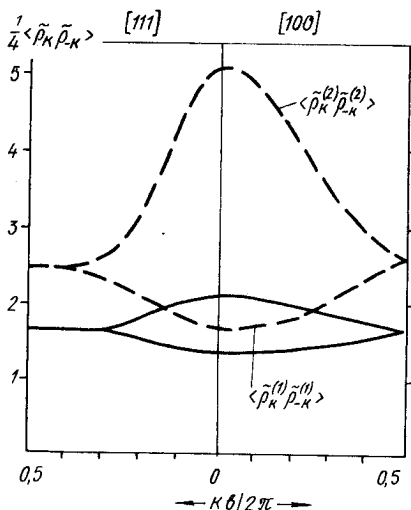


Рис. 34. Фурье-образ параметра корреляции в сплаве $K_{0,5}Cs_{0,5}$:

сплошная кривая — $T=300$, штриховая — 200 К.

На рис. 33 представлена зависимость $\langle \tilde{\rho}_k^{(m)} \tilde{\rho}_{-k}^{(m)} \rangle / 4$ ($m=1, 2$) сплава эквиатомного состава $K_{0,5}Rb_{0,5}$ при $T=200$ и 80 К, а на рис. 34 — сплава $K_{0,5}Cs_{0,5}$ при $T=300$ и 200 К. Расчет $\epsilon_{km}(k)$ велся согласно формулам (5.60), (5.37) и (П.60). Более подробно об этом написано в [180]. Слабая зависимость фурье-образа параметра корреляции (бинарной корреляционной функции) от волнового вектора k указывает, что в области высоких температур сплавы систем $K-Rb$, $K-Cs$ близки к идеальным растворам. Для сплавов $K_{0,5}Rb_{0,5}$ такой «высокой» температурой является $T \geq 200$ К (см. рис. 33), а для $K_{0,5}Cs_{0,5}$ — $T \geq 300$ К (см. рис. 34). Из рис. 33, 34 видно, что с понижением температуры дисперсия $\epsilon_{km}(k)$ увеличивается. Она становится аномальной при $T \rightarrow T_c$. Вычислены в гауссовом приближении метода КП по формуле (5.19) температуры фазового перехода порядок — беспорядок $T_c \approx 59$ К для сплава $K_{0,5}Rb_{0,5}$ и $T_c \approx 160$ К для сплава $K_{0,5}Cs_{0,5}$.

Если известны фурье-компоненты бинарной функции распределения, то по формулам (5.60), (5.44) и (5.43) легко вычислить значение параметра ближнего порядка на произвольной координационной сфере. Зависимость параметра ближнего порядка на первой координационной сфере α_1 от состава сплава и температуры представлена в табл. 18, 19, соответственно для сплавов $K-Rb$ и $K-Cs$. Отрицательное значение α_1 указывает на тенденцию к упорядочению в сплавах данных систем: ближайшими соседями выделенного атома являются преимущественно атомы другого сорта. С понижением температуры тенденция к упорядочению усиливается и более резко проявляется в сплавах, близких к эквиатомному составу (табл. 18, 19).

Таблица 18. Зависимость параметра ближнего порядка на первой координационной сфере от концентрации и температуры в сплавах K_xRb_{1-x}

T, К	Концентрация калия				
	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
200	-0,219	-0,253	-0,269	-0,256	-0,221
100	-0,243	-0,346	-0,409	-0,358	-0,249
80	-0,257	-0,421	-0,543	-0,443	-0,265

Таблица 19. Зависимость параметра ближнего порядка α_1 от состава и температуры в сплавах K_xCs_{1-x}

T, К	Концентрация калия				
	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
300	-0,230	-0,301	-0,352	-0,328	-0,243
250	-0,238	-0,338	-0,423	-0,381	-0,255
200	-0,251	-0,415	-0,611	-0,507	-0,275

Можно показать, что фурье-компоненты бинарной корреляционной функции $\langle \rho_k^{(m)} \rho_{-k}^{(m)} \rangle$ с точностью до коэффициентов пропорциональности равны интенсивности диффузного рассеяния монохроматического излучения [59]. Следовательно, теоретически вычисленные значения $\langle \rho_k^{(m)} \rho_{-k}^{(m)} \rangle$ являются очень информативной характеристикой неупорядоченного сплава, и их анализ имеет определенную предсказательную силу [180].

Методом КП в отличие от других методов можно вычислить значение параметра ближнего порядка α_i на произвольной координационной сфере, не прибегая к упрощениям.

В традиционных подходах (см. [34, 145]) свободная энергия сплава записывается в виде суммы двух слагаемых: свободной энергии среднего кристалла и слагаемого, обусловленного ближним порядком. Равновесные значения параметра ближнего порядка находятся минимизацией $F(T, c, \alpha_i)$ по α_i . Такую процедуру можно практически реализовать, предположив, что значения α_i на разных координационных сферах независимы, и что определяющий вклад в энергию ближнего порядка дают только несколько первых координационных сфер [34].

В методе КП подобные осложнения не возникают.

Настоящей главой мы заканчиваем исследование неупорядоченных сплавов в предположении, что атомы не колеблются: приближение жесткой решетки. Следующим шагом в построении микроскопической теории неупорядоченных систем является учет тепловых колебаний атомов. Результаты, полученные в этой главе в приближении жесткой решетки, использованы в дальнейшем в качестве базисной системы.

В предыдущих двух главах термодинамические свойства сплавов исследовались в приближении жесткой решетки: атомы не колеблются. Однако вклад тепловых колебаний атомов в некоторые термодинамические функции металлов и сплавов (энтропия, теплоемкость) может быть существенным. Поэтому для достижения согласия теоретических расчетов с экспериментальными данными их учет обязателен.

В теории динамики решетки неупорядоченных сплавов можно выделить два направления. Одно из них связано с применением различных модификаций теории самосогласованного поля [2, 4, 5], а второе с численными методами [36]. Каждый из подходов имеет свои достоинства и недостатки. Например, в рамках метода когерентного потенциала не учитываются эффекты флуктуации локального окружения в окрестности атомов замещения кристалла матрицы, т. е. ближний порядок. Введение локальных поправок (кластеров и т. п.) приводит к чрезмерным усложнениям [2]. Реализация методов машинного эксперимента сопряжена с большими вычислительными трудностями.

В данной главе изложен оригинальный подход к проблеме описания динамических свойств неупорядоченных сплавов, основанный на использовании метода КП [190, 191]. По ходу изложения указываются на преимущества нового метода.

Предполагается, что читатель знаком с понятием фононы. Необходимые сведения он может почерпнуть из любого учебника по физике твердого тела или из специальных монографий, см., например, [192, 193].

§ 1. Постановка задачи о динамике решетки бинарного сплава замещения в методе коллективных переменных

Динамику решетки неупорядоченных сплавов рассмотрим в «классическом» подходе. Гамильтониан бинарного сплава в приближении парных межионных взаимодействий можно записать в следующем виде [190]:

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \left[M_1 (\sigma \dot{\mathbf{R}})^2 \frac{1+\sigma_{\mathbf{R}}}{2} + M_2 (\sigma \dot{\mathbf{R}})^2 \frac{1-\sigma_{\mathbf{R}}}{2} \right] + \\
 & + \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \left\{ \sum_q \left[V_{11}(q) \frac{1+\sigma_{\mathbf{R}}}{2} \frac{1+\sigma_{\mathbf{R}'}}{2} + 2V_{12}(q) \frac{1+\sigma_{\mathbf{R}}}{2} \frac{1-\sigma_{\mathbf{R}'}}{2} + \right. \right. \\
 & \left. \left. + V_{22}(q) \frac{1-\sigma_{\mathbf{R}}}{2} \frac{1-\sigma_{\mathbf{R}'}}{2} \right] e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \right\} = T + U. \quad (6.1)
 \end{aligned}$$

Здесь первый член — кинетическая энергия сплава, а второй — потенциальная, M_i — масса иона сорта i , $i=1, 2$, $\sigma \mathbf{R}$ — вектор смещения иона, находящегося в узле \mathbf{R} , от положения равновесия \mathbf{R}^0 , т. е. $\mathbf{R} = \mathbf{R}^0 + \sigma \mathbf{R}$, символ $\sigma \mathbf{R}$ обозначает производную по времени, $V_{ij}(\mathbf{q})$ — фурье-образ эффективного парного взаимодействия ионов сортов i, j . Явные выражения для $V_{ij}(\mathbf{q})$ приведены в приложении 4. Для упрощения записей в (6.1) представлен гамильтониан сплава замещения, элементарная ячейка которого содержит один атом (сплавы ОЦК-, ГЦК-структур).

Полагая, что $\sigma \mathbf{R} \ll \mathbf{R}^0$, разложим $\exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R})$ по смещениям ионов:

$$e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}} = e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}^0} \left[1 - i\mathbf{q}\sigma \mathbf{R} - \frac{1}{2}q^2 (\sigma \mathbf{R})^2 + \dots \right]. \quad (6.2)$$

Если ограничиться в (6.2) квадратичным членом, то получим гармоническое приближение [192]. Выразим смещение ионов $\sigma \mathbf{R}$ через нормальные координаты

$$\sigma \mathbf{R} = \sum_{\mathbf{k}} [\mathbf{a}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}^0} + \mathbf{a}_{-\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}^0}], \quad (6.3)$$

где $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$ — амплитуды векторов смещений ионов из положений равновесия, суммирование по \mathbf{k} в (6.3) ведется в первой зоне Бриллюэна. Сумма двух комплексно сопряженных слагаемых в правой части (6.3) обеспечивает действительную величину $\sigma \mathbf{R}$. Перейдем в (6.1) к фурье-представлению, определив коллективную переменную $\rho_{\mathbf{k}}$ таким образом [190]:

$$\rho_{\mathbf{k}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \sigma_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}^0} \quad (6.4)$$

Следует обратить внимание, что в определении $\rho_{\mathbf{k}}$ фигурируют равновесные координаты идеальной решетки \mathbf{R}^0 (см. (6.4)). Подставим (6.2), (6.3) в (6.1) и учтем (6.4), а также, что

$$\sum_{\mathbf{R}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{k}')\mathbf{R}^0] = \sigma_{\mathbf{k} + \mathbf{k}', 0, G}. \quad (6.5)$$

Напомним, что \mathbf{G} — вектор обратной решетки. Кинетическая энергия сплава переписывается следующим образом:

$$T = \sum_{k,i=1,2} M_i \dot{a}_k \dot{a}_{-k} + \sum_{i=1,2} \sum_{k,k'} \frac{(-1)^{i-1}}{4} M_i [\dot{a}_k \dot{a}_{k'} \rho_{-k-k'} + \dot{a}_k \dot{a}_{-k'} \rho_{-k+k'} + \dot{a}_{-k} \dot{a}_{k'} \rho_{k-k'} + \dot{a}_{-k} \dot{a}_{-k'} \rho_{k+k'}] \quad (6.6)$$

Первое слагаемое в (6.6) не зависит от конфигурации, а второе через ρ_k определяется конкретным размещением ионов сортов 1, 2 по узлам решетки.

Потенциальная энергия сплава с учетом (6.2) — (6.5) имеет вид [190]

$$U = U_0 + \sum_k U'_k \quad (6.7)$$

где U_0 — потенциальная энергия сплава в положении равновесия, U_k — компонента фурье-образа изменения потенциальной энергии за счет смещений ионов разных сортов из положений равновесия. Как вычислять $U(\mathbf{k})$ в случае чистого металла подробно написано в [8], см. также [14]. В случае сплавов структура формулы для $U(\mathbf{k})$ следующая [190]:

$$U(\mathbf{k}) = f^{(0)}(\mathbf{k}) a_k a_{-k} + \sum_{k'} [f^{(1)}(\mathbf{k}) - f^{(1)}(\mathbf{k} + \mathbf{k}') a_{-k} a_{-k'} \rho_{k+k'} + \sum_{k''} f^{(2)}(\mathbf{k}'') a_k a_{k'} [\rho_{k''+k} \rho_{-k''-k'} - \rho_{k''-k} \rho_{-k''}]] \quad (6.8)$$

Суммирование по k', k'' ведется в первой зоне Бриллюэна, $f^{(i)}(\mathbf{k})$, $i = 0, 1, 2$, — известные функции, которые приведены в приложении 4.

Выражение для фурье-компонент изменения потенциальной энергии сплава содержит слагаемые трех типов (см. (6.8)):

а) независимые от конкретной конфигурации размещения ионов разных сортов по узлам решетки;

б) пропорциональные ρ_k , которые учитывают дальний порядок в сплаве;

в) слагаемые с $\rho_k \rho_{k'}$, учитывающие эффекты корреляции, (см. гл. 5, § 4).

Неизвестные амплитуды смещений a_k можно найти, решив уравнения движения

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{a}_\alpha(-\mathbf{k})} - \frac{\partial L}{\partial a_\alpha(-\mathbf{k})} = 0, \quad \alpha = x, y, z, \quad (6.9)$$

$L = T - U$ — функция Лагранжа. Из-за отсутствия в сплаве трансляционной инвариантности (6.9) представляет собой систему $3N$ уравнений. Представим α -компоненту вектора амплитуды смещений в виде

$$a_k^\alpha = \sum_\lambda a_{k\lambda} \varepsilon_{k\lambda}^\alpha. \quad (6.10)$$

Здесь $\varepsilon_{k\lambda}^\alpha$ — α -компонента вектора поляризации, λ — индекс поляризации. Векторы $\varepsilon_{k\lambda}$ удовлетворяют условиям ортонормированности и полноты:

$$\sum_\alpha \varepsilon_{k\lambda}^\alpha \varepsilon_{k\lambda'}^{*\alpha} = \sigma_{\lambda\lambda'}, \quad \sum_\lambda \varepsilon_{k\lambda}^a \varepsilon_{k\lambda}^{*b} = \sigma_{ab}. \quad (6.11)$$

Запишем уравнения (6.9) в явном виде, используя (6.6), (6.8) и (6.10),

$$\begin{aligned} (M_1 + M_2) \ddot{a}_{k\lambda} \varepsilon_{k\lambda}^\alpha + \sum_{k', \beta} \frac{M_1 - M_2}{4} a_{k'\lambda'} \varepsilon_{k'\lambda'}^\beta \rho_{k+k'} - \\ - \sum_{\beta} f_{\alpha\beta}^{(0)}(\mathbf{k}) a_{k\lambda} \varepsilon_{k\lambda}^\beta - \sum_{k', \beta} \left\{ [f_{\alpha\beta}^{(1)}(\mathbf{k}) - f_{\alpha\beta}^{(1)}(\mathbf{k} + \mathbf{k}')] \times \right. \\ \left. \times \rho_{k+k'} a_{k'\lambda'} \varepsilon_{k'\lambda'}^\beta + \sum_{k''} f_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{k}'') \rho_{k''+k} \rho_{-k''-k'} - \right. \\ \left. - \rho_{k''-k-k'} \rho_{-k''} \right\} a_{k'\lambda'} \varepsilon_{k'\lambda'}^\beta \Big\} = 0 \end{aligned} \quad (6.12)$$

Явные выражения для компонент $f_{\alpha\beta}^{(i)}(\mathbf{k})$ функций $f^{(i)}$, $i=0, 1, 2$, см. в приложении 4.

Нас интересуют решения (6.12) колебательного характера

$$a_{k\lambda}(t) = a_{k\lambda} e^{i\omega_{k\lambda} t} \quad (6.13)$$

Подставив (6.13) в (6.12), получим систему $3N$ уравнений, определяющих колебательный спектр сплава:

$$\begin{aligned} \sum_{k', \beta} \left\{ \left[(M_1 + M_2) \omega_{k\lambda}^2 \sigma_{kk'} \sigma_{\alpha\beta} + \frac{M_1 - M_2}{4} \omega_{k'\lambda'}^2 \rho_{k+k'} \right] - \right. \\ \left. - [\Phi_{\alpha\beta}^0(\mathbf{k}) \sigma_{kk'} + \Phi_{\alpha\beta}^1(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \rho_{k+k'} + \right. \\ \left. + \sum_{k''} \Phi_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{k}'') (\rho_{k''+k} \rho_{-k''-k'} - \rho_{k''-k-k'} \rho_{-k''}) \right\} a_{k'\lambda'} \varepsilon_{k'\lambda'}^\beta = 0, \end{aligned} \quad (6.14)$$

или в матричном виде

$$(M\omega^2 - \Phi)a = 0, \quad (6.15)$$

где Φ и M — матрицы, соответственно силовых постоянных и массы, имеют размерность $3N \times 3N$, a — вектор-столбец. Матричные элементы Φ и M легко установить из (6.14) и (6.12), компонентами столбца a являются $a_{k\lambda}$.

В идеальном кристалле динамическая матрица диагональна в квазиимпульсном представлении. В итоге переменные a_k с разными

k разделяются [8, 192]. В случае сплава нарушение трансляционной инвариантности приводит к тому, что волновые векторы $k, k' \in BZ$ запутываются (см. (6.12), (6.14)). В этом смысле квазиимпульс k перестает быть «хорошим квантовым числом».

Фононный спектр сплава через набор значений $\{\rho_k\}, \{\rho_k \rho_{k'}\}$ зависит от конкретной конфигурации и не может служить характеристикой неупорядоченного сплава, поскольку является случайной величиной. Характеристиками неупорядоченных систем служат самоусредняющиеся величины, т. е. такие удельные экстенсивные величины, которые при выполнении предела $\Omega \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty, \Omega/N = \text{const}$ (Ω — объем) имеют детерминированный (не случайный) характер. Именно такой характеристикой является фононная плотность состояний [1,2], которую можно вычислить через усредненную по конфигурациям однофононную функцию Грина D [1, 2]

$$g(\omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \langle -\frac{1}{2\pi i} \text{Sp} [D(\omega + i\eta) - D(\omega - i\eta)] \rangle. \quad (6.16)$$

Угловые скобки в (6.16) обозначают усреднение по конфигурациям, символ Sp — вычисление следа матрицы D .

§ 2. Однофононная функция Грина

Конфигурационно зависящую однофононную функцию Грина при произвольной комплексной частоте ω можно определить следующим образом [2] (ср. с (6.15)):

$$(M\omega^2 - \Phi) D(\omega) = 1, \quad (6.17)$$

где 1 — единичная матрица. Из (6.17) видно, что $D(\omega)$ совпадает с матрицей, обратной $(M\omega^2 - \Phi)$. Выполним в зависящих от конфигурации слагаемых матриц M и Φ тождественные преобразования [190]

$$\begin{aligned} \rho_k &= \langle \rho_k \rangle + (\rho_k - \langle \rho_k \rangle), \\ \rho_k \rho_{k'} &= \langle \rho_k \rho_{k'} \rangle + (\rho_k \rho_{k'} - \langle \rho_k \rho_{k'} \rangle). \end{aligned} \quad (6.18)$$

Здесь $\langle \rho_k \rangle$ и $\langle \rho_k \rho_{k'} \rangle$ — фурье-компоненты одночастичной и бинарной функций распределения. Согласно определению ρ_k (см. (6.4)), $\langle \rho_k \rangle, \langle \rho_k \rho_{k'} \rangle$ — фурье-компоненты функций распределения жесткой (неколеблющейся) решетки. Следовательно, можем воспользоваться результатами, полученными в предыдущей главе: выше температуры фазового перехода порядок-беспорядок $\langle \rho_k \rangle, \langle \rho_k \rho_{k'} \rangle$ вычисляются по формулам (5.53) — (5.55).

Матрица массы M в (6.17) с учетом (6.18), (5.53) — (5.55) и (6.14) переписывается в виде

$$M = M^0 + \delta M. \quad (6.19)$$

Матричные элементы M^0 и δM таковы:

$$M_{kk}^0 = (c_1 M_1 + c_2 M_2) \delta_{kk'},$$

$$\delta M_{kk'} = \frac{M_1 - M_2}{4} (\rho_{k+k'} - \langle \rho_{k+k'} \rangle). \quad (6.20)$$

Аналогично можно представить матрицу силовых постоянных [191]:

$$\Phi = \Phi^0 + \delta\Phi, \quad (6.21)$$

где Φ^0 — диагональная матрица с матричными элементами:

$$\begin{aligned} \Phi_{kk}^0 = \sum_G \{ & (\mathbf{G} + \mathbf{k})^2 \bar{V}(\mathbf{G} + \mathbf{k}) + (\mathbf{G} - \mathbf{k})^2 \bar{V}(\mathbf{G} - \mathbf{k}) - \\ & - 2\mathbf{G}^2 \bar{V}(\mathbf{G}) + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}'' \neq \mathbf{k}} (\mathbf{G} + \mathbf{k}'')^2 V_2(\mathbf{G} + \mathbf{k}'') \langle \rho_{\mathbf{k}'' - \mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}'' + \mathbf{k}} \rangle + \\ & + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}'' \neq -\mathbf{k}} (\mathbf{G} - \mathbf{k}'')^2 V_2(\mathbf{G} - \mathbf{k}'') \langle \rho_{\mathbf{k}'' + \mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}'' - \mathbf{k}} \rangle - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'' \neq 0} (\mathbf{G} + \mathbf{k}'')^2 V_2(\mathbf{G} + \mathbf{k}'') \langle \rho_{\mathbf{k}''} \rho_{-\mathbf{k}''} \rangle \} \end{aligned} \quad (6.22)$$

$\delta\Phi$ — недиагональная матрица «возмущения»,

$$\begin{aligned} \delta\Phi_{kk'} = & \frac{1}{4} [f^{(1)}(\mathbf{k}) - f^{(1)}(\mathbf{k} + \mathbf{k}')] (\rho_{-\mathbf{k} - \mathbf{k}'} - \langle \rho_{-\mathbf{k} - \mathbf{k}'} \rangle) \delta_{\mathbf{k} - \mathbf{k}'} + \\ & + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}''} f^{(2)}(\mathbf{k}'') [(\rho_{\mathbf{k}'' + \mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}'' - \mathbf{k}'} - \langle \rho_{\mathbf{k}'' + \mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}'' - \mathbf{k}'} \rangle) \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} - \\ & - (\rho_{\mathbf{k}'' - \mathbf{k} - \mathbf{k}'} \rho_{-\mathbf{k}''} - \langle \rho_{\mathbf{k}'' - \mathbf{k} - \mathbf{k}'} \rho_{-\mathbf{k}''} \rangle) \delta_{\mathbf{k}, -\mathbf{k}'}]. \end{aligned} \quad (6.23)$$

Здесь

$$\bar{V} = c_1^2 V_{11}(\mathbf{q}) + c_2^2 V_{22}(\mathbf{q}) + 2c_1 c_2 V_{12}(\mathbf{q}); \quad (6.24)$$

$$f^{(1)}(\mathbf{k}) = \sum_G [(\mathbf{G} + \mathbf{k})^2 \Delta V(\mathbf{G} + \mathbf{k}) + (\mathbf{G} - \mathbf{k})^2 \Delta V(\mathbf{G} - \mathbf{k}) - \mathbf{G}^2 \Delta V(\mathbf{G})],$$

$$f^{(1)}(\mathbf{k} + \mathbf{k}') = \sum_G (\mathbf{G} + \mathbf{k} + \mathbf{k}') \Delta V(\mathbf{G} + \mathbf{k} + \mathbf{k}'), \quad (6.25)$$

$$\Delta V(\mathbf{q}) = V_{11}(\mathbf{q}) - V_{22}(\mathbf{q}), \quad (6.26)$$

$V_2(\mathbf{G} + \mathbf{k})$ в (6.22) — фурье-образ потенциала упорядочения (П.60), функции $f^{(1)}(\mathbf{k} + \mathbf{k}')$ и $f^{(2)}(\mathbf{k})$ в (6.23) заданы выражениями (П.66), (П.67), c_i , $i=1, 2$, — концентрация i -го компонента сплава, V_{ij} в (6.24) — (6.26) — фурье-компоненты потенциалов эффективных межионных взаимодействий (см. (П.68)).

Из (6.22) видно, что в силовой матрице Φ^0 явно через $\langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle$ учитываются корреляции в размещении атомов двух сортов по узлам решетки.

Аналогично (6.17) введем функцию Грина «среднего коррелированного кристалла» $D^0(\omega)$ (см. (6.20), (6.22)):

$$(M^0 \omega^2 - \Phi^0) D^0(\omega) = 1 \quad (6.27)$$

Функция Грина $D^0(\omega)$ диагональна в квазимпульсном представлении [2]:

$$D_{\lambda\lambda'}^0(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) = \frac{\delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{k}\lambda}^2}, \quad (6.28)$$

где $\omega_{\mathbf{k}\lambda}^2$ — собственные значения динамической матрицы среднего коррелированного кристалла. Их можно найти, решив для каждого значения волнового вектора $\mathbf{k} \in BZ$ систему трех уравнений [190]:

$$\sum_{\beta} [M^0 \omega_{\mathbf{k}\lambda}^2 \delta_{\alpha\beta} - \Phi_{\alpha\beta}^0(\mathbf{k})] a_{\mathbf{k}\lambda}^{\beta} = 0, \alpha, \beta = x, y, z. \quad (6.29)$$

Из сравнения (6.17), (6.27) видно, что матрицу

$$\delta V = -\delta M + \delta \Phi \quad (6.30)$$

можно рассматривать как «возмущение». Для функции Грина $D(\omega)$ с учетом (6.30) получаем уравнение Дайсона

$$D(\omega) = D^0(\omega) + D^0(\omega) \delta V(\omega) D(\omega), \quad (6.31)$$

которое решаем итерациями. В итоге имеем следующий ряд:

$$D(\omega) = D^0(\omega) + D^0(\omega) \delta V(\omega) D^0(\omega) + D^0 \delta V D^0 \delta V D^0 + \dots \quad (6.32)$$

В дальнейшем $D^0(\omega)$ называем пропагатором среднего коррелированного кристалла (СКК). Поскольку нас интересуют усредненные характеристики системы, то необходимо вычислить усредненную по конфигурациям функцию Грина.

$$\langle D \rangle = D^0 + \langle D^0 \delta V D \rangle. \quad (6.33)$$

Угловые скобки $\langle \dots \rangle$ в (6.33) и в дальнейшем означают конфигурационное усреднение по системе отсчета (базисной системе), которой служит жесткая решетка.

Отличительной характеристикой развиваемого подхода является то обстоятельство, что в пропагаторе $D^0(\omega)$ явно учитывается ближний порядок в сплаве. Поэтому уже в нулевом приближении:

$$\langle D \rangle^{(0)} = D^0$$

мы выходим за рамки одноузельного приближения, характерного для метода когерентного потенциала [2,4]. Это можно увидеть, проанализировав D^0 . Кроме того, важно установить связь развиваемого подхода с ранее известными методами, см. [2, 4]. Введем динамическую матрицу Φ^0 СКК обычным образом [193]:

$$\tilde{\Phi}^0 = (M^0)^{-1/2} \Phi^0 (M^0)^{-1/2}. \quad (6.34)$$

Если в (6.22) положить, что

$$\langle \rho_{\mathbf{k}\lambda} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle = 0, \quad (6.35)$$

иными словами, пренебречь корреляциями, то для $\tilde{\Phi}^0$ (6.34) получим известное приближение виртуального кристалла (ПВК). Компоненты $\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}^0$ динамической матрицы (6.34) в приближении (6.35) (см. (6.20), (6.22), (П.69)) имеют вид:

$$\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}^{\text{ПВК}}(\mathbf{k}) = \left\{ (c_1 M_1 + c_2 M_2)^{-1} \sum_{\mathbf{G}} (G_\alpha + k_\alpha)(G_\beta + k_\beta) \tilde{V}(\mathbf{G} + \mathbf{k}) + \right. \\ \left. + (G_\alpha - k_\alpha)(G_\beta - k_\beta) \tilde{V}(\mathbf{G} - \mathbf{k}) - 2G_\alpha G_\beta \tilde{V}(\mathbf{G}) \right\}, \quad (6.36)$$

где \tilde{V} задано выражением (6.24). Для нахождения полюсов функции Грина виртуального кристалла необходимо решить секулярное уравнение

$$(\tilde{\Phi}^{\text{ПВК}} - \omega^2 \mathbf{1}) = 0,$$

которое в кристаллах кубической симметрии принимает вид

$$\text{Det} \begin{vmatrix} \bar{\Phi}_{xx} - \omega^2 & \bar{\Phi}_{xy} & \bar{\Phi}_{xz} \\ \bar{\Phi}_{yx} & \bar{\Phi}_{yy} - \omega^2 & \bar{\Phi}_{yz} \\ \bar{\Phi}_{zx} & \bar{\Phi}_{zy} & \bar{\Phi}_{zz} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad \bar{\Phi} \equiv \tilde{\Phi}^{\text{ПВК}}. \quad (6.37)$$

Для направлений высокой симметрии уравнение (6.37) сильно упрощается, поскольку [192]:

$$[100] \quad \bar{\Phi}_{xy} = \bar{\Phi}_{xz} = \bar{\Phi}_{yz} = 0, \quad \bar{\Phi}_{yy} = \bar{\Phi}_{zz}, \quad (6.38a)$$

$$[110] \quad \bar{\Phi}_{xz} = \bar{\Phi}_{yz} = 0, \quad \bar{\Phi}_{xx} = \bar{\Phi}_{yy}, \quad (6.38b)$$

$$[111] \quad \bar{\Phi}_{xy} = \bar{\Phi}_{xz} = \bar{\Phi}_{yz}, \quad \bar{\Phi}_{xx} = \bar{\Phi}_{yy} = \bar{\Phi}_{zz}. \quad (6.38b)$$

Решения секулярной задачи (6.37) в высокосимметричных направлениях кубических кристаллов с учетом (6.38) могут быть записаны в аналитическом виде.

На рис. 35 приведена зависимость полюсов функции Грина D^0 от волнового вектора \mathbf{k} , вычисленная в приближении виртуального кристалла для сплава $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}$, $x=0,5$. Расчет велся согласно формулам (6.36) — (6.38). Детали вычислений описаны в [190]. При изменении концентрации сплава форма дисперсионных кривых $v_{k\lambda} = \omega_{k\lambda}/2\pi$ среднего кристалла не меняется. Изменяются лишь численные значения частот $v_{k\lambda}$, переходя при $x=0$ в спектр чистого рубидия, а при $x=1$ — чистого калия. В ПВК зависимость $v_{k\lambda}$ от температуры неявная, через равновесный атомный объем сплава.

Проанализируем влияние корреляций на динамику решетки СКК. Учет в матрице силовых постоянных (6.22) слагаемых, пропорциональных $\langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle$, приводит к изменению соотношений (6.38a), (6.38b), которые в СКК кубической симметрии принимают вид

$$[100] \quad \tilde{\Phi}_{xy} = \tilde{\Phi}_{xz} = \tilde{\Phi}_{yz} \neq 0, \quad \tilde{\Phi}_{yy} = \tilde{\Phi}_{zz}, \quad (6.39a)$$

$$[110] \quad \tilde{\Phi}_{xz} = \tilde{\Phi}_{yz} \neq 0, \quad \tilde{\Phi}_{xx} = \tilde{\Phi}_{yy}. \quad (6.39b)$$

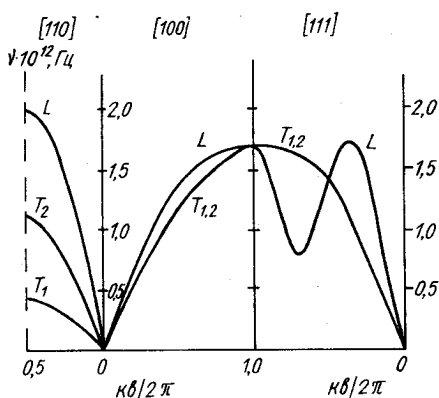


Рис. 35. Зависимость полюсов функции Грина виртуального кристалла от волнового вектора \mathbf{k} в симметричных направлениях зоны Бриллюэна для сплава $K_{0,5}Rb_{0,5}$.

В справедливости соотношений (6.39) можно убедиться и прямым численным счетом компонентов динамической матрицы (6.34). При вычислении слагаемых (6.22), содержащих фурье-компоненты бинарной корреляционной функции следует воспользоваться методом Хаустона [192]. Суть метода состоит в следующем. Пусть нужно выполнить суммирование по зоне Бриллюэна некоторой функции φ_{λ} (λ — индекс поляризации)

$$\sum_{\mathbf{k} \in BZ} \sum_{\lambda} \varphi_{\lambda}(\mathbf{k}) = ?$$

Согласно методу Хаустона эта сумма может быть приближенно сведена к суммированию значений $\varphi_{\lambda}(\mathbf{k})$ по симметричным направлениям зоны Бриллюэна [192, 194]

$$\sum_{\mathbf{k} \in BZ} \sum_{\lambda} \varphi_{\lambda}(\mathbf{k}) \approx \sum_{\alpha} \mathfrak{B}_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}_{\alpha}} \sum_{\lambda} \varphi_{\lambda}(\mathbf{k}_{\alpha}), \quad (6.40)$$

где \mathfrak{B}_{α} — известные коэффициенты, α — индекс направления. Правая часть (6.40) тем лучше аппроксимирует сумму по зоне Бриллюэна, чем больше число разных α . Для кубических кристаллов в (6.40) достаточно ограничиться тремя или шестью высокосимметричными направлениями [192, 194]. Если $\alpha = [100], [110], [111]$, то коэффициенты \mathfrak{B}_{α} для этого случая имеют вид [192]

$$\mathfrak{B}_{100} = \frac{40}{35}\pi; \quad \mathfrak{B}_{110} = \frac{64}{35}\pi; \quad \mathfrak{B}_{111} = \frac{36}{35}\pi.$$

Из-за слагаемых, учитывающих ближний порядок в сплаве (см. (6.22)), элементы динамической матрицы СКК кубической симметрии в симметричных направлениях зоны Бриллюэна удовлетворяют соотношениям (6.39), ср. с (6.38). Вклад в матрицу силовых постоянных (6.22) слагаемых, пропорциональных фурье-компонентам бинарной корреляционной функции, зависит от температуры (см. гл. 5, § 4). Из (5.55) следует, что при высоких температурах ($\beta V_2(\mathbf{k}) \ll 1$)

$$\langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle \approx 4c_1 c_2,$$

т. е. отсутствует дисперсия $\langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle$ и вклад корреляционных эффектов в $\tilde{\Phi}$ (6.34) оказывается малым. С понижением температуры влияние корреляций на динамику решетки СКК возрастает (рис. 36). Дисперсионные кривые $v_{\mathbf{k}\nu}$ СКК для сплава $Rb_{0,5}K_{0,5}$ при $T = 80^\circ \text{K}$ (см. рис. 36) получены в результате решения уравнения вида (6.37). Температура фазового перехода порядок — беспорядок

в этом сплаве порядка 60 К (см. рис. 26), так что $T \approx 80$ К — область достаточно «высоких температур». Из рис. 36 видно, что (6.39а) обуславливает слабое расщепление поперечных мод $T_1 T_2$ в направлении [100]. Такое снятие вырождения можно объяснить понижением (за счет учета ближнего порядка в сплаве) симметрии решетки СКК в сравнении с симметрией решетки виртуального кристалла. Кроме того, на границе зоны Бриллюэна ОЦК-решетки сплава появляется щель между продольными и поперечными ветвями (см. рис. 36).

Изменение соотношения (6.39б) по сравнению с (6.38б) приводит только к перенормировке частот колебаний в направлении [110], см. рис. 35 и 36.

Учет корреляций в расположении атомов сплава в динамике решетки СКК не снимает вырождения поперечных мод в направлении [111], поскольку соотношение (6.38в) не нарушается. Однако появляется щель между продольной и поперечной модами на границе зоны Бриллюэна (см. рис. 36). С понижением температуры эти эффекты становятся более резко выраженными.

Таким образом, развиваемый подход позволяет уже в простейшем приближении для усредненной по конфигурациям функции Грина $\langle D \rangle \approx D^0$ (см. (6.34)) учесть корреляции, т. е. ближний порядок. В этом состоит преимущество данного метода по сравнению с другими методами, в частности с приближением когерентного потенциала [2, 4].

Покажем как в изложенном подходе можно получить результаты метода когерентного потенциала.

Рассмотрим ряд (6.32) для функции Грина $D(\omega)$. В качестве пропагатора $D^0(\omega)$ в (6.32) принимаем функцию Грина, вычисленную в приближении виртуального кристалла (см. (6.36)). В матричных элементах матрицы возмущения δV (6.30), (см. (6.20), (6.23)) сделаем приближение, характерное для метода самосогласованного поля

$$\langle \rho_k \rho_{k'} \rangle \rightarrow \rho_k \langle \rho_{k'} \rangle \quad (6.41)$$

и положим $\langle \rho_k \rho_{-k} \rangle = 0$. После этих упрощений δV (6.30) зависит посредством ρ_k от координат одного иона, а не пары. Тогда в ряде (6.32) целесообразно перейти к узельному представлению, поскольку в силу (6.41) и (6.35) [190]

$$\begin{aligned} \bar{D}_{RR} &= \frac{1}{N^2} \sum_{k, k'} e^{ikr^0} D_{kk}^0(\omega) e^{-ik'R^0} = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{k\lambda} [\omega^2 - \bar{\omega}_{k\lambda}^2]^{-1}, \quad (6.42) \end{aligned}$$

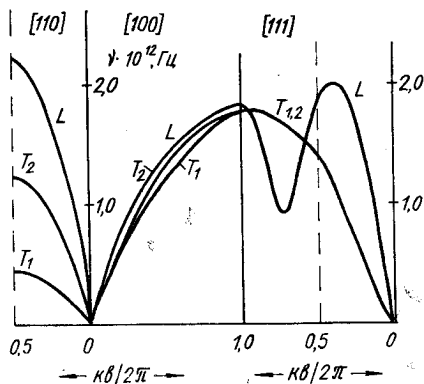


Рис. 36. Дисперсионные кривые среднего коррелированного кристалла сплава $K_{0,5}Rb_{0,5}$ при $T=80$ К.

$$\delta V_{RR'} = \frac{1}{N^2} \sum_{k, k'} e^{ikR^0} \delta V_{kk'} e^{-ik'R'^0} = \delta V_{RR}(\sigma_R). \quad (6.43)$$

При выводе (6.42), (6.43) учтены формулы (6.30), (6.20), (6.23) и то, что функция Грина виртуального кристалла диагональна в квазиимпульсном представлении (см. (6.28)), ω_{kk} — спектр виртуального (среднего) кристалла (рис. 35). Из (6.43) видно, что после упрощений (6.41), (6.35) мы можем воспользоваться при суммировании ряда (6.32) методом когерентного потенциала.

Способы приближенного суммирования ряда (6.32) в одноузельном приближении с учетом (6.42), (6.43) описаны в [2, 4]. Опуская подробные выкладки, приводим окончательный результат для усредненной по конфигурациям функции Грина:

$$\langle D(\omega) \rangle = \bar{D}(\omega^2 - \tilde{\Sigma}(\omega)), \quad (6.44)$$

где $\tilde{\Sigma}(\omega)$ массовый оператор, который определяется следующим уравнением [2, 4, 190]:

$$c_1 \frac{\delta V(\sigma_R = +1) - \tilde{\Sigma}}{1 - |\delta V_R - \tilde{\Sigma}| \bar{D}_{RR}(\omega^2 - \tilde{\Sigma})} + c_2 \frac{\delta V(\sigma_R = -1) - \tilde{\Sigma}}{1 - |\delta V_R - \tilde{\Sigma}| \bar{D}_{RR}(\omega^2 - \tilde{\Sigma})} = 0. \quad (6.45)$$

Здесь (ср. с (6.42))

$$\bar{D}_{RR}(\omega^2 - \tilde{\Sigma}) = N^{-1} \sum_{k, \lambda} [\omega^2 + \bar{\omega}_{k\lambda}^2 - \tilde{\Sigma}(\omega)]^{-1}, \quad (6.46)$$

\bar{D}_{kk} называется функцией Грина в среде. Из сравнения (6.42), (6.46) видно, что функция Грина в среде получается из пропагатора для виртуального кристалла, введением в знаменатель массового оператора $\tilde{\Sigma}(\omega)$. С физической точки зрения это означает, что сплав ведет себя подобно эффективной среде, каждому узлу которой «приписан» дополнительный когерентный потенциал — $\tilde{\Sigma}(\omega)$ (см. 6.45)). В следующем параграфе более подробно остановимся на вычислении $\tilde{\Sigma}(\omega)$ в рамках метода КП.

Из всего сказанного становятся более очевидными преимущества метода КП, который уже при расчете пропагатора СКК D^0 (6.27) позволяет учесть эффекты ближнего порядка, чего нельзя сделать в рамках методов самосогласованного поля. Кроме того, очень четко видно, какие нужно произвести упрощения, чтобы получить ранее известные результаты.

§ 3. Расчет собственно-энергетической части фононной функции Грина с учетом парных корреляций

В неупорядоченном сплаве фононы рассеиваются на неоднородностях, обусловленных беспорядком, что приводит к конечному времени их жизни уже в гармоническом приближении. Приближение $\langle D \rangle = D^0$ не дает такого затухания. Для того чтобы его получить, необходимо вычислить собственную энергию однофононной функции

Грина $\tilde{\Sigma}$, мнимая часть которой определяет время жизни квазичастиц.

Определим собственную энергию $\tilde{\Sigma}$ так [193]:

$$\langle D \rangle = D^0 + D^0 \tilde{\Sigma} \langle D \rangle. \quad (6.47)$$

Согласно определению $\tilde{\Sigma}$ трансляционно инвариантна комплексная величина, зависящая от частоты. Рассчитаем ее. Рассмотрим уравнение для функции Грина $D(\omega)$ (6.32). Воспользуемся тем, что пропагатор $D^0(\omega)$ диагонален в квазимпульсном представлении (см. (6.28)), а собственные вектора динамической матрицы СКК $\epsilon_{k\lambda}$ (см. (6.29)) для каждого фиксированного значения волнового вектора $\mathbf{k} \in BZ$ образуют полную и ортонормированную систему (см. (6.11)).

Введем унитарную матрицу [191]

$$(E) = \begin{pmatrix} E(\mathbf{k}_1) & 0 \\ 0 & E(\mathbf{k}_N) \end{pmatrix}, \quad (6.48)$$

которая представляет собой квазидиагональную матрицу размерности $3N \times 3N$. Элементами субматриц $E(\mathbf{k}_i)$ размерности 3×3 , которые стоят на главной диагонали, есть декартовы компоненты векторов поляризации $\epsilon_{k\lambda}$ -решений системы уравнений (6.29):

$$\epsilon_{k\lambda}^\alpha, \quad \alpha = x, y, z, \quad \lambda = 1, 2, 3.$$

Из структуры матрицы (E) (6.48) видно, что $(E)^+ = (E)^{-1}$, т. е. это унитарная матрица. Преобразование подобия $E^{-1} D^0 E$ диагонализует пропагатор по индексу поляризации. Действительно, матричными элементами эквивалентной матрицы $(E^{-1} D^0 E)$ являются

$$D_{\lambda\lambda'}^0(\mathbf{k}, \mathbf{k}) = \sum_{\alpha} \frac{\epsilon_{\lambda}^{\alpha+}(\mathbf{k}) \epsilon_{\lambda'}^{\alpha}(\mathbf{k})}{\omega^2 - \omega_{k\lambda}^2} = \frac{\epsilon_{\lambda}^+(\mathbf{k}) \epsilon_{\lambda}(\mathbf{k})}{\omega^2 - \omega_{k\lambda}^2} \delta_{\lambda\lambda'} = \frac{1}{\omega^2 - \omega_{k\lambda}^2}. \quad (6.49)$$

Компоненты вектора $\epsilon_{\lambda}^+(\mathbf{k})$ образуют строку, а $\epsilon_{\lambda}(\mathbf{k})$ — столбец. Выполним в (6.32) с помощью матрицы (E) (6.48) преобразование подобия, которое, как известно, не меняет спектр собственных значений:

$$E^{-1} D E = E^{-1} D^0 E + E^{-1} D^0 E E^{-1} \delta V E E^{-1} D^0 E + \dots \quad (6.50)$$

Уравнение (6.50) с учетом явного выражения (E) (6.48) для каждого элемента матрицы D расписывается в таком виде:

$$D_{\lambda\lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = D_{\lambda\lambda}^0(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + D_{\lambda\lambda}^0(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \delta V_{\lambda\lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') D_{\lambda\lambda}^0(\mathbf{k}', \mathbf{k}') + \\ + \sum_{q, \lambda'} D_{\lambda\lambda}^0(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \delta V_{\lambda\lambda'}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) D_{\lambda'\lambda'}^0(\mathbf{q}, \mathbf{k}') \delta V_{\lambda'\lambda'}(\mathbf{q}, \mathbf{k}') D_{\lambda'\lambda'}^0(\mathbf{k}', \mathbf{k}') + \dots \quad (6.51)$$

Здесь

$$D'_{\lambda\lambda'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon_{\lambda}^{\alpha}(\mathbf{k}) D^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \varepsilon_{\lambda'}^{\beta}(\mathbf{k}'), \\ \delta V_{\lambda\lambda'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_{\alpha, \beta} \varepsilon_{\lambda}^{\alpha}(\mathbf{k}) \delta V^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \varepsilon_{\lambda'}^{\beta}(\mathbf{k}'). \quad (6.52)$$

Матричные элементы пропагатора $D^0_{\lambda\lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ заданы формулой (6.49). Преобразование подобия (6.50) не диагонализировало матрицы D и δV , поскольку элементы (E) (6.48) не являются собственными векторами динамической матрицы неупорядоченного сплава. Однако запись уравнения Дайсона (6.32) в квазиимпульсном представлении в форме (6.51) более удобна в силу диагональности пропагатора D^0 по индексам \mathbf{k} и λ . Решить «в лоб» уравнение (6.51) невозможно. Сделаем некоторые упрощения. Если пренебречь в выражении для $\delta\Phi$ (6.23) флуктуациями ближнего порядка, т. е. положить

$$\rho_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}_1} - \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}_1} \rangle = 0,$$

то элементы матрицы возмущения δV (6.30) можно записать в такой форме (см. (6.20), (6.23)):

$$\delta V_{\lambda\lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = V_{\lambda\lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \delta\rho(\mathbf{k} - \mathbf{k}'), \quad (6.53)$$

где

$$\delta\rho(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \rho'_{\mathbf{k} - \mathbf{k}'} - \langle \rho_{\mathbf{k} - \mathbf{k}'} \rangle. \quad (6.54)$$

Тогда

$$D_{\lambda\lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = D_{\lambda\lambda}^0(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + D_{\lambda\lambda}^0(\mathbf{k}, \mathbf{k}') V_{\lambda\lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \delta\rho(\mathbf{k} - \mathbf{k}') D_{\lambda\lambda}^0(\mathbf{k}', \mathbf{k}') + \\ + D_{\lambda\lambda}^0(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \sum_{\mathbf{k}_1, \lambda_1} V_{\lambda\lambda_1} V_{\lambda_1\lambda} \delta\rho(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1) \delta\rho(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}') D_{\lambda_1\lambda_1}^0(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_1) \times \\ \times D_{\lambda_1\lambda}^0(\mathbf{k}', \mathbf{k}') + \dots \quad (6.55)$$

Усредненная по конфигурациям функция Грина $\langle D \rangle$ обладает той же трансляционной симметрией, что и D^0 , поэтому

$$\langle D_{\lambda\lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \rangle = \langle D_{\lambda\lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) \rangle \delta_{\lambda\lambda} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (6.56)$$

Разложение для $\langle D \rangle$ получим при почленном усреднении в (6.55):

$$\langle D_{\lambda\lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) \rangle = D_{\lambda\lambda}^0(\mathbf{k}, \mathbf{k}) + D_{\lambda\lambda}^0(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{k}_1 \lambda_1} |V_{\lambda\lambda_1}|^2 \langle \delta\rho(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1) \delta\rho(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}) \rangle \times \\ \times [D_{\lambda\lambda}^0(\mathbf{k})]^2 + \dots \quad (6.57)$$

Член, линейный по $V_{\lambda\lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$, пропадает, так как (см. (6.54)) $\langle \delta\rho(\mathbf{k}) \rangle = 0$.

Представим $\langle D_{\lambda\lambda}(\mathbf{k}) \rangle$ в виде (см. (6.47), (6.49))

$$\langle D_{\lambda\lambda}(\mathbf{k}) \rangle = \frac{1}{\omega^2 - \bar{\omega}_{\mathbf{k}\lambda}^2 - \tilde{\sum}_{\lambda}(\mathbf{k}, \omega)}, \quad (6.58)$$

где собственная энергия $\tilde{\sum}_{\lambda}(\mathbf{k}, \omega)$ — неизвестная функция волнового вектора, индекса поляризации и частоты. Правую часть (6.58) можно переписать следующим образом:

$$\frac{1}{\omega^2 - \bar{\omega}_{\mathbf{k}\lambda}^2 - \tilde{\sum}_{\lambda}(\mathbf{k}, \omega)} = \frac{1}{\omega^2 - \bar{\omega}_{\mathbf{k}\lambda}^2} \left[1 + \frac{\tilde{\sum}_{\lambda}}{\omega^2 - \bar{\omega}_{\mathbf{k}\lambda}^2} + \frac{\tilde{\sum}_{\lambda}^2}{[\omega^2 - \bar{\omega}_{\mathbf{k}\lambda}^2]^2} + \dots \right] = \\ = D_{\lambda\lambda}^0(\mathbf{k}) \left\{ 1 + D_{\lambda\lambda}^0(\mathbf{k}) \tilde{\sum}_{\lambda}(\mathbf{k}, \omega) + [D_{\lambda\lambda}^0(\mathbf{k}) \tilde{\sum}_{\lambda}(\mathbf{k}, \omega)]^2 + \dots \right\}. \quad (6.59)$$

Сравнивая (6.47) и (6.59), получаем для $\tilde{\sum}_{\lambda}(\mathbf{k}, \omega)$ выражение в виде ряда

$$\tilde{\sum}_{\lambda}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\mathbf{k}_1, \lambda_1} |V_1(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1)|^2 \langle \delta\rho(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1) \delta\rho(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}) \rangle D_{\lambda_1 \lambda_1}^0(\mathbf{k}_1) + \\ + \sum_{\mathbf{k}_1, \lambda_1} \sum_{\mathbf{k}_2, \lambda_2} V_{\lambda\lambda_1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1) V_{\lambda_1 \lambda_2}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) V_{\lambda_2 \lambda}(\mathbf{k}_2, \mathbf{k}) D_{\lambda_1 \lambda_1}^0(\mathbf{k}_1) D_{\lambda_2 \lambda_2}^0(\mathbf{k}_2) \times \\ \times \langle \delta\rho(\mathbf{k} - \mathbf{k}_j) \delta\rho(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \delta\rho(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}) \rangle + \dots \quad (6.60)$$

Таким образом, чтобы вычислить собственную энергию $\tilde{\sum}_{\lambda}(\mathbf{k}, \omega)$, нужно знать корреляционные функции типа

$$\mathcal{R}^{(2)}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \langle \delta\rho(\mathbf{k}_1) \delta\rho(\mathbf{k}_2) \rangle,$$

$$\mathcal{R}^{(3)}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3) = \langle \delta\rho(\mathbf{k}_1) \delta\rho(\mathbf{k}_2) \delta\rho(\mathbf{k}_3) \rangle \quad (6.61)$$

и т. д., а также уметь просуммировать ряд (6.60). Используя диаграммное представление, записываем ряд для $\tilde{\sum}_{\lambda}(\mathbf{k}, \omega)$ в виде [195]

$$\tilde{\Sigma} = \text{---} \overset{x}{\cap} \text{---} + \text{---} \overset{x}{\cap} \text{---} + \text{---} \overset{x}{\cap} \text{---} + \text{---} \overset{x}{\cap} \text{---} + \dots, \quad (6.62)$$

где знаку « x » соответствует корреляционная функция $\mathcal{R}^{(n)}(\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_n)$, порядок которой n определяется числом сходящихся штриховых линий; штриховым линиям соответствует $V_{\lambda\lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$, а сплошным — пропагатор $D_{\lambda\lambda}^0(\mathbf{k})$. Если ограничиться парными корреляциями, то (см. (6.61), (6.54))

$$\mathcal{R}^{(2)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}'} \rangle - \langle \rho_{\mathbf{k}} \rangle \langle \rho_{\mathbf{k}'} \rangle. \quad (6.63)$$

Выше температуры фазового перехода порядок — беспорядок (6.63) (см. гл. 5, § 4).

$$\mathcal{R}^{(2)}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{4c_1 c_2}{1 + \beta V_{\lambda}(\mathbf{k}) 4c_1 c_2}.$$

В простейшем приближении собственная энергия изображается одной диаграммой (см. (6.62))

$$\tilde{\Sigma} = \text{---} \overset{\circ}{\cap} \text{---},$$

где кружок обозначает фурье-компоненту бинарной корреляционной функции $\langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle$. Если в диаграммном ряду (6.62) учесть только те высшие диаграммы, в которых присутствуют произведения $\langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle \langle \rho_{\mathbf{k}_1} \rho_{-\mathbf{k}_1} \rangle \dots$, то для $\tilde{\Sigma}$ имеем [195]

$$\tilde{\Sigma} = \text{---} \overset{\circ}{\cap} \text{---} + \text{---} \overset{\circ}{\cap} \overset{\circ}{\cap} \text{---} + \text{---} \overset{\circ}{\cap} \overset{\circ}{\cap} \overset{\circ}{\cap} \text{---} + \dots, \quad (6.64)$$

или в аналитической форме

$$\sum_{\lambda} \lambda(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\mathbf{k}_1, \lambda_1} [V_{\lambda\lambda_1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1)]^2 \langle \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_1} \rho_{\mathbf{k}_1-\mathbf{k}} \rangle \langle D_{\lambda_1\lambda_1}(\mathbf{k}_1, \omega) \rangle. \quad (6.65)$$

С учетом (6.58) запишем выражение: для самосогласованного расчета собственной энергии $\tilde{\Sigma}_{\lambda}$ в приближении парных корреляций:

$$\tilde{\Sigma}_{\lambda}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\mathbf{k}_1, \lambda_1} [V_{\lambda\lambda_1}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1)]^2 \frac{\langle \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_1} \rho_{\mathbf{k}_1-\mathbf{k}} \rangle}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{k}, \lambda_1}^2 - \tilde{\Sigma}_{\lambda_1}(\mathbf{k}_1, \omega)}. \quad (6.66)$$

Решив интегральное уравнение (6.66), найдем $\tilde{\Sigma}_{\lambda}(\mathbf{k}, \omega)$, как функцию λ , \mathbf{k} и ω . Действительная часть $\tilde{\Sigma}_{\lambda}$ описывает сдвиг квадрата частоты фонона, характеризуемого числами \mathbf{k} и λ , а мнимая — конечное время жизни, обусловленное неупорядоченностью сплава. Из формулы (6.66) видно, что наличие беспорядка приводит к смешива-

нию поляризаций (запутыванию разных λ). Другими словами, ф-нон (\mathbf{k}, λ) после рассеяния на дефектах идеальной решетки может изменить не только импульс \mathbf{k} , но и поляризацию λ , и вести себя как ф-нон ($\mathbf{k}'\lambda'$).

Решение уравнения (6.66) резко упрощается, если матрицу возмущения δV (6.30) вычислять в приближении дефекта масс; т. е. пренебрегать изменением силовых постоянных, полагая в (6.30) $\delta\Phi=0$. Тогда в правой части (6.53) коэффициенты (см. (6.20), (6.52))

$$V_{\lambda\lambda'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{M_2 - M_1}{4} \omega^2 \sum_{\alpha} \varepsilon_{\lambda}^{\alpha}(\mathbf{k}) \varepsilon_{\lambda'}^{\alpha}(\mathbf{k}'). \quad (6.67)$$

При вычислении правой части (6.66) воспользуемся методом Хаустона (см. (6.40)). Для симметричных направлений зоны Бриллюэна [100], [110], [111] вектора поляризации $\varepsilon_{\lambda}(\mathbf{k})$ известны (см., например [192]). Уравнение (6.66) с учетом (6.67) принимает вид

$$\sum_{\lambda} (\mathbf{k}, \omega) = \left[\frac{M_2 - M_1}{4} \omega^2 \right]^2 \sum_{\mathbf{k}_1, \lambda_1} \frac{\langle \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_1} \rho_{\mathbf{k}_1-\mathbf{k}} \rangle \varepsilon_{\lambda}(\mathbf{k}) \varepsilon_{\lambda_1}(\mathbf{k}_1)}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{k}, \lambda}^2 - \sum_{\lambda_1} (\mathbf{k}_1, \omega)}. \quad (6.68)$$

В рамках метода Хаустона численное решение уравнения (6.68) не представляет труда.

§ 4. Вклад колебаний атомов в термодинамические свойства сплавов

В гл. 5 получены выражения для статистической суммы и термодинамических величин бинарных сплавов замещения в приближении жесткой решетки, которая полагается базисной системой. Концепция системы отсчета в методе КП разработана в работах [189, 196] и применена к широкому кругу различных задач (см., например [43, 197]).

Если энергию бинарного сплава представить в виде суммы конфигурационной, фоновой и других составляющих, т. е.

$$E = E_{\text{conf}} + E_{\text{ph}} + \dots, \quad (6.69)$$

то расчет статистической суммы

$$\mathcal{Z} = \sum_n \exp[-\beta E_n]$$

дает следующий результат:

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_0 \mathcal{Z}_{\text{ph}} \dots, \quad (6.70)$$

где \mathcal{Z}_0 — статистическая сумма системы отсчета, \mathcal{Z}_{ph} — фоновая часть \mathcal{Z} , при вычислении которой используются корреляционные функции базисной системы (см. § 3 данной главы), n — номер состояния системы.

Запись (6.69) означает, что мы пренебрегаем взаимодействием

фононов с другими элементарными возбуждениями и электронами.⁴² В этом приближении проанализируем вклад тепловых колебаний атомов в термодинамические свойства сплавов.

В гармоническом приближении уровни фононной энергии в (6.69) совпадают с уровнями энергии набора $3N$ независимых осцилляторов, т. е.

$$E_{\text{ph}} = \sum_{j=1}^{3N} \left(n_j + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_j \equiv \sum_{\mathbf{k} \in BZ} \sum_{\lambda=1}^3 \left(n_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda} =$$

$$= E_{\text{ph}}(n_{\mathbf{k}_1\lambda_1} \dots n_{\mathbf{k}_N\lambda_N}), \quad (6.71)$$

где $n_{\mathbf{k}\lambda}$ — целые числа, принимающие всевозможные значения от нуля до бесконечности. С учетом (6.71)

$$\mathcal{Z}_{\text{ph}} = \sum_{n_{\mathbf{k}_1\lambda_1}=0}^{\infty} \sum_{n_{\mathbf{k}_2\lambda_2}=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{\mathbf{k}_N\lambda_N}=0}^{\infty} e^{-\beta E_{\text{ph}}} \quad (6.72)$$

Расчет (6.72) подробно описан во многих учебниках по статистической физике (см., например, [198, гл. 2]). Суммируя по $n_{\mathbf{k}\lambda}$, получаем

$$\mathcal{Z}_{\text{ph}} = \prod_{\mathbf{k}, \lambda} \exp\left(-\frac{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda}}{2}\right) [1 - \exp(-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda})]^{-1}. \quad (6.73)$$

Отсюда фононная составляющая свободной энергии

$$F_{\text{ph}} = -k_B T \ln \mathcal{Z}_{\text{ph}} = k_B T \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \ln [2 \text{sh}(\hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda} / 2k_B T)]. \quad (6.74)$$

Внутренняя энергия и энтропия определяются формулами:

$$U_{\text{ph}} = F_{\text{ph}} - \left(\frac{\partial F_{\text{ph}}}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda} \text{cth}(\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda} / 2), \quad (6.75)$$

$$S_{\text{ph}} = - \left(\frac{\partial F_{\text{ph}}}{\partial T} \right)_V = k_B \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \left\{ \frac{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda}}{2} \text{cth} \left(\frac{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda}}{2} \right) - \ln \left[2 \text{sh} \left(\frac{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda}}{2} \right) \right] \right\}. \quad (6.76)$$

В гармоническом приближении термодинамические функции являются аддитивными функциями частот нормальных колебаний $\omega_{\mathbf{k}\lambda}$. Вследствие этого они могут быть выражены как среднее спектральной плотности $g(\omega)$, поскольку $g(\omega)d\omega$ есть доля собственных частот

⁴² Электрон-фононное взаимодействие рассмотрено в следующей главе. Его учет по теории возмущений при суммировании по электронным состояниям привел бы к перенормировке E_{conf} и E_{ph} в (6.69). Другими словами, электронную и фононную функции Грина бинарного сплава нужно искать согласованным образом. В данной книге этот вопрос не обсуждается.

в интервале $(\omega, \omega + d\omega)$. Поэтому, формулы (6.74) — (6.76) можно переписать в виде

$$F_{ph} = 3N\beta^{-1} \int_0^{\omega_{max}} \ln \left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right] g(\omega) d\omega, \quad (6.77)$$

$$U_{ph} = 3N \frac{1}{2} \int_0^{\omega_{max}} \hbar \omega \operatorname{cth} \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) g(\omega) d\omega, \quad (6.78)$$

$$S_{ph} = 3Nk_B \int_0^{\omega_{max}} \left\{ \frac{\beta \hbar \omega}{2} \operatorname{cth} \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) - \ln \left[2 \operatorname{sh} \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right] \right\} g(\omega) d\omega, \quad (6.79)$$

где ω_{max} — максимальная частота. В случае неупорядоченных сплавов при вычислении термодинамических функций фононов нужно пользоваться именно формулами (6.77) — (6.79), поскольку плотность фононных состояний $g(\omega)$ (6.16) является самоусредняющейся величиной (см. § 1 данной главы). Если плотность фононных состояний $g(\omega)$ известна, то расчет F_{ph} , U_{ph} ... не представляет труда.

Плотность фононных состояний определяется формулой (6.16). Значения $g(\omega)$ нужно нормировать на единицу:

$$\int_0^{\omega_{max}} g(\omega) d\omega = 1 \quad (6.80)$$

В качестве примера приведем результаты расчета $g(\omega)$ для сплавов системы К—Рб, вычисленной в ПВК и СКК (см. § 2). На рис. 37 показано, как меняется $g(v)$ с изменением состава сплава. Видно, что с увеличением концентрации легкого компонента интенсивность пиков $g(v)$ монотонно уменьшается. В ПВК (см. (6.36)) плотность фононных состояний зависит от температуры неявно, через равновесный атомный объем сплава $\Omega_0 = \Omega_0(T, c)$. На рис. 38 приведена зависимость $g(v)$ для сплава K_xRb_{1-x} , $x \rightarrow 0,5$ от температуры. В рамках ПВК, как вытекает из рис. 38, качественные изменения на кривых $g(v) = f(T)$ не наблюдаются.

Далее вычислим плотность фононных состояний в приближении СКК с использованием формул (6.16), (6.28), (6.29), (6.20), (6.22). На рис. 39 представлена плотность фононных состояний эквиатомного сплава при $T = 80$ К. Сплошная кривая соответствует расчетам с учетом корреляций, штриховой линией показаны результаты, полученные в приближении ПВК, когда фурье-компоненты корреляционной функции полагаются равными нулю (см. (6.35)). Из рис. 39 видно, что эффекты ближнего порядка особенно сильно влияют на высокочастотную область спектра, которая отвечает большим волновым векторам \mathbf{k} (малым длинам волн). С учетом ближнего порядка сплава связано появление «тонкой структуры» в высокочастотной области кривой $g(v)$: наличие двух близких локальных пиков, см. рис. 39. Следует отметить, что корреляционные эффекты начинают

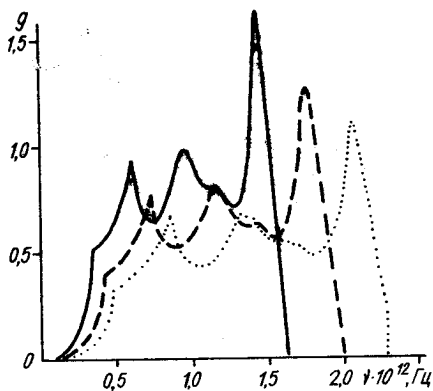


Рис. 37. Плотность фононных состояний сплавов системы K_xRb_{1-x} , вычисленная в приближении виртуального кристалла: сплошная линия — $x=0$; штриховая — $x=0,5$; точки — $x=0,8$.

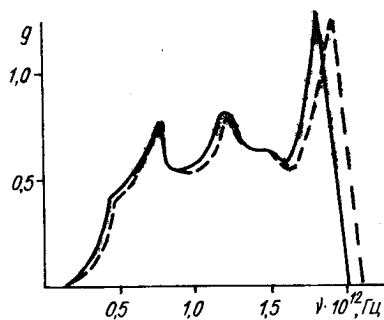


Рис. 38. Зависимость плотности фононных состояний сплава $K_{0,5}Rb_{0,5}$, вычисленная в приближении виртуального кристалла, от температуры: сплошная линия — $T=300$, штриховая — 100 К.

играть заметную роль в области низких температур по мере приближения к температуре фазового перехода порядок — беспорядок. При высоких температурах (в конкретном случае сплава $K_{0,5}Rb_{0,5}$ — $T \geq 200$ К) парные корреляции почти не изменяют кривую плотности фононных состояний, вычисленную в ПВК. В [190] проводилось исследование вклада тепловых колебаний атомов в термодинамические свойства сплава. Расчет F_{ph} , S_{ph} ... проводился по формулам (6.77) — (6.79). В табл. 20 представлены результаты вычислений свободной энергии и энтропии бинарных сплавов K_xRb_{1-x} , найденных в ПВК. Свободная энергия сплава (см. (6.70))

$$F = F_0 + F_{ph},$$

где F_0 — свободная энергия жесткой (неподвижной) решетки (см. (5.15)). Из табл. 20 следует, что вклад фононов в свободную энергию сплава с понижением температуры уменьшается. Относительная доля F_{ph} в F порядка 2—3 %. Вклад фононов в энтропию сплавов при 300 К является определяющим. В области небольших концентраций ($x \leq 0,1$) конфигурационная составляющая энтропии S_{conf} существенно меньше S_{ph} во всем интервале исследуемых температур: $100 \leq T \leq 300$ К.

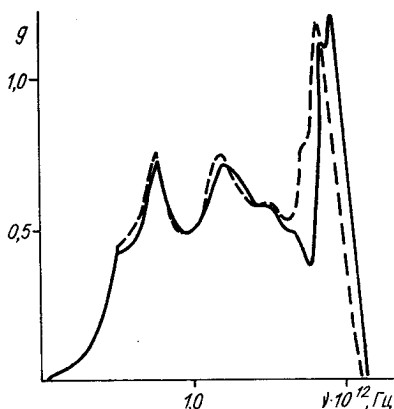


Рис. 39. Плотность фононных состояний эквиатомного сплава $K_{0,5}Rb_{0,5}$ при $T=80$ К:

сплошная линия — приближение СКК, штриховая — приближение виртуального кристалла.

Таблица 20. Вклад колебаний атомов в свободную энергию и энтропию сплавов системы K_xRb_{1-x}

T, K	Концентрация	F_0, Ry	$F_{ph}Ry$	$\frac{F_{ph}}{F_0} 100$	$S_{\nu}^{10^3, Ry/K}$	$S_{ph}^{10^4, Ry/K}$	$\frac{S_{\nu}}{S_{ph}} 100$
300	0,0	-0,3790	-0,0108	2,85	0,5499	0,5499	100
	0,2	-0,3861	-0,0104	2,69	0,6075	0,5362	88,3
	0,5	-0,3934	-0,0097	2,47	0,6231	0,5129	82,3
	0,8	-0,3968	-0,0088	2,22	0,5584	0,4841	86,7
	1,0	-0,3970	-0,0081	2,04	0,4604	0,4604	100
200	0,0	-0,3739	-0,0056	1,50	0,4711	0,4711	100
	0,2	-0,3809	-0,0053	1,39	0,5507	0,4572	83,0
	0,5	-0,3884	-0,0048	1,24	0,5835	0,4336	74,3
	0,8	-0,3921	-0,0043	1,10	0,5035	0,4049	80,4
	1,0	-0,3928	-0,0038	1,02	0,3813	0,3813	100
100	0,0	-0,3670	-0,0014	0,37	0,3385	0,3385	100
	0,2	-0,3769	-0,0013	0,34	0,4947	0,3250	65,7
	0,5	-0,3852	-0,0011	0,29	0,6067	0,3018	49,7
	0,8	-0,3886	-0,0008	0,21	0,4566	0,2738	60,0
	1,0	-0,3895	-0,0005	0,13	0,2513	0,2513	100

Роль конфигурационной энтропии увеличивается с понижением температуры при концентрациях $x \approx 0,5$. Например, при $T=100 K$ и $X=0,5$ S_{conf} и S_{ph} соизмеримы по величине (см. табл. 20). Вычисления F_{ph} и S_{ph} с учетом парных корреляций при расчете $g(v)$ (приближение СКК) показали, что изменения значений F_{ph} и S_{ph} в сравнении с результатами, полученными в ПВК, незначительны: составляют не более 1—5 %. Это обусловлено тем, что фононные составляющие свободной энергии и энтропии являются интегральными характеристиками частоты (см. (6.77), (6.79)), и поэтому изменения кривой $g(v)$ в высокочастотной области спектра, связанные с парными корреляциями (см. рис. 39), не приводят к заметному эффекту. Таким образом, при исследовании термодинамических свойств сплавов с учетом тепловых колебаний ПВК является весьма хорошим приближением.

В следующей главе показано, что эффекты, связанные с ближним порядком, значительно сильнее проявляют себя в характеристиках, определяемых электрон-фононным взаимодействием.

§ 5. Фононные возбуждения в аморфных системах: (металлических стеклах, сплавах)

В настоящем параграфе рассмотрим системы, в которых координаты расположения атомов не образуют регулярную кристаллическую решетку. К числу таких структурно-неупорядоченных систем принадлежат жидкие и аморфные металлы и сплавы. И жидкие и аморфные тела характеризуются отсутствием дальнего порядка. Однако между этими двумя классами неупорядоченных систем имеется принципиальное различие. Оно заключается в структурной неравно-

весности аморфного состояния: фиксированные положения атомов \mathbf{R} в аморфном теле не являются равновесными. Существует множество различных конфигураций $\{\mathbf{R}_j\}^m$ (m — индекс конфигурации), описывающих различные метастабильные состояния, каждое из которых отвечает некоторому локальному минимуму потенциальной энергии системы. Потенциальные барьеры между метастабильными состояниями — невысокие. Это позволяет системе переходить из одного состояния в другое, медленно релаксируя к основной конфигурации, отвечающей минимуму потенциальной энергии. Следующее обстоятельство упрощает ситуацию. Большие времена релаксации к истинным равновесным положениям $\{\mathbf{R}_j^0\}$ позволяют рассматривать аморфные тела как конфигурационно устойчивые образования, а координаты \mathbf{R}_j — считать квазиравновесными [197].

Различие между жидким и аморфным телами проявляется в расчете свободной энергии. Так, свободную энергию жидкого металла можно записать в виде [189]

$$F_{\text{лиq}} = F_0 - \beta^{-1} \ln \langle \mathcal{A}(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) \rangle_{\text{conf}}, \quad (6.81)$$

где F_0 — свободная энергия базисной системы, которой в случае жидких металлов и сплавов может служить система твердых сфер (упругих шаров) [2, 189]. Угловые скобки в (6.81) означают усреднение по базисной системе, корреляционные функции которой считаются известными величинами [189].

Рассмотрим теперь, как вычисляется свободная энергия аморфного тела.

Экспериментально наблюдаемые величины в силу макроскопичности числа атомов не должны зависеть от их конкретного расположения. Поэтому в случае аморфных систем необходимо наблюдаемые величины усреднить по всем возможным реализациям случайных конфигураций атомов. В итоге свободная энергия такой системы [199]

$$F_{\text{ам}} = -\beta^{-1} \langle \ln \mathcal{A}(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) \rangle. \quad (6.82)$$

В отличие от жидкого состояния при вычислении F аморфных тел проводится усреднение свободных энергий различных квазиравновесных конфигураций (см. (6.82)). Чтобы выполнить в (6.82) усреднение по конфигурациям, необходимо задать (или знать) нормированные функции распределения случайных переменных, которыми являются координаты атомов⁴³. Моделирование функции распределения случайных координат сопряжено с введением некоторых феноменологических параметров и является одной из проблем теории аморфного состояния. Среди существующих моделей топологического беспорядка (см. [2]) широко используется модель замороженной жидкости. В такой модели в качестве феноменологических параметров функции распределения координат атомов можно использовать экспериментально наблюдаемые структурные факторы:

⁴³ Другими словами, нужно выбрать множества $[\mathbf{R}_j]^m$ случайных переменных, $8\mathbf{R}_j$, характеризующих тип беспорядка, и функции распределения их вероятности.

$$S_2(q) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{R_i, R_j} \exp [iq(R_i - R_j)] \right\rangle$$

или теоретически вычисленные $S_2(q)$ для модели твердых сфер. Диаметр сферы и плотность упаковки являются параметрами теории.

Перейдем к исследованию фоновых возбуждений в аморфных телах. Наиболее последовательно, по нашему мнению, эта задача решена в [200] методом двухвременных температурных функций Грина. Изложим вкратце основные идеи этой работы.

Рассматривается топологически неупорядоченная многосортная система N атомов в объеме Ω пространства размерности d с гамильтонианом

$$H = \sum_{a=1}^n \sum_{j=1}^{N_a} \frac{p_{j,a}^2}{2M_a} + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_b} V_{ab}(|R_{i,a} - R_{j,b}|),$$

$$i \neq j \text{ при } a=b, \quad (6.83)$$

где a, b — индексы сортов, n — количество сортов, N_a — число атомов сорта a , $N = \sum_a N_a$, $p_{i,a}$ и M_a — импульс и масса атома сорта a ,

находящегося в позиции R_i . Первый член в (6.83) — кинетическая энергия, а второй — потенциальная энергия, записанная в приближении парных эффективных взаимодействий. Предполагается, что потенциалы $V_{ab}(|R_{i,a} - R_{j,b}|)$ имеют фурье-представление. Запишем координаты атомов в виде: $R_{i,a} = R_{i,a}^0 + \delta R_{i,a}$, где $R_{i,a}^0$ — фиксированные квазиравновесные положения, δR — смещения, обусловленные тепловыми колебаниями. В аморфном теле позиции $R_{i,a}^0$ не образуют правильную кристаллическую структуру.

Разложим потенциальную энергию в ряд по малым смещениям $\delta R_{i,a}$. Примем, что суммарная сила, которая действует на i -й атом сорта a , в квазиравновесном положении $R_{i,a}^0$ равна нулю⁴⁴. Тогда в разложении отсутствует член, линейный по $\delta R_{i,a}$. Ограничимся в разложении потенциальной энергии квадратичным членом по δR .

В квантовом подходе переменным $\delta R_{i,a}^\alpha$ и $p_{i,a}^\beta$ соответствуют операторы, удовлетворяющие обычным коммутационным соотношениям для канонически сопряженных координат и импульсов. Индекс $\alpha = 1, 2, \dots, d$ характеризует пространственные координаты. В трехмерном случае $\alpha, \beta = x, y, z$.

Построим на операторах смещений $\delta R_{i,a}^\alpha$ одночастичные опережающие и запаздывающие функции Грина $\ll \delta R_{i,a}^\alpha | \delta R_{i,b}^\beta \gg$ (см., например, [193]), фурье-образы по времени которых удовлетворяют уравнениям [200]

$$M_a \omega^2 \ll \delta R_{i,b}^\alpha | \delta R_{j,b}^\beta \gg_\omega = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ab} \delta_{ij} +$$

⁴⁴ В случае аморфных тел это предположение далеко не очевидно.

$$+ \sum_{\gamma=1}^d \sum_{c=1}^n \sum_{l=1}^{N_c} \Phi_{ac}^{\alpha\gamma}(|\mathbf{R}_{i,a} - \mathbf{R}_{l,c}|) \ll \delta R_{i,c}^{\alpha} - \delta R_{i,a}^{\alpha} | \delta R_{j,b}^{\beta} \gg_{\omega} \quad (6.84)$$

Здесь

$$\Phi_{ab}^{\alpha\beta}(|\mathbf{R}_{i,a} - \mathbf{R}_{j,b}|) = \nabla_{i,a}^{\alpha} \nabla_{j,b}^{\beta} V_{ab}(|\mathbf{R}_{i,a} - \mathbf{R}_{j,b}|). \quad (6.85)$$

Перейдем в (6.84) к фурье-представлению, введя

$$\delta R_{q,a}^{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N_a}} \sum_{j=1}^{N_a} \delta R_{j,a}^{\alpha} e^{-iq\mathbf{R}_{j,a}}, \quad (6.86)$$

$$\rho_{q,a} = \frac{1}{\sqrt{N_a}} \sum_{j=1}^{N_a} e^{-iq\mathbf{R}_{j,a}} - \sqrt{N_a} \delta(\mathbf{q}),$$

$\rho_{q,a}$ — фурье-образ флуктуаций плотности атомов сорта a . Фурье-компоненты $\delta R_{q,a}^{\alpha}$, $\rho_{q,a}$ (6.86) принимают различные значения для волновых векторов \mathbf{q} , которые меняются в бесконечных пределах. В этом заключается принципиальное отличие аморфных тел от систем, обладающих периодической структурой. Например, в сплавах замещения (см. § 1 данной главы) $\delta R_{\mathbf{q}}$ различное при \mathbf{q} , принадлежащих первой зоне Бриллюэна, кроме того, выполняется соотношение (6.5), которое уже не выполняется в случае аморфных тел.

Систему уравнений (6.84) с учетом (6.86) можно записать в такой матричной форме [200] (ср. с (6.17)):

$$(\mathbf{M}\omega^2 - \Phi(\mathbf{q})) \mathbf{D}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) = 1\delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}') + (N)^{-1/2} \rho_{\mathbf{q}+\mathbf{q}'} + \\ + \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{q}} (N)^{-1/2} \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) \mathbf{D}(\mathbf{k}, \mathbf{q}', \omega). \quad (6.87)$$

Матричные элементы матриц в (6.87) определяются следующими выражениями [200]:

$$(D(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega))_{ab}^{\alpha\beta} = \ll \delta R_{q,a}^{\alpha} | \delta R_{q',b}^{\beta} \gg_{\omega},$$

$$(\Phi(\mathbf{q}))_{ab}^{\alpha\beta} = \frac{\sqrt{N_a N_b}}{\Omega} \Phi_{ab}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}), \quad (6.88)$$

$$\Phi_{ab}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = q^{\alpha} q^{\beta} V_{ab}(\mathbf{q}), \quad Q(\mathbf{q}, \mathbf{k}) = \rho_{\mathbf{q}-\mathbf{k}} \Phi(\mathbf{k}) - \Phi_0(\mathbf{q}-\mathbf{k});$$

$$V_{ab}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} V_{ab}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}, \quad (\Phi_0(\mathbf{q}))_{ab}^{\alpha\beta} = \delta_{ab} \sum_c \frac{\sqrt{N_a N_c}}{\Omega} \Phi_{ac}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \rho_{q,c},$$

$$(M)_{ab}^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ab} M_a, \quad (N)_{ab}^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ab} N_a,$$

$$(\rho_q)_{ab}^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ab} \rho_{q,a}.$$

Необходимо подчеркнуть, что суммирование по \mathbf{k} в (6.87) ведется в бесконечных пределах.

Уравнение (6.87) является уравнением со стохастическими коэффициентами, поскольку $\rho_{q,a}$ (6.86) зависят от случайных координат атомов. Чтобы получить самоусредняющиеся характеристики (см. § 1, гл. 6), необходимо провести усреднение функций Грина по всем возможным конфигурациям. Спектр, извлекаемый из усредненных функций Грина, совпадает со спектром, экспериментально измеряемым в опытах по неупругому нейтронному рассеянию [200].

Уравнение для усредненных функций Грина имеет вид [200]

$$\begin{aligned} (M\omega^2 - \Phi(\mathbf{q}))D(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \omega) = & 1\delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}') + \\ & + \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{q}} (N)^{-1/2} Q(\mathbf{q}, \mathbf{k}) D(\mathbf{k}, \mathbf{q}', \omega). \end{aligned} \quad (6.89)$$

Эта черта обозначает усреднение по конфигурациям с некоторой нормированной функцией распределения, которая определяется технологией изготовления аморфного тела и полагается известной величиной [200]. В уравнении (6.89) фигурирует усредненная функция Грина $\overline{Q(\mathbf{q}, \mathbf{k})D(\mathbf{k}, \mathbf{q}', \omega)}$, для которой, в свою очередь, можно получить следующее уравнение [200]:

$$\begin{aligned} \overline{Q(\mathbf{q}, \mathbf{k})D(\mathbf{k}, \mathbf{q}', \omega)} = & \overline{Q(\mathbf{q}, \mathbf{k})(M\omega^2 - \Phi(\mathbf{k}))^{-1}(N)^{-1/2} \rho_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} + \\ & + \overline{Q(\mathbf{q}, \mathbf{k})(M\omega^2 - \Phi(\mathbf{k}))^{-1} \sum_{\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}} (N)^{-1/2} Q(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1) D(\mathbf{k}_1, \mathbf{q}', \omega)}. \end{aligned} \quad (6.90)$$

Цепочка уравнений (6.89), (6.90) решается приближенно с помощью того или иного приема, позволяющего ее оборвать [200]. Решив (6.89), (6.90), найдем усредненную функцию Грина, полюса которой определяют спектр фоновых возбуждений. В [200] этот спектр проанализирован в квазикристаллическом приближении, а также получено уравнение для массового оператора и исследовано затухание фоновых возбуждений. Последнее обусловлено рассеянием фононов на флуктуациях плотности $\rho_{q,a}$ (6.86) и пропорционально их квадрату [200]. В длинноволновом пределе ($\mathbf{q} \rightarrow 0$) для затухания можно получить аналитические оценки [200].

Упрощенный вариант изложенной выше схемы расчета фоновых возбуждений в аморфных телах приведен в [201]. Однако результаты доведены при этом до «числа». Авторы [201] вычислили кривую дисперсии $\omega_{\mathbf{k}\lambda}$ аморфных металлов Mg и Zn в рамках модели замороженной жидкости. Затухания фоновых возбуждений не учитывались. Показано, что на кривых $\omega_{\mathbf{k}\lambda} = f(\mathbf{k})$ аморфных Mg, Zn имеются характерные минимумы, означающие наличие в коротковолновой области «мягких фононов» (рис. 40а, б). Детали расчета $\omega_{\mathbf{k}\lambda}$ описаны в [201]. Именно наличием при $\mathbf{k} \neq 0$ участка спектра

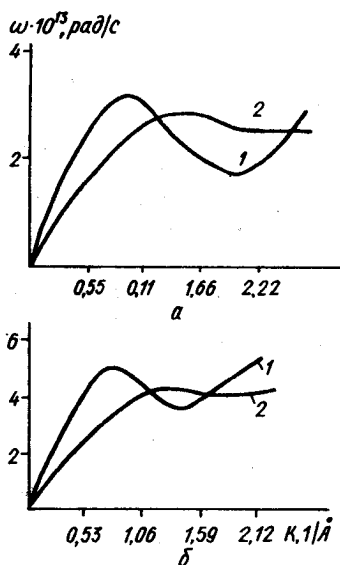


Рис. 40. Дисперсионные кривые фоновых возбуждений в аморфных Mg (а) и Zn (б): кривые 1— продольные колебания, 2— поперечные.

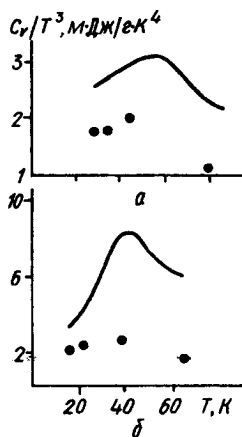


Рис. 41. Температурная зависимость фоновой составляющей теплоемкости для аморфного Mg (а) и Zn (б): точки — экспериментальные данные [202] для кристаллов Mg и Zn.

с минимумом можно объяснить аномалии в температурной зависимости теплоемкости металлических стекол [201].

На рис. 41, а, б приведена зависимость колебательной теплоемкости аморфных Mg и Zn от температуры⁴⁵, рассчитанной по формуле [201]

$$C_V = \frac{\Omega \hbar^2}{k_B T^2} \sum_{\lambda} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\omega_{\lambda}^2(\mathbf{k})}{[\exp(\beta \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k})) - 1][1 - \exp(-\beta \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}))]}.$$

Отсюда видно, что при низких температурах ход кривой $C_V(T)$ отклоняется от закона T^3 . На кривой имеется максимум, положение которого воспроизводят теоретические расчеты [201].

В заключении следует отметить, что исследование элементарных возбуждений в неупорядоченных системах (фононов, магнонов и т. д.) продолжает оставаться одной из актуальных тем современной физики и может составить предмет отдельной монографии.

⁴⁵ Рис. 40, 41 любезно представлены авторами [201], за что мы им искренне признательны.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ
ХАРАКТЕРИСТИК НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМ,
ФИГУРИРУЮЩИХ В ТЕОРИИ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ**

С открытием явления высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) представляются актуальными расчеты из первых принципов параметров теории сверхпроводимости. К ним принадлежат плотность фононных состояний, температура Дебая, плотность электронных состояний на уровне Ферми и т. д.

Согласно теории Бардина — Купера — Шриффера [203] основное состояние нормального металла является неустойчивым относительно сколь угодно слабого притяжения между электронами на поверхности Ферми.

Можно показать, что электроны вблизи поверхности Ферми действительно испытывают эффективное притяжение в слое, ширина которого порядка предельной частоты фононного спектра, т. е. порядка дебаевской частоты, связанной с температурой Дебая соотношением

$$\hbar\omega_D = k_B T_D. \quad (7.1)$$

Получены аналитические выражения для температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c [134]. В предположении слабого электрон-фононного взаимодействия [204]

$$T_c = 1,14\omega_D \exp\left[-\frac{1}{\lambda - \mu^*}\right], \quad (7.2)$$

где λ — константа электрон-фононной связи, μ^* — параметр, который выражается через матричные элементы кулоновского взаимодействия электронов проводимости на ферми-поверхности V_c выражением [204]:

$$\mu^* = \frac{\mathcal{N}(0)V_c}{1 + \mathcal{N}(0)V_c \ln \frac{E_F}{\hbar\omega_D}}, \quad (7.3)$$

$\mathcal{N}(0)$ — плотность электронных состояний на ферми-поверхности, E_F — энергия Ферми. В пределе сильной электрон-фононной связи

формула для T_c следующая⁴⁶ (см. например [134]):

$$T_c = \frac{T_D}{1,45} \exp\left(-\frac{1,04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0,62\lambda)}\right). \quad (7.4)$$

Из (7.2) — (7.4) видно, что важно вычислить теоретически параметры λ , $\mathcal{N}(0)$, T_D , V_c , не прибегая по возможности к модельным представлениям и феноменологии, а также проанализировать влияние на их величину различных факторов. Именно такой подход позволит прояснить вопрос о механизме ВТСП и о роли в нем электрон-фононного взаимодействия.

Отличительной чертой ныне известных ВТСП является наличие беспорядка. В простейшем варианте ВТСП представляют собой, фактически, квазибинарные неупорядоченные системы типа замещения: вакансии кислорода, замещение атомов La атомами Sr, (Ba) в лантановых керамиках и т. д. Имеется ряд экспериментальных данных, указывающих с одной стороны на резкое изменение поведения вакансий кислорода (и даже их упорядочение) при температуре перехода в сверхпроводящее состояние T_c [205, 206], а с другой — на тесную корреляцию способа достижения высоких T_c со структурными фазовыми переходами и переходами типа упорядочения, которые наблюдаются при $T > T_c$ (см. например [207]).

Так, авторами [205] высказано предположение, что перераспределение атомов кислорода в керамике $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ вблизи T_c завершается некоторым упорядочением, которое проявляется в виде аномалий термодинамических свойств. В [206] утверждалось, что исследования ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ методами нейтронной дифракции указывают на упорядочение вакансий кислорода при $T \approx T_c$. Результаты работы [208] позволяют предполагать, что в точке $T = T_c$ наблюдается «энергетическая и структурная перестройка кислородной подсистемы в $Y-Ba-Cu-O$, которая происходит как фазовый переход второго рода, близкий к переходу первого рода».

Авторами [207] удалось увеличить в образцах $Y-Ba-Cu-O$ температуру перехода в сверхпроводящее состояние до 159 К. Увеличение T_c связано со структурным фазовым переходом упорядочения, имеющем место при хорошо определенной температуре $T_{phl} = 239$ К. Если керамику нагревать до $T \approx T_{phl} = 239$ К, а затем охлаждать, то в отдельных образцах можно достичь $T_c \approx 159$ К. Когда образцы нагревали до температур $T > T_{phl}$, то температура перехода в сверхпроводящее состояние падала до «стандартных значений» порядка 90 К. Авторы [207] полагают, при $T \approx T_{phl}$ «каким-то образом формируется сверхпроводящая фаза и стабилизируется в замороженном виде», что затем проявляется при понижении температуры как сверхпроводимость при более высоких значениях T_c .

⁴⁶ Мы не останавливаемся подробно на анализе предположений, использованных при выводе формул (7.2) — (7.4). Частично это сделано в [134]. Формулу для T_c (7.4), получившую название формулы Макмиллана, следует рассматривать как полуэмпирическую.

Уже из этих примеров, а их число можно продолжить, вытекает, что исследование динамических свойств и электрон-фононного взаимодействия в неупорядоченных системах вблизи температуры фазового перехода порядок — беспорядок является очень актуальным. Оно и составит предмет данной главы.

§ 1. Гамильтониан электрон-фононной системы

Ранее утверждалось, что теория из первых принципов позволяет установить границы применимости той или иной модели и выяснить на микроскопическом уровне природу фигурирующих в ней параметров. В качестве примера рассмотрим ставшую уже классической электрон-фононную модель.

Затравочный гамильтониан электрон-ионной системы имеет следующую структуру:

$$H = T + V_{ee} + V_{e-i} + V_{i-i}, \quad (7.5)$$

где T — оператор кинетической энергии, смысл остальных обозначений не требует отдельной расшифровки.

Как показано в гл. 1—3, в реальных металлах и сплавах электроны всегда можно разбить на две подсистемы: валентные электроны и электроны ионных остовов. Если исключить из рассмотрения электроны ионных остовов, просуммировав по их состояниям, то это приведет в (7.5) к перенормировке потенциалов электрон-ионного и ион-ионного взаимодействий V_{e-i} , V_{i-i} (см. гл. 1—3). В итоге, гамильтониан (7.5) преобразуется к виду

$$H = T_e + V_{ee} + W_{e-i} + T_i + \tilde{V}_{i-i} = H_e + W_{e-i} + H_i, \quad (7.6)$$

где T_e , V_{ee} относятся только к валентным электронам, W_{e-i} — псевдопотенциал электрон-ионного взаимодействия. Учтем, что ионы смещаются из положений равновесия за счет тепловых колебаний, т. е. $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_i^0 + \delta\mathbf{R}_i$. Разложим W_{e-i} , H_i по смещениям ионов и перейдем к нормальным координатам:

$$\delta\mathbf{R} = \sum_{q,\lambda} [a_{q\lambda} \boldsymbol{\varepsilon}_{q\lambda} e^{iq\mathbf{R}^0} + \text{к.с.}],$$

$$\mathbf{P}_R = \sum_{q,\lambda} P_{q\lambda} \boldsymbol{\varepsilon}_{q\lambda} e^{iq\mathbf{R}^0} \quad (7.7)$$

Здесь \mathbf{P}_R — импульс иона, находящегося в узле \mathbf{R} , $\boldsymbol{\varepsilon}_{q\lambda}$ — единичный вектор поляризации, см. гл. 6, а также [192—194]. В этом месте в (7.6) удобно перейти к представлению вторичного квантования, поскольку рассматриваются две взаимодействующие подсистемы тождественных частиц: электронов и фононов.

В системах тождественных частиц описание состояния не должно зависеть от их нумерации. Это свойство отражается, как известно, в симметрии волновых функций относительно перестановки любой

пары частиц. Например, состояния подсистемы фононов, являющихся бозонами, описывается симметричными функциями относительно такой перестановки, а состояния электронов — антисимметричными.

Исследование систем тождественных частиц наиболее целесообразно проводить в представлении квантовых чисел заполнения, другими словами, в представлении вторичного квантования, которое автоматически выбирает волновые функции нужной симметрии. Опишем вкратце основную идею формализма вторичного квантования (см. например [130]).

В обычном координатном представлении (мы им пользовались в гл. 1—3) волновые функции системы N частиц с n степенями свободы зависят от Nn переменных. В представлении вторичного квантования все операторы выражаются через операторы рождения и уничтожения частиц в одночастичных состояниях с числом степеней свободы только одной частицы. Состояние всей системы описывается функциями, зависящими от чисел заполнения, указывающих, сколько частиц находится в каждом одночастичном состоянии. Это значительно облегчает исследование систем, когда N — большое число.

Чтобы изложение не выглядело слишком абстрактным, приведем конкретные примеры. Многоэлектронную волновую функцию N электронов, занимающих состояния $k_1 \dots k_N$, можно записать в виде детерминанта Слэтера (координатное представление).⁴⁷

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(r_1) \psi_{k_1}(r_2) \dots & \psi_{k_1}(r_N) \\ \psi_{k_2}(r_1) \psi_{k_2}(r_2) \dots & \psi_{k_2}(r_N) \\ \dots & \dots \\ \psi_{k_N}(r_1) & \psi_{k_N}(r_N) \end{vmatrix}. \quad (7.8)$$

Индекс k включает спиновую переменную. Выражение (7.8) очень громоздко. В представлении вторичного квантования оно переписывается в виде [130]

$$\Psi = c_{k_N}^+ c_{k_{N-1}}^+ \dots c_{k_2}^+ c_{k_1}^+ |0\rangle. \quad (7.9)$$

Здесь символ $|0\rangle$ обозначает вакуумное состояние, а оператор $c_{k_i}^+$, который добавляет одну частицу в состояние k_i , называется оператором рождения. Комплексно сопряженная волновая функция Ψ^* в представлении вторичного квантования записывается таким образом:

$$\Psi^* = \langle 0 | c_{k_1} c_{k_2} \dots c_{k_N},$$

где c_{k_i} — операторы уничтожения. Коммутационные соотношения для операторов $c_{k_i}^+$, c_{k_i} можно получить, исходя из свойств детерминанта Слэтера и условий нормированности волновой функции Ψ (7.8).

⁴⁷ Точнее, в виде линейной комбинации детерминантов Слэтера.

Операторы рождения и уничтожения фононов вводятся соотношениями [192—194] (см. (7.7))

$$p_{q,\lambda} = i (b_{q\lambda}^+ - b_{-q\lambda}) \left(\frac{\hbar \omega_{q\lambda} M}{2N} \right)^{1/2},$$

$$a_{q\lambda} = \left(\frac{\hbar}{2\omega_{q\lambda} MN} \right)^{1/2} (b_{q\lambda} + b_{-q\lambda}^+) \quad (7.10)$$

и подчиняются следующим коммутационным правилам:

$$b_{k\lambda} b_{k'\lambda'}^+ - b_{k'\lambda'}^+ b_{k\lambda} \equiv [b_{k\lambda}, b_{k'\lambda'}^+]_- = \delta_{kk'} \delta_{\lambda\lambda'},$$

$$[b_{k\lambda}, b_{k'\lambda'}]_- = 0, \quad [b_{k\lambda}^+, b_{k'\lambda'}^+]_- = 0.$$

Гамильтониан H_i из (7.6) в представлении вторичного квантования имеет вид

$$H_i = V_{i-i}^0 + \sum_{q,\lambda} \hbar \omega_{q\lambda} \left[b_{q\lambda}^+ b_{q\lambda} + \frac{1}{2} \right], \quad (7.11)$$

V_{i-i}^0 — потенциальная энергия ион-ионного взаимодействия в состоянии равновесия. Вывод выражения (7.11) можно найти в любом учебнике квантовой механики.

Пусть нам известны одноэлектронные волновые функции ψ_k , найденные в приближении самосогласованного поля (см. гл. 1, 2). Однако для реализации представления вторичного квантования это не обязательно. Индекс k в (7.8), (7.9) может характеризовать любую полную ортонормированную систему функций, зависящих от координат отдельного электрона, например систему плоских волн. Докажем это. Одноэлектронные состояния можно вообще исключить из рассмотрения, переходя к полемому описанию с помощью операторов электронного поля [130]

$$\hat{\Psi}(r) = \sum_k \psi_k(r) c_k,$$

$$\hat{\Psi}^+(r) = \sum_k \psi_k^*(r) c_k^+. \quad (7.12)$$

Коммутационные соотношения для операторов поля вытекают из коммутационных правил для c_k^+ , c_k и имеют вид [130]

$$[\hat{\Psi}(r), \hat{\Psi}(r')]_+ = 0, \quad [\hat{\Psi}^+(r), \hat{\Psi}^+(r')]_+ = 0,$$

$$[\hat{\Psi}^+(r), \hat{\Psi}(r')]_+ = \delta(r - r'). \quad (7.13)$$

Последнее соотношение в (7.13) выполняется, если

$$\sum_k \psi_k^*(r) \psi_k(r') = \delta(r - r'). \quad (7.14)$$

Формула (7.14) справедлива при условии, что ψ_k образуют

полную и ортонормированную систему функций. Операторы (7.12) не зависят от координат отдельной частицы, $\hat{\Psi}^+(\mathbf{r})$ порождает электрон в точке \mathbf{r} , а $\hat{\Psi}(\mathbf{r})$ — уничтожает. Воспользовавшись определениями (7.12), можно показать, что оператор электронной плотности в представлении операторов электронного поля записывается в виде

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \hat{\Psi}^+(\mathbf{r})\hat{\Psi}(\mathbf{r}),$$

а одночастичный гамильтониан $H_0 = T + V(\mathbf{r})$,

$$H_0 = \int d\mathbf{r} \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}) [T + V(\mathbf{r})] \hat{\Psi}(\mathbf{r}). \quad (7.15)$$

Примем в качестве $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ в (7.12) решения одноэлектронной задачи для валентных электронов кристалла, полученные методом самосогласованного поля (см. гл. 1, 2). Выражение для гамильтониана (7.6) с учетом (7.7), (7.10), (7.11), (7.12), (7.15) в представлении вторичного квантования следующее:

$$\begin{aligned} H = & \sum_{\mathbf{k}, \sigma} E_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^+ + c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', q} \sum_{\sigma, \sigma'} \frac{4\pi e^2}{q^2} c_{\mathbf{k}+q, \sigma}^+ c_{\mathbf{k}'-q, \sigma'}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} + \\ & + \sum_{q, \lambda} \hbar \omega_{q\lambda} \left(b_{q\lambda}^+ b_{q\lambda} + \frac{1}{2} \right) + \\ & + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\lambda, \sigma} g_{\mathbf{k}\mathbf{k}', \lambda}^{\sigma\sigma} (b_{\mathbf{k}-\mathbf{k}', \lambda}^+ + b_{-\mathbf{k}+\mathbf{k}', \lambda}) c_{\mathbf{k}'\sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma}, \end{aligned} \quad (7.16)$$

где $E_{\mathbf{k}\sigma}$ — истинный электронный спектр, вычисленный в приближении самосогласованного поля, $g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \lambda}^{\sigma\sigma}$ — матричный элемент потенциала электрон-фононного взаимодействия, вывод явного выражения для которого в случае бинарного сплава приведен в следующем параграфе. При записи (7.16) мы выделили явно из индекса \mathbf{k} , характеризующего в (7.8), (7.9), (7.12) состояния электронов, спин σ .

Рассмотрение электрон-электронного и электрон-ионного взаимодействий в приближении самосогласованного поля с использованием теории возмущений по псевдопотенциалу W приводит к перенормировке затравочных ион-ионного потенциала и электрон-ионного псевдопотенциала: экранированию матричных элементов W и появлению косвенных межйонных взаимодействий (см. приложение 1 и гл. 3).

Поэтому если $E_{\mathbf{k}\sigma}$ в (7.16) — истинные одноэлектронные состояния, то $\omega_{q\lambda}$ в (7.16) — перенормированные («одетые») фононные частоты (см. гл. 3, 6, а также приложения 3, 4). Под термином «одетые» $\omega_{q\lambda}$ подразумевается спектр фононных возбуждений, при вычислении которого учтен вклад в динамическую матрицу косвенных (через электроны проводимости) межйонных взаимодействий.

Как показано в § 2 данной главы, матричные элементы потенциа-

ла электрон-фононного взаимодействия также выражаются через экранированный псевдопотенциал и перенормированные фононные частоты.

Фактически мы использовали задачу самосогласованного поля в качестве своеобразной «базисной системы», через решения которой определяются все параметры модельного гамильтониана (7.16). Важно подчеркнуть, что все параметры в (7.16) могут быть вычислены из первых принципов самосогласованным образом в рамках единого приближения — теории возмущений по псевдопотенциалу.

Наиболее адекватно такой модельный гамильтониан опишет системы, для которых при решении задачи о спектре валентных электронов можно ограничиться вторым порядком по псевдопотенциалу.

Расчет $E(\mathbf{k})$ и $\omega_{\mathbf{k}\lambda}$ подробно изложен выше. Приступим к расчету $g_{\mathbf{k}\mathbf{k}', \lambda}$.

§ 2. Электрон-фононное взаимодействие в сплавах

Псевдопотенциал электрон-ионного взаимодействия при учете смещений ионов, обусловленных тепловыми колебаниями, имеет вид

$$W_{e-i} = \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{W}(\mathbf{r} - \mathbf{R}^0) + \sum_{\mathbf{R}} \delta \mathbf{R} [\nabla_{\mathbf{R}} \mathcal{W}(\mathbf{r} - \mathbf{R})], \quad (7.17)$$

где \mathcal{W} — псевдопотенциал, отнесенный к одному иону. В случае бинарных сплавов $\mathcal{W}(\mathbf{r} - \mathbf{R}^0)$ в (7.17) следует заменить выражением

$$\mathcal{W}(\mathbf{r} - \mathbf{R}^0) = \mathcal{W}_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}^0) \frac{1 + \sigma_{\mathbf{R}}}{2} + \mathcal{W}_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}^0) \frac{1 - \sigma_{\mathbf{R}}}{2}. \quad (7.18)$$

В (7.18) $\mathcal{W}_i(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, $i=1, 2$, — эффективный потенциал взаимодействия электрона проводимости с ионом i -го сорта. Можно выполнить самосогласованный расчет $\mathcal{W}_i(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ в сплаве (см. гл. 1, § 7, а также приложение 1). В итоге, $\mathcal{W}_i(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ в (7.18) представляет собой экранированный электронами проводимости затравочный псевдопотенциал иона i -го сорта, характеристики которого зависят от состава сплава (см. § 7 гл. 1).

Первый член в (7.17) описывает неискаженный кристалл. Он учитывается при вычислении электронного спектра металла или сплава (см. гл. 1, § 4). В модельном гамильтониане (7.16) он неважно определяет параметры E_{k_0} .

Покажем, что второе слагаемое (7.17) описывает взаимодействие электронов проводимости с колебаниями решетки. Обозначим его символом H_{e-ph} . Согласно (7.15) запишем H_{e-ph} в представлении вторичного квантования:

$$H_{e-ph} = \sum_{\mathbf{R}} \delta \mathbf{R} \int d\mathbf{r} \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}) [\nabla_{\mathbf{R}} \mathcal{W}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | \hat{\Psi}(\mathbf{r})]. \quad (7.19)$$

Разложим $\delta\mathbf{R}$ по нормальным координатам (см. (7.7)) и выразим амплитуды смещений $a_{q\lambda}$ в (7.7) через операторы рождения и уничтожения фононов (см. (7.10)). Векторы смещений $\delta\mathbf{R}$ с учетом (7.10) имеют вид

$$\delta\mathbf{R} = \sum_{q, \lambda} \left(\frac{\hbar}{2M^0\bar{\omega}_{q\lambda}} \right)^{1/2} \varepsilon_{q\lambda} e^{iq\mathbf{R}^0} (b_{q\lambda} + b_{-q\lambda}^+). \quad (7.20)$$

В предыдущем параграфе уже говорилось, что для реализации представления вторичного квантования важно, чтобы система функций, связывающая операторы фононного поля с операторами рождения и уничтожения фононов, была полной. В качестве таковой можно принять решения задачи для бинарного сплава, полученные в приближении среднего коррелированного кристалла. Таким образом, $\omega_{q\lambda}$ и $\varepsilon_{q\lambda}$ в (7.20) — спектр фононных возбуждений и вектора поляризации среднего коррелированного сплава (см. гл. 6, § 2), средняя масса M^0 определяется формулой (6.20).

Если электрон-ионное взаимодействие описывается псевдопотенциалом, то в определениях операторов электронного поля (7.12) в качестве $\psi_{\mathbf{k}}$ должны фигурировать плоские волны (см. гл. 1), т. е.

$$\hat{\Psi}^+(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} c_{\mathbf{k}^+}, \quad \hat{\Psi}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} c_{\mathbf{k}}. \quad (7.21)$$

Подставив (7.20), (7.21) в (7.19), получим

$$H_{e-ph} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{q, \lambda} g_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{q, \lambda} (b_{q\lambda} + b_{-q\lambda}^+) c_{\mathbf{k}'^+} c_{\mathbf{k}}, \quad (7.22)$$

где $g_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{q, \lambda}$ — матричный элемент электрон-фононного взаимодействия,

$$g_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{q, \lambda} = -\sqrt{\frac{\hbar}{2M^0\bar{\omega}_{q\lambda}}} \sum_{\mathbf{R}} e^{iq\mathbf{R}^0} \varepsilon_{q\lambda} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} [\nabla_{\mathbf{R}} \mathscr{W}(\mathbf{r} - \mathbf{R})] e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (7.23)$$

Распишем более подробно выражение для $g_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$. В (7.23) сделаем замену переменной интегрирования $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}$ и учтем (7.18) и (6.4). В итоге получим

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{R}} e^{iq\mathbf{R}^0} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} [\nabla_{\mathbf{R}} \mathscr{W}(\mathbf{r} - \mathbf{R})] e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \\ & = i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \left\{ \frac{1}{2} [\mathscr{W}_1(\mathbf{k}, \mathbf{k}) + \mathscr{W}_2(\mathbf{k}', \mathbf{k})] \delta_{\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{G}} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} [\mathscr{W}_1(\mathbf{k}', \mathbf{k}) - \mathscr{W}_2(\mathbf{k}', \mathbf{k})] \delta_{\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{q}} \right\}. \quad (7.24) \end{aligned}$$

После подстановки (7.24) в (7.23) матричный элемент электрон-фононного взаимодействия в сплаве примет вид

$$g_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{q\lambda} = i \sqrt{\frac{\hbar}{2M^0\bar{\omega}_{q\lambda}}} \varepsilon_{q\lambda} \frac{(\mathbf{k}' - \mathbf{k})}{2} \left\{ [\mathscr{W}_1(\mathbf{k}', \mathbf{k}) + \mathscr{W}_2(\mathbf{k}', \mathbf{k})] \delta_{\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{G}} + \right.$$

$$+ [\mathscr{W}_1(\mathbf{k}', \mathbf{k}) - \mathscr{W}_2(\mathbf{k}', \mathbf{k})] \rho_{\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{q}} \}. \quad (7.25)$$

Первый член в (7.25), пропорциональный структурному фактору решетки, характерный для систем, обладающих идеальной структурой. Второй член, пропорциональный фурье-компонентам оператора разности концентраций, связан с наличием в сплаве беспорядка.

Электрон-фононное взаимодействие в сплаве лучше всего исследовать, пользуясь формализмом функций Грина. Введем стандартным образом массовый оператор усредненной по конфигурациям одноэлектронной функции Грина в сплаве [4] (см. также (1.118)):

$$\langle G(\mathbf{k}, E) \rangle = \frac{1}{E - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \tilde{\Sigma}(\mathbf{k}, E)}. \quad (7.26)$$

Массовый оператор $\tilde{\Sigma}(\mathbf{k}, E)$ в случае сплава имеет структуру

$$\tilde{\Sigma}(\mathbf{k}, E) = \tilde{\Sigma}_{e-ph}(\mathbf{k}, E) + \tilde{\Sigma}_w(\mathbf{k}, E),$$

где $\tilde{\Sigma}_{e-ph}$ описывает перенормировку спектра, обусловленную электрон-фононным взаимодействием, а $\tilde{\Sigma}_w(\mathbf{k}, E)$ — рассеянием на псевдопотенциале сплава, $\varepsilon_{\mathbf{k}} = k^2/2$.

Замкнутое выражение для $\tilde{\Sigma}_{e-ph}$ можно получить, пользуясь диаграммной техникой, изложенной в [148] (см [134, 210, 211]). На рис. 42 приведена диаграмма, описывающая вклад в собственно-энергетическую часть $\tilde{\Sigma}_{e-ph}(\mathbf{k}, E)$ в низшем порядке теории возмущений по потенциалу электрон-фононного взаимодействия. Здесь сплошная линия соответствует электронной функции Грина $G(\mathbf{k}', E')$, волнистая — фононной функции Грина $D_\lambda(\mathbf{q}, E - E')$, в вершинах — потенциалы электрон-фононного взаимодействия $g_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{q}, \lambda)$ и $g_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \lambda)$ (см. (7.25)).

Воспользовавшись спектральными представлениями для электронной и фононной функций Грина

$$G(\mathbf{k}, iE) = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE'}{\pi} \frac{\text{Im} G(\mathbf{k}, E' + i\delta)}{iE - E'},$$

$$D_\lambda(\mathbf{q}, i(E - E')) = - \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \text{Im} D_\lambda(\mathbf{q}, \omega + i\delta) \left[\frac{1}{i(E - E') - \omega} - \frac{1}{i(E - E') + \omega} \right],$$

выражение для аналитического продолжения $\sum_{e-ph} \tilde{}(\mathbf{k}, E)$ можно представить в виде следующего уравнения [212, 213]:

$$\begin{aligned} \sum_{e-ph} \tilde{}(\mathbf{k}, E) = & - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE'}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \text{Im} [G(\mathbf{k}', E' + i\delta)] \times \\ & \times \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \text{Im} [D_{\lambda}(\mathbf{q}, \omega + i\delta)] \langle g_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{q}, \lambda) g_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}(\mathbf{q}, \lambda) \rangle \times \\ & \times \left[\frac{f(-E') + N(\omega)}{E' - E + \omega} + \frac{f(E') + N(\omega)}{E' - E - \omega} \right]. \end{aligned} \quad (7.27)$$

Здесь как и раньше, символ $\langle \dots \rangle$ означает термодинамическое усреднение по конфигурациям, $f(E)$ и $N(\omega)$ — соответственно фермиевская и бозевская функции распределения.

Если в (7.27) подставить «одетые» электронную и фононную функции Грина, то (7.27) является точным уравнением, определяющим

вклад фононов в собственно-энергетическую часть $\sum_{e-ph} \tilde{}(\mathbf{k})$ [210]. Остановимся на особенностях случая сплавов. В вершинах диаграммы (рис. 42) фигурируют потенциалы электрон-фононного взаимодействия, перенормированные за счет рассеяния электронов проводимости на неоднородностях, обусловленных беспорядком: слагаемое в $g_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{q}, \lambda)$, пропорциональное $\rho_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{q}}$ (см. (7.25)).

Поскольку электрон-фононное взаимодействие существенно меняет состояния электронов только вблизи поверхности Ферми в слое ширины, равной максимальной частоте фононного спектра ω_D (см.

(7.1)), то нас будет интересовать величина $\sum_{ph-e} \tilde{}(\mathbf{k}, E)$ для импульсов \mathbf{k} , лежащих в этом слое: $\mathbf{k} \approx \mathbf{k}_F$.

Интегрирование по импульсам в (7.27) можно записать как интегрирование по поверхности с заданной энергией и по энергии, т. е.

$$\int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} = \int_{s(E)} \frac{ds_{\mathbf{k}'}}{\mathcal{V}_{\mathbf{k}'}} \int dE_{\mathbf{k}'}, \quad (7.28)$$

где $ds_{\mathbf{k}'}$ — элемент площади на изоэнергетической поверхности, $\mathcal{V}_{\mathbf{k}'} = \nabla E(\mathbf{k}')$ — скорость электрона, направленная перпендикулярно к этой поверхности.

Усредним выражение $\sum_{ph} \tilde{}(\mathbf{k}_F, E)$ по направлениям импульса \mathbf{k}_F , лежащего на поверхности Ферми. Это усреднение выполняется по правилу

$$\sum_{e-ph} \tilde{}(E) = \int \frac{ds_F}{\mathcal{V}_F} \sum \tilde{}(\mathbf{k}_F, E) / \frac{ds_F}{\mathcal{V}_F}, \quad (7.29)$$

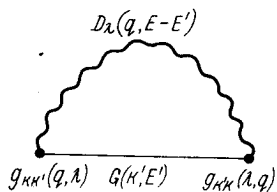


Рис. 42. Диаграммное представление вклада фононов в собственно-энергетическую часть функции Грина.

\mathcal{V}_F — скорость электрона на поверхности Ферми. С учетом (7.28), (7.29) выражение для фоновой части массового оператора принимает вид [213]

$$\begin{aligned} \widetilde{\sum}_{e-ph}(E) = & \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE'}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega' \alpha^2 F(\omega') \int_{-\infty}^{\infty} dE_k \text{Im} [G(\mathbf{k}', E' + i\delta)] \times \\ & \times \left[\frac{f(-E') + N(\omega')}{E' - E + \omega'} + \frac{f(E') + N(\omega')}{E' - E - \omega'} \right]. \end{aligned} \quad (7.30)$$

Здесь обозначено

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{- \int_{s_F} \frac{ds_k}{\mathcal{V}_F} \int_{s_F} \frac{ds_{k'}}{\mathcal{V}_F} \sum_{q, \lambda} \langle g_{kk'}(\mathbf{q}, \lambda) g_{k'k}(\mathbf{q}, \lambda) \rangle \frac{1}{\pi} \text{Im} [D_1(\mathbf{q}, \omega + i\delta)]}{\int \frac{ds_k}{\mathcal{V}_F}} \quad (7.31)$$

Ввиду быстрого спада подынтегральной функции при больших значениях E_k пределы интегрирования по dE_k в (7.30) расширены от $-\infty$ до ∞ . Функция (7.31) называется функцией Элиашберга. Расчет $\alpha^2 F(\omega)$ является центральным в проблеме исследования влияния электрон-фононного взаимодействия на электронные свойства металлов, сплавов. Ему посвящен следующий параграф.

Величина

$$-\left. \frac{d\widetilde{\sum}_{e-ph}(E)}{dE} \right|_{E=E_F} = \lambda(T) \quad (7.32)$$

характеризует перенормировку электронного спектра (перенормировку массы) на уровне Ферми. В [214] она представлена так:

$$\lambda(T) = 2 \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2(\omega) F(\omega) \mathcal{F}\left(\frac{k_B T}{\hbar \omega}\right), \quad (7.33)$$

где

$$\mathcal{F}(x) = \int_0^{\infty} \frac{dy}{\text{ch}^2 y} [1 - (2xy)^2]^{-1}.$$

При $T=0$, $\mathcal{F}(x)=1$. Величина λ называется константой электрон-фононного взаимодействия и является очень важным параметром теории сверхпроводимости. Она входит в определение температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c , см. (7.2), (7.4). Поэтому вычисление $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ (7.31) и $\lambda(T)$ (7.33) из первых принципов представляет большой интерес.

§ 3. Влияние ближнего порядка (парных корреляций) на константу электрон-фононного взаимодействия и температуру Дебая сплава

Рассмотрим сначала функцию Элиашберга (7.31). Ее расчет весьма трудоемок, если поверхность Ферми имеет сложную структуру, а формфакторы псевдопотенциалов $\mathscr{W}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$, определяющие потенциал электрон-фононного взаимодействия, сильно зависят от взаимной ориентации векторов \mathbf{k} и \mathbf{k}' , т. е. \mathscr{W}_i , $i=1, 2$ — нелокальные операторы (см. гл. 2, § 5).

В предположении сферической поверхности Ферми и локального псевдопотенциала ($\mathscr{W}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \mathscr{W}(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|)$) «рабочую формулу» для $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ можно сильно упростить.

Вместо $\text{Im}[D_\lambda(\mathbf{q}, \omega + i\delta)]/\pi$ подставим в (7.31) спектральную плотность фононных состояний среднего коррелированного кристалла (см. гл. 6, § 2), т. е.

$$-\frac{1}{\pi} \text{Im}[D_\lambda(\mathbf{q}, \omega + i\delta)] = \delta(\omega - \bar{\omega}_{\mathbf{q}\lambda}).$$

С учетом сделанных упрощений и явных выражений для $g_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{q}, \lambda)$ (7.25) и $\langle \rho_{\mathbf{k}} \rangle$, $\langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle$ (5.53) — (5.55), формула для $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ (7.31) принимает вид [209]

$$\begin{aligned} \alpha^2(\omega)F(\omega) = & \frac{\hbar}{16\pi^2 \mathscr{V}_F} \left\{ \int_0^{2k_F} \frac{dq}{|q|} \sum_{\lambda} \frac{|q e_{\mathbf{q}\lambda}|^2}{2M^0 \bar{\omega}_{\mathbf{q}\lambda}} [\bar{\mathscr{W}}(\mathbf{q})]^2 + \right. \\ & \left. + \frac{1}{4} \int_0^{2k_F} \frac{d(\mathbf{k}' - \mathbf{k})}{|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \frac{|(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) e_{\mathbf{q}\lambda}|^2}{2M^0 \bar{\omega}_{\mathbf{q}\lambda}} \times \right. \\ & \left. \times [\Delta \mathscr{W}(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|)]^2 \langle \rho_{\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{k}' + \mathbf{k} + \mathbf{q}} \rangle \right\}, \end{aligned} \quad (7.34)$$

где

$$\begin{aligned} [\bar{\mathscr{W}}(\mathbf{q})]^2 = & c_1^2 \mathscr{W}_1^2(\mathbf{q}) + c_2^2 \mathscr{W}_2^2(\mathbf{q}) + 2c_1 c_2 \mathscr{W}_1(\mathbf{q}) \mathscr{W}_2(\mathbf{q}), \\ [\Delta \mathscr{W}(\mathbf{q})]^2 = & \mathscr{W}_1^2(\mathbf{q}) - 2\mathscr{W}_1(\mathbf{q}) \mathscr{W}_2(\mathbf{q}) + \mathscr{W}_2^2(\mathbf{q}). \end{aligned} \quad (7.35)$$

В приближении свободных электронов

$$\mathscr{V}_F = \frac{\hbar}{m} k_F = k_F. \quad (7.36)$$

Выражения (7.34), (7.36) наиболее применимы к сплавам щелочных металлов.

Первый член в (7.34) по своей структуре такой же, как и в чистом металле. Во втором члене через фурье-компоненты бинарной корреляционной функции учитывается вклад в $\alpha^2 F(\omega)$ эффектов ближнего порядка. Из (7.34) видно, что эти эффекты увеличивают

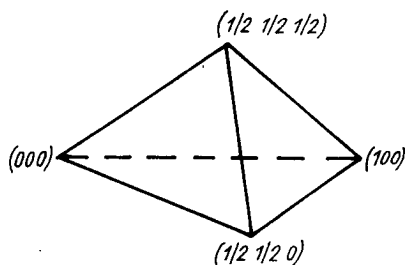


Рис. 43. Неприводимая часть первой зоны Бриллюэна ОЦК-решетки.

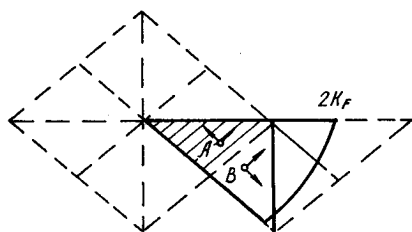


Рис. 44. Проекция на плоскость [001] 1/48 части шара радиусом $2k_F$.

функцию Элиашберга. Особенно сильного усиления следует ожидать в окрестности температуры фазового перехода порядок — беспорядок, когда корреляции в сплаве резко растут.

В [209] проводились исследования функции электрон-фононного взаимодействия в сплавах систем К — Rb и К — Cs.

Чтобы найти $\alpha^2 F(\omega)$, нужно вычислить два интеграла по сфере радиусом $2k_F$ (см. (7.34)). Интегрирование в первом слагаемом (7.34) может быть выполнено методом, описанным в [215]. Интеграл по поверхности сводится к объемному интегралу. Интегрирование по объему ведется в 1/48 части шара радиусом $2k_F$. Область интегрирования разбивается на кубы. В опорных точках куба вычисляются значения $|\bar{\mathcal{W}}(\mathbf{q})|^2$ (7.35), $\bar{\omega}_{q\lambda}$ и $\varepsilon_\lambda(\mathbf{q})$. С помощью квадратичной интерполяции могут быть получены значения этих величин в середине куба. Если вектор \mathbf{q} выходит за пределы первой зоны Бриллюэна, то с помощью операций симметрии он может быть приведен к первой зоне. На рис. 43 изображена 1/48 неприводимая часть первой зоны Бриллюэна для ОЦК-решетки. Проекция на плоскость [001] 1/48 части сферы радиусом $2k_F$, разбитой на неприводимые представления зоны Бриллюэна, представлена на рис. 44. Интегрирование ведется в области, обозначенной сплошной линией. Заштрихована проекция неприводимой части первой зоны Бриллюэна. В точках А и В значения $\omega_{q\lambda}$ одинаковые, а значения $\varepsilon_\lambda(\mathbf{q})$ — отличаются направлениями (см. рис. 44).

При вычислении второго интеграла в (7.34) для каждого значения $(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$ в опорной точке суммирование по волновому вектору \mathbf{q} можно выполнить методом Хаустона [192, 194] (см. (6.40)). При этом функцию

$$\frac{|(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\varepsilon_{q\lambda}|^2}{\omega_{q\lambda}} \langle \rho_{\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{k}' + \mathbf{k} + \mathbf{q}} \rangle$$

достаточно вычислить для значений \mathbf{q} в симметричных направлениях зоны Бриллюэна (см. (6.40)). Более подробно об особенностях расчета (7.34) в случае сплавов написано в [209].

В [209] рассмотрено влияние корреляций на электрон-фононное

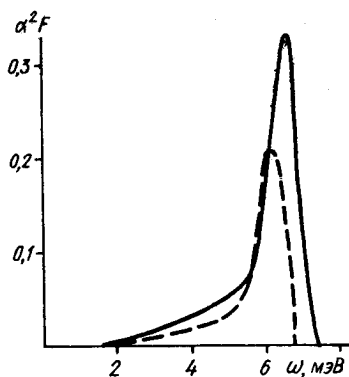
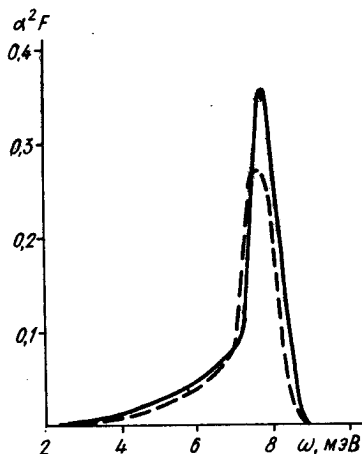


Рис. 45. Функция электрон-фононного взаимодействия $\alpha^2 F(\omega)$ (7.34) сплава $K_{0,5}Rb_{0,5}$ при $T=62$ К:

сплошная линия соответствует учету парных корреляций, штриховая — приближение виртуального кристалла.

Рис. 46. Функция электрон-фононного взаимодействия $\alpha^2 F(\omega)$ (7.34) сплава $K_{0,5}Cs_{0,5}$ при $T=165$ К. Обозначения те же, что и на рис. 45.

взаимодействие в окрестности температуры фазового перехода порядок — беспорядок в сплавах $K - Rb$, $K - Cs$. Исследования велись в той области T , где еще справедливо гауссово приближение метода КП (см. гл. 5), в рамках которого получены формулы для фурье-компонент парной корреляционной функции (5.54), (5.55). На рис. 45 и 46 представлены функции Элиашберга в сплавах $K_{0,5} Rb_{0,5}$ и $K_{0,5} Cs_{0,5}$ соответственно. Расчеты велись с учетом эффектов ближнего порядка и в приближении виртуального кристалла для сплава $K_{0,5} Rb_{0,5}$ при $T=62$ К ($T_c \approx 59$ К), а для сплава $K_{0,5} Cs_{0,5}$ при $T=165$ К ($T_c \approx 160$ К). Из рис. 45, 46 видно, что влияние корреляций проявляется в основном в высокочастотной области $\alpha^2(\omega)F(\omega)$, причем для системы $K - Cs$ оно более существенно, чем для $K - Rb$.

Это связано с тем обстоятельством, что формфакторы псевдопотенциалов компонентов калия и цезия более сильно отличаются, чем калия и рубидия. Кроме того, на величину $\alpha^2 F(\omega)$ влияет специфика поведения фурье-компонент бинарной корреляционной функции в области интегрирования (см. (7.34)).

По известной функции $\alpha^2 F(\omega)$ нетрудно вычислить константу электрон-фононного взаимодействия $\lambda(T)$ (7.32). Ее оценки для сплавов систем $K - Rb$ и $K - Cs$ выполнены в [209]. Результаты приведены в табл. 21. За деталями расчетов $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ и λ , следует обратиться в [209]. Из табл. 21 следует, что в окрестности температуры фазового переход порядок — беспорядок парные корреляции в расположении атомов двух сортов обуславливают рост константы

Таблица 21. Константа электрон-фононного взаимодействия сплавов $K_{0,5}Rb_{0,5}$ и $K_{0,5}Cs_{0,5}$ в окрестности T_c

Система	T, K	λ (Приближение ПВК)	λ (Приближение СКК)	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{ПВК}} 100 \%$
$K_{0,5}Rb_{0,5}$	60	0,139	0,151	8,6
$K_{0,5}Cs_{0,5}$	162	0,131	0,173	32,1

Примечание. Данные заимствованы из [209].

Таблица 22. Изменение характеристической температуры Дебая эквипотомного сплава $K_{0,5}Rb_{0,5}$ с температурой

T, K	T_D, K (Приближение ПВК)	T_D, K (Приближение СКК)
200	83,40	82,72
100	84,37	84,07
80	84,41	86,42

электрон-фононного взаимодействия⁴³. Например, в сплаве $K_{0,5}Cs_{0,5}$ λ по мере приближения T к T_c увеличивается более чем на 30 %.

В заключение рассмотрим еще один параметр теории сверхпроводимости — температуру Дебая (см. (7.2), (7.4)). Ее можно вычислить следующим образом. Фононная часть теплоемкости системы определяется по фононной плотности состояний формулой [192]

$$C_V = 3Nk_B \int_0^{\omega_{\max}} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \operatorname{csch} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega. \quad (7.37)$$

С другой стороны, в рамках теории Дебая ее можно выразить через характеристическую функцию $F_D(x)$ [192]

$$C_V^D = 3Nk_B F_D(x),$$

$$F_D(x) = \frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1} - \frac{3x}{e^x - 1}, \quad (7.38)$$

где $x = T_D/T$, T_D — характеристическая температура Дебая. Можно найти такое значение x , чтобы при заданной температуре значение теплоемкости C_V , вычисленное по формуле (7.37), совпало с C_V^D (7.38). Меняя температуру и состав сплава, нетрудно установить зависимость T_D от концентрации и температуры. В табл. 22 помещены результаты исследования $T_D = f(T)$ для эквипотомного сплава системы $K - Rb$. Расчеты проводились с использованием двух приближений: ПВК и СКК. Видно, что учет эффектов ближнего порядка приводит к более заметному изменению T_D с температурой, чем в рамках приближения виртуального кристалла. Интересно, что по мере приближения T к T_c наблюдается рост температуры Дебая, хотя относительные изменения $\Delta T_D/T_D$ для сплава $K_{0,5}Rb_{0,5}$ не очень велики (см. табл. 22).

⁴³ В гл. 6 показано, что в области высоких температур $T \gg T_c$ оба приближения ПВК и СКК дают практически одинаковые результаты.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1 (К ГЛАВЕ 1)
Самосогласованный расчет матричных элементов
псевдопотенциалов простых металлов

Для простоты рассмотрим выражение псевдопотенциала (1.100), полученное в приближении (1.61), (1.62). Запишем волновые функции состояний остова в представлении блоховских сумм (1.67). Тогда (1.100) примет вид

$$W = V + \sum_{l=n,l} \sum_{\mathbf{k} \in BZ} (\langle \mathbf{G}_l + \mathbf{k} | H | \mathbf{G}_l + \mathbf{k} \rangle - E_l) | t_{\mathbf{k}} \rangle \langle t_{\mathbf{k}} | + \\ + \sum_{l, \mathbf{k}} [H | \mathbf{G}_l + \mathbf{k} \rangle \langle t_{\mathbf{k}} | + \text{э. с.}] + \sum_{l \neq l'} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} | t_{\mathbf{k}'} \rangle \langle \mathbf{G}_{l'} + \mathbf{k}' | V | \mathbf{G}_l + \mathbf{k} \rangle \langle t_{\mathbf{k}} |. \quad (\text{П.1})$$

Самосогласованный потенциал кристалла (см. (1.103), (1.104), (1.107))

$$V = \sum_{\mathbf{R}} \mathcal{V}_{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + V_c(\mathbf{r}) + V_{xc} [n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]. \quad (\text{П.2})$$

В силу (1.33) потенциалы $\mathcal{V}_{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ известны. Удобно искать фурье-компоненты кулоновского потенциала электронов проводимости:

$$V_c(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{q^2} n_{\text{cond}}(\mathbf{q}), \quad (\text{П.3})$$

где $n_{\text{cond}}(\mathbf{q})$ легко найти, если известна плотность

$$n_{\text{cond}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}). \quad (\text{П.4})$$

Вспомним, что (см. (1.35))

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}) \mathcal{L} | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle = \mathcal{L} | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} a_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}) \mathcal{L} | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle. \quad (\text{П.5})$$

В первом порядке по псевдопотенциалу (см. [8])

$$a_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}) = \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle}{\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2}, \quad \mathbf{q} \neq 0. \quad (\text{П.6})$$

Под знаком суммы в правой части (П.5) вместо функций *COPW* следует рассматривать плоские волны $|\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle$, $\mathbf{q} \neq 0$, если искать $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ в первом порядке по W . С учетом (П.4), (П.5) плотность электронов проводимости имеет вид

$$n_{\text{cond}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} \mathcal{L} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \mathcal{L}^{\dagger} + \\ + \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} [a_{\mathbf{q}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} + a_{\mathbf{q}}^*(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}] = n^0(\mathbf{r}) + n_{\text{scr}}(\mathbf{r}), \quad (\text{П.7})$$

где $n_{scr}(\mathbf{r})$ — перераспределение электронной плотности, обусловленное псевдопотенциалом металла — «экранирующая» плотность [8, 14, 45]. Смысл термина станет понятен в дальнейшем. Из (П.1) — (П.7) видно, что матричные элементы псевдопотенциала нужно вычислять согласовано.

Сначала вычислим электронную плотность нулевого порядка по псевдопотенциалу. Подставим вместо \mathcal{L} и \mathcal{L}^+ их явные выражения (см. (1.56)) и учтем, что $\mathbf{k} \notin \{\mathbf{k}_a\}$, где $0 \leq \mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F$. Тогда, матрица плотности $n^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ имеет вид [44]

$$n^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} (1-S) |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| (1-S^+) = n_{unif} - \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} [S |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| + |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| S^+ - S |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| S^+], \quad (\text{П.8})$$

где $n_{unif} = z/\Omega_0$ (z — валентность иона), оператор S определяется формулой (1.70), которая в приближении (1.61), (1.62) переписывается следующим образом:

$$S = \sum_{t=n,l} \sum_{\mathbf{k}' \in BZ} (|\mathbf{t}_k\rangle - |\mathbf{G}_t + \mathbf{k}'\rangle) \langle \mathbf{t}_k|. \quad (\text{П.9})$$

В дальнейшем нас будут интересовать диагональные элементы матрицы (П.8). С учетом (П.9)

$$n^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = n_{unif} + \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} \mathfrak{B}_l(\mathbf{k}) \mathfrak{B}_l^*(\mathbf{k}) + \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} \left\{ \sum_t [e^{i\mathbf{G}_t \mathbf{r}} \mathfrak{B}_l^*(\mathbf{k}) + \text{э. с.}] + \frac{1}{2} \sum_{t_1 \neq t_2} [e^{i(\mathbf{G}_{t_1} - \mathbf{G}_{t_2}) \mathbf{r}} \mathfrak{B}_{l_1}^*(\mathbf{k}) \mathfrak{B}_{l_2}(\mathbf{k}) + \text{э. с.}] \right\} + \sum_{\mathbf{R}} n_{ort}(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (\text{П.10})$$

$b_l(\mathbf{k})$ — фурье-компоненты волновых функций электронов ионного остова (1.73). Введем понятие эффективного заряда

$$z^* = z + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} \mathfrak{B}_l(\mathbf{k}) \mathfrak{B}_l^*(\mathbf{k}). \quad (\text{П.11})$$

Из (П.10) следует, что в нулевом порядке по псевдопотенциалу на однородное распределение электронов проводимости (с общим зарядом на ячейку Вигнера — Зейтца z^* (П.11)) накладывается осциллирующее перераспределение, пропорциональное $\exp(i\mathbf{G}_t \mathbf{r})$. Кроме того, вокруг каждого иона имеется отрицательное, по сравнению с однородным, распределение заряда — так называемая ортогонализационная дырка [8, 44, 45]. В приближении больших волновых векторов \mathbf{G}_t выражение для $n_{ort}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ следующее:

$$n_{ort}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} \left\{ - \sum_t \left[\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{R})} \Psi_t^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \mathfrak{B}_l(\mathbf{k}) + \text{э. с.} \right] + \sum_{l_1, l_2} \Psi_{l_1}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \Psi_{l_2}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \mathfrak{B}_{l_1}(\mathbf{k}) \mathfrak{B}_{l_2}(\mathbf{k}) \right\}. \quad (\text{П.12a})$$

При выводе (П.12a) учтено, что волновые функции электронов ионных остовов $\Psi_l(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, центрированные на разных узлах, не перекрываются (приближение малого остова).

В практических расчетах иногда удобнее пользоваться фурье-компонентами:

$$n^0(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} [\langle \mathbf{k}| n^0 | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle + \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | n^0 | \mathbf{k} \rangle],$$

которые с учетом (П.8) — (П.10) и (1.61), (1.62) имеют вид

$$n^0(\mathbf{q}) = n_{\text{ort}}(\mathbf{q}) = -S(\mathbf{q}) \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} \sum_{\mathbf{l}} \frac{1}{2} [\mathfrak{B}_l(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \mathfrak{B}_l^*(\mathbf{k}) + \text{э. с.}], \quad \mathbf{q} \neq \mathbf{G}_i, \quad (\text{П.126})$$

$S(\mathbf{q})$ — структурный фактор решетки. Вычислив $n_{\text{ort}}(\mathbf{q})$, можно найти $V_{\text{ort}}(\mathbf{q}) = 4\pi n_{\text{ort}}(\mathbf{q})/q^2$. Из (П.10) — (П.12) легко видеть

$$n^0(\mathbf{q}) \big|_{\mathbf{q}=0} = n_{\text{unif}},$$

т. е. перераспределение $n^0(\mathbf{r})$, обусловленное ортогонализационными эффектами, не меняет средней электронной плотности, как и должно быть [44]. В этом заключается одно из достоинств базиса ПОПВ в сравнении с базисом ОПВ [44].

Обменно-корреляционный потенциал V_{xc} (1.104) может быть записан в таком виде (см. (1.107), а также [33, 45]):

$$V_{xc} [n_{\text{tot}}(\mathbf{r})] \approx V_{xc}(n_{\text{unif}}) + \left. \frac{dV_{xc}}{dn} \right|_{n=n_{\text{unif}}} \sum_{\mathbf{R}} n_{\text{scr}}^{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (\text{П.13})$$

Явное выражение для $n_{\text{scr}}^{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ получается из (П.7), (П.6), если учесть, что матричные элементы псевдопотенциала идеального кристалла факторизуются (см. гл. 1, § 6)

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = S(\mathbf{q}) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathcal{W} | \mathbf{k} \rangle,$$

где \mathcal{W} — псевдопотенциал, отнесенный к одному иону,

$$n_{\text{scr}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} n_{\text{scr}}^{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}),$$

$$n_{\text{scr}}^{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} \left[\frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathcal{W} | \mathbf{k} \rangle}{\frac{1}{2}k^2 - \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r} - \mathbf{R})} + \text{э. с.} \right]. \quad (\text{П.14})$$

Выделим в потенциале кристалла V (П.2) слагаемые, обусловленные $n_{\text{scr}}(\mathbf{r})$. Обозначим их символом $V_{\text{scr}}(\mathbf{r})$ — экранирующий потенциал

$$V_{\text{scr}}(\mathbf{r}) = V_{\text{coul}}^{\text{scr}}(\mathbf{r}) + \left. \frac{dV_{xc}}{dn} \right|_{n=n_{\text{unif}}} n_{\text{scr}}(\mathbf{r}); \quad (\text{П.15})$$

$$V_{\text{scr}}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{q^2} n_{\text{scr}}(\mathbf{q}) [1 + \Phi(\mathbf{q})],$$

где

$$\Phi(\mathbf{q}) = \left. \frac{q^2}{4\pi} \frac{dV_{xc}}{dn} \right|_{n=n_{\text{unif}}} \quad (\text{П.16})$$

есть функция локального поля. Найденная в рамках формализма функционала электронной плотности функция $\Phi(\mathbf{q})$ (П.16) имеет неправильную асимптотику при $q \rightarrow \infty$ [43]. Большие импульсы ($q \rightarrow \infty$) отвечают малым относительным расстояниям от ядер, где разложение для обменно-корреляционного потенциала $V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]$ (П.13) несправедливо. В областях ионных остовов следует пользоваться иным разложением [33]

$$V_{xc} [n_{\text{tot}}(\mathbf{r})] \approx V_{xc} [n_{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R})] + \left. \frac{dV_{xc}}{dn} \right|_{n=n_{\text{core}}} [n_{\text{unif}} + n_{\text{ort}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + n_{\text{scr}}^{(i)}(\mathbf{r} - \mathbf{R})], \quad |\mathbf{r} - \mathbf{R}| < r_c. \quad (\text{П.17})$$

Необходимо сшить оба разложения (П.13), (П.17) в области вне ионных остовов. Поэтому для импульсов $q \sim 1/r_c$, где r_c — ионный радиус, формула для $\Phi(\mathbf{q})$ (П.16) не выполняется. При выполнении прецизионных расчетов формфакторов псевдопотенциала

лов более целесообразно в качестве $\Phi(q)$ выбрать выражения для функции локального поля, полученные в теории взаимодействующего электронного газа [43].

Перепишем псевдопотенциал (П.1) в виде

$$W = V_{scr}(r) + W^0. \quad (\text{П.18})$$

Назовем W^0 — незранированным псевдопотенциалом кристалла. С учетом (П.18), (П.15) и явного выражения для $n_{scr}(q)$ расчет матричных элементов псевдопотенциала металла сводится к решению системы уравнений

$$\begin{aligned} \langle k+q | W | k \rangle - \frac{4\pi}{q^2} (1 + \Phi(q)) \sum_{k_1 \leq k_F} \frac{\langle k_1 + q | W | k_1 \rangle}{k_1^2 - |k_1 + q|^2} = \\ = \langle k + q | W^0 | k \rangle. \end{aligned} \quad (\text{П.19})$$

Выражение (П.19) представляет собой систему Nz уравнений, которую перепишем в обобщенной форме:

$$(\epsilon)(W) = (W^0). \quad (\text{П.20})$$

Здесь (ϵ) — матрица диэлектрической проницаемости, (W) и (W^0) — векторы-столбцы, $(W)^T$ — вектор-строка,

$$(W)^T = (\langle k_1 + q | W | k_1 \rangle, \langle k_2 + q | W | k_2 \rangle \dots \langle k_F + q | W | k_F \rangle).$$

Структура матрицы (ϵ) такова:

$$(\epsilon) = \begin{vmatrix} 1 + a(k_1, q); & a(k_2, q) \dots & a(k_F, q) \\ a(k_1, q) & 1 + a(k_2, q) \dots & a(k_F, q) \\ \dots & \dots & \dots \\ a(k_1, q) & a(k_2, q) \dots & 1 + a(k_F, q) \end{vmatrix}. \quad (\text{П.21})$$

$$a(k_i, q) = -\frac{4\pi}{q^2} \frac{1 + \Phi(q)}{k_i^2 - |k_i + q|^2}.$$

Решение уравнений (П.20)

$$(W) = (\epsilon)^{-1} W^0 \quad (\text{П.22})$$

требует знания матрицы $(\epsilon)^{-1}$, обратной (П.21). Обращение матрицы высокого ранга (П.21) представляет собой очень сложную вычислительную задачу, поскольку в (П.21) нет малого параметра.

Задача резко упрощается, если приближенно считать, что матричные элементы псевдопотенциала зависят только от импульса передачи q , т. е.

$$\langle k + q | W | k \rangle \approx W(q). \quad (\text{П.23})$$

Тогда, в левой части (П.19) $\langle k_1 + q | W | k_1 \rangle \approx W(q)$ можно вынести из-под знака суммы и представить (П.19) в виде [8, 14]

$$\langle k + q | W | k \rangle = \frac{\langle k + q | W^0 | k \rangle}{\epsilon^*(q)}, \quad (\text{П.24})$$

где

$$\epsilon^*(q) = \epsilon_H(q) + \Phi(q)(\epsilon_H(q) - 1) \quad (\text{П.25})$$

имеет смысл статической диэлектрической функции электронного газа с учетом обменно-корреляционных эффектов, а $\epsilon_H(q)$ — диэлектрической функции Хартри [8, 14],

$$\epsilon_H(q) = 1 + \frac{1}{2\pi k_F \eta^2} \left(1 + \frac{1 - \eta^2}{2\eta} \ln \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| \right), \quad \eta = \frac{q}{2k_F}. \quad (\text{П.26})$$

При исследовании поливалентных металлов, в особенности переходных, нельзя пользоваться приближением локального псевдопотенциала (П.23). Трудности, связанные с необходимостью решения (П.22), можно обойти, если вычислить согласованно потенциал кристалла [33, 45]. Это можно сделать, записав $n_{\text{scr}}(\mathbf{q})$ (см. (П.14)) в таком виде:

$$n_{\text{scr}}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle}{k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2} = \frac{q^2}{4\pi} (1 - \epsilon_H(\mathbf{q})) V(\mathbf{q}) + n_R(\mathbf{q}). \quad (\text{П.27})$$

Формула (П.27) получена следующим образом. В (П.1) выделили потенциал кристалла V , фурье-компоненты которого зависят только от импульса передачи \mathbf{q} . В результате суммирования

$$\frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k} \leq \mathbf{k}_F} \frac{V(\mathbf{q})}{k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2}$$

получили первый член правой части (П.27). Тогда, $n_R(\mathbf{q})$ — флуктуации электронной плотности, обусловленные нелокальной (операторной) частью псевдопотенциала металла. В этом члене учитывается тот факт, что результат рассеяния электронов проводимости на псевдопотенциале зависит не только от импульса передачи \mathbf{q} , но и векторов начальных состояний \mathbf{k} . Выражение для $n_R(\mathbf{q})$ определяется формулой типа левой части (П.27), в которой W нужно заменить на $W - V$.

С учетом (П.27), (П.15) фурье-компоненты потенциала кристалла переписываются таким образом:

$$V(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{q^2 \epsilon^*(\mathbf{q})} \{ n_{\text{nuc}} + n_{\text{core}}(\mathbf{q}) + n_{\text{ort}}(\mathbf{q}) + n_R(\mathbf{q}) (1 + \Phi(\mathbf{q})) \}. \quad (\text{П.28})$$

Здесь $n_{\text{nuc}} = -A/\Omega_0$ — плотность заряда ядра, A — атомный номер. В итоге,

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = V(\mathbf{q}) + \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W_{\text{nluc}} | \mathbf{k} \rangle, \quad (\text{П.29})$$

где символом W_{nluc} обозначена та часть псевдопотенциала металла (П.1), которая содержит проекционные операторы, а $V(\mathbf{q})$ задано формулой (П.28). При вычислении матричных элементов нелокальной части псевдопотенциала в качестве V нужно брать потенциал кристалла, вычисленный в нулевом порядке по W , т. е.

$$V^{(0)}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{q^2 \epsilon^*(\mathbf{q})} \{ n_{\text{nuc}} + n_{\text{core}}(\mathbf{q}) + n_{\text{ort}}(\mathbf{q}) \}. \quad (\text{П.30})$$

Тем самым получено замкнутое выражение для матричных элементов псевдопотенциала металла. Формализм диэлектрического экранирования позволил выполнить согласованный расчет $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle$ в аналитическом виде.

П Р И Л О Ж Е Н И Е 2 (К Г Л А В Е 2)

Псевдопотенциал переходных металлов

В этом приложении приведены подробные формулы, по которым заинтересованный читатель может воссоздать схему расчета формфакторов перенормированного псевдопотенциала переходного металла.

Сначала рассмотрим, как вычисляется диагональный матричный элемент псевдопотенциала (2.47): см. (2.40), (2.48)

$$\langle \mathbf{k} | \bar{W} | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} | \bar{\mathcal{W}} | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} | \mathcal{W} | \mathbf{k} \rangle + \langle \mathbf{k} | \mathcal{W}^H | \mathbf{k} \rangle, \quad (\text{П.31})$$

$$\langle \mathbf{k} | \mathcal{W} | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle + \langle \mathbf{k} | \mathcal{W}_R | \mathbf{k} \rangle + \langle \mathbf{k} | \mathcal{W}_\Delta | \mathbf{k} \rangle, \quad (\text{П.32a})$$

$$\langle \mathbf{k} | \mathcal{W}^g | \mathbf{k} \rangle = \sum_m \frac{\langle \mathbf{k} | \mathcal{Z}^+ \Delta | \bar{d}m_{\mathbf{k}} \rangle \langle \bar{d}m_{\mathbf{k}} | \Delta \mathcal{Z} | \mathbf{k} \rangle}{E_s^{(0)}(\mathbf{k}) - E_{dm}^{LCAO}(\mathbf{k})}, \quad (\text{П.32б})$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_R = & \sum_{l=1s}^{3\bar{d}m} \sum_{\mathbf{k}' \in BZ} \{ (\langle \mathbf{G}_l + \mathbf{k}' | H | \mathbf{G}_l + \mathbf{k}' \rangle - E_l^{cr}) | t_{\mathbf{k}'} \rangle \langle t_{\mathbf{k}'} | + \\ & + (H | \mathbf{G}_l + \mathbf{k}' \rangle \langle t_{\mathbf{k}'} | + \text{э. с.}) + \\ & + \sum_{l' \neq l}^{3\bar{d}m} \sum_{\mathbf{k}'' \in BZ} | t_{\mathbf{k}''} \rangle \langle \mathbf{G}_l + \mathbf{k}'' | V | \mathbf{G}_{l'} + \mathbf{k}' \rangle \langle t_{\mathbf{k}'} |, \end{aligned} \quad (\text{П.33а})$$

$$\mathcal{W}_\Delta = \sum_m \sum_{\mathbf{k}' \in BZ} (| \bar{d}m_{\mathbf{k}'} \rangle \langle \bar{d}m_{\mathbf{k}'} | \Delta + \text{э. с.}). \quad (\text{П.33б})$$

Смысл обозначений в (П.32), (П.33) — следующий: \mathcal{W}_R — «отталкивательный член» псевдопотенциала, возникший вследствие ортогональности волновых функций электронов проводимости к волновым функциям ионных остовов, \mathcal{W}_Δ (П.33б) появился из-за того, что атомные $| \bar{d}m_{\mathbf{R}} \rangle$ -орбитали (2.20а) не являются собственными функциями гамильтониана металла, иными словами, \mathcal{W}_Δ учитывает эффекты кристаллического поля; $E_s^{(0)}(\mathbf{k})$ в (П.32а) — собственное значение секулярной задачи (2.50), отвечающее s-зоне. Напомним, что $E_{dm}^{LCAO}(\mathbf{k})$, $m = 1, 2, \dots, 5$, — собственные значения субматрицы $(H_{dm\,dm'} - E\delta_{mm'})$ (см. (2.30), (2.31)), вычисленные в нулевом порядке по псевдопотенциалу (см. гл. 2, § 3).

Волновые векторы \mathbf{G}_l в (П.33а), которые ставятся в соответствие блоховским функциям $| t_{\mathbf{k}} \rangle$, должны выбираться согласно критерия больших волновых чисел (1.61), (1.62). Чтобы сделать результаты вычислений мало чувствительными к выбору $\{\mathbf{G}_l\}$, следует принять значение $\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle |_{\mathbf{k}=0}$ за нуль отсчета, т. е.

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle & \rightarrow \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle - \langle 0 | W | 0 \rangle, \\ \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle & \rightarrow \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle - \langle 0 | W | 0 \rangle. \end{aligned} \quad (\text{П.34})$$

Ключевыми величинами в (П.32), (П.33) являются $\langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle$, E_l^{cr} и δV_R , входящие в определение оператора Δ (см. (2.34), (2.35)). Диагональный матричный элемент потенциала кристалла V достаточно вычислить в нулевом порядке по псевдопотенциалу. Согласно (2.44), (2.53), (2.62) в нулевом порядке по W :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle = & \langle \bar{\mathbf{k}} | V_{\text{unif}} + \sum_{\mathbf{R}} [V_{\text{nuc1}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + \mathcal{V}_{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + \\ & + \mathcal{V}_d^{\text{loc}}(\mathbf{r} - \mathbf{R})] + V_{\text{ort}}(\mathbf{r}) + V_{xc} [n_{\text{tot}}^{(0)}(\mathbf{r})] | \mathbf{k} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{П.35})$$

Первые четыре члена дадут следующий результат:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} | V_{\text{unif}} + \sum_{\mathbf{R}} [V_{\text{nuc1}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + \mathcal{V}_{\text{core}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + \mathcal{V}_d^{\text{loc}}(\mathbf{r} - \mathbf{R})] | \mathbf{k} \rangle = \\ = -\frac{3}{10} \frac{z_s^*}{R_0} - \frac{2\pi}{3\Omega_0} \int n(\mathbf{r}, z_d^*) r^2 dr. \end{aligned} \quad (\text{П.36})$$

Первый член в (П.36) — среднее значение кулоновского потенциала системы: точечный положительный заряд z_s^* (2.60) и компенсирующее однородное распределение электронов проводимости в сфере радиуса $R_0 = (3\Omega_0/4\pi)^{1/3}$. Второе слагаемое в (П.36) — кулоновский потенциал электронейтрального комплекса, состоящего из эффективного положительного точечного заряда $A - z_s^*$ (A — заряд ядра) и распределения электронной плотности

$$n(\mathbf{r}, z_d^*) = n_{\text{core}}(\mathbf{r}) + \bar{n}(\mathbf{r}, z_d^*) = n_{\text{core}}(\mathbf{r}) + \sum_m z_{dm}^* \Psi_{3dm}^*(\mathbf{r}) \Psi_{3dm}(\mathbf{r}), \quad (\text{П.37})$$

где $\bar{n}(\mathbf{r}, z_d^*)$ — средняя (отнесенная к одному иону) плотность локализованных $3d$ -электронов. Средние числа заполнения локализованных атомных $3dm$ -орбиталей z_{dm}^* определяются формулой (2.60).

Потенциал $V_{\text{ort}}(\mathbf{r})$, обусловленный перераспределением плотности электронов проводимости вследствие ортогонализационных эффектов, дает такой вклад в $\langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle$ (см. (2.73)):

$$\langle \mathbf{k} | V_{\text{ort}} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega(R_a)} \left\{ \mathcal{V}_{\text{ort}}^{(i)}(\mathbf{r}) + \frac{3}{2} \frac{\delta z}{R_a} \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{r}{R_a} \right)^2 \right] \right\} d\mathbf{r}. \quad (\text{П.38})$$

Символ $\int_{\Omega(R_a)} \dots$ означает, что интегрирование ведется по сфере радиуса R_a , который выбирается из условия электронейтральности перераспределения $n_{\text{ort}}(\mathbf{r})$,

$$\int_{\Omega(R_a)} n_{\text{ort}}^{(i)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta z, \quad (\text{П.39})$$

$n_{\text{ort}}^{(i)}(\mathbf{r})$ — ортогонализационная дырка в распределении плотности делокализованных электронов в области ионного остова. Явное выражение для $n_{\text{ort}}^{(i)}(\mathbf{r})$ можно получить, если подставить последнее слагаемое (2.64) в (2.63). Заряд ортогонализационной дырки δz определяется формулой (2.72), $\mathcal{V}_{\text{ort}}^{(i)}(\mathbf{r})$ — кулоновский потенциал дырки

$$\mathcal{V}_{\text{ort}}^{(i)}(\mathbf{r}) = \int \frac{n_{\text{ort}}^{(i)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (\text{П.40})$$

Обратим внимание, что в переходных металлах $R_a > R_o$, R_o — радиус сферы Вигнера — Зейтца, что обусловлено медленным убыванием атомных d -орбиталей. Если предположить, что заряд дырки $n_{\text{ort}}(\mathbf{r})$ локализован на ядре ($n_{\text{ort}}(\mathbf{r}) = -\delta z \delta(\mathbf{r})$), то можно получить приближенную (завышенную) оценку вклада ортогонализационных эффектов в $\langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle$:

$$\langle \mathbf{k} | V_{\text{ort}} | \mathbf{k} \rangle = -\frac{3}{10} \frac{\delta z}{R_o}.$$

При вычислении вклада обменно-корреляционного потенциала в $\langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle$ следует для $V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]$ пользоваться формулой (2.74б). В итоге, в нулевом порядке по псевдопотенциалу имеем

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} | V_{xc} | \mathbf{k} \rangle = & V_{xc}(n_{\text{unif}}) + \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega(R_a)} \{ V_{xc}[n_{\text{unif}} + n(\mathbf{r}, z_d^*) + n_{\text{ort}}(\mathbf{r})] - \\ & - V_{xc}[n_{\text{unif}}] \} d\mathbf{r}; \quad n_{\text{unif}} = \frac{z^* + \delta z}{\Omega_0}. \end{aligned} \quad (\text{П.41})$$

Приступим к расчету $\langle \mathbf{k} | \mathcal{V}_R | \mathbf{k} \rangle$. Нужно уметь вычислить (см. (П.33а)) $\langle \mathbf{k} | \bar{d}m_{\mathbf{k}} \rangle$. В случае идеального кристалла, учитывая (2.22), (2.20) и

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{R}] = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'},$$

получаем

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} | \bar{d}m_{\mathbf{k}} \rangle = & \left[\mathfrak{B}_{dm}(\mathbf{k}) - \frac{1}{2} \sum_{m'} \beta^{mm'}(\mathbf{k}') \mathfrak{B}_{dm'}(\mathbf{k}) + \dots + \right] \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \\ = & \mathfrak{B}_{dm}(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (\text{П.42})$$

В (П.42) введено обозначение

$$\beta^{mm'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \beta_{0\mathbf{R}}^{mm'} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}), \quad (\text{П.43})$$

$\beta^{mm'}(\mathbf{k})$ можно интерпретировать как фурье-образ интеграла перекрывания орбиталей (2.20б). Суммирование в (П.43) распространяется на ограниченное (конечное) число координационных сфер $\mathbf{R} \neq 0$. Число сфер лимитируется точностью процедуры ортогонализации атомных d -орбиталей (2.20а). Более подробно об этом написано в гл. 2, § 2, $\mathfrak{B}_{am}(\mathbf{k})$ определяется формулой (1.73). С учетом (П. 33а), (П.42)

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} | \mathfrak{V}_R | \mathbf{k} \rangle = & \sum_{l=1s}^{3dm} \left\{ \left[\frac{1}{2} |G_l + \mathbf{k}|^2 + \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle - E_l^{cr} \right] \mathfrak{B}_l(\mathbf{k}) \mathfrak{B}_l^*(\mathbf{k}) + \right. \\ & \left. + [\langle \mathbf{k} | V | G_l + \mathbf{k} \rangle \mathfrak{B}_l^*(\mathbf{k}) + \text{э. с.}] \right\} + \\ & + \sum_{l \neq l'=1s}^{3dm} \langle G_l + \mathbf{k} | V | G_{l'} + \mathbf{k} \rangle \mathfrak{B}_{l'}^*(\mathbf{k}) \mathfrak{B}_l(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (\text{П.44})$$

При выводе (П.44) учтено, что поскольку самосогласованный потенциал кристалла $V(\mathbf{r})$, вычисленный в приближении Хартри — Фока — Слэтера, не является оператором, то

$$\langle \mathbf{k} + G_l | V | G_l + \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle.$$

Для расчета E_l^{cr} , $\langle \mathbf{k} | \mathfrak{V}_\Delta | \mathbf{k} \rangle$ и $\langle \mathbf{k} | \mathfrak{V}^g | \mathbf{k} \rangle$ нужно определить δV_R — разность между потенциалами кристалла и свободного иона (атома), находящегося в узле \mathbf{R} (см. (2.35), (2.34в)).

Если в качестве элементов базиса ПОПВ (2.17) принять Ψ_{nlm}^{HF} — решения задачи Хартри — Фока для свободного атома — (см. (2.18)), то в нулевом порядке по псевдопотенциалу для переходных $3d$ -металлов с учетом (2.44) имеем [33]

$$\begin{aligned} \delta V_R = & V_{\text{unif}} + V_{\text{ort}}(\mathbf{r}) + \delta V_d(\mathbf{r}) + V_g(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}} \left[\mathfrak{V}_i^{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}') - \frac{A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}'|} \right] + \\ & + V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})] - V_x[n_{\text{at}}(\mathbf{r})] - \mathfrak{V}_{4s}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{П.45а})$$

Здесь V_{unif} — потенциал, соответствующий однородному распределению электронов проводимости, $V_{\text{ort}}(\mathbf{r})$, $\delta V_d(\mathbf{r})$, $V_g(\mathbf{r})$ и $\mathfrak{V}_i^{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}')$ — кулоновские потенциалы, обусловленные, соответственно, плотностями — $n_{\text{ort}}(\mathbf{r})$, $\delta n_d^{\text{loc}}(\mathbf{r})$, $n_g(\mathbf{r})$ и $n_i^0(\mathbf{r} - \mathbf{R}')$ (см. (2.70) — (2.73)), $\mathfrak{V}_{4s}(\mathbf{r})$ — кулоновский потенциал $4s$ -электронов свободного атома, $n_{\text{at}}(\mathbf{r})$ — электронная плотность атома. Обратим внимание, что в (П.45а) от $V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]$ вычитается только обменный потенциал $V_x[n_{\text{at}}(\mathbf{r})]$, поскольку при вычислении Ψ_{nl}^{HF} , E_{nl}^{HF} корреляционные эффекты не учитываются.

Меньшая ошибка, связанная с вычислением последних трех слагаемых (П.45а), будет допущена, если воспользоваться в (2.18) решениями задачи Хартри — Фока для свободного иона переходного металла⁴⁹. Тогда (ср. с (П.45а))

$$\begin{aligned} \delta V_R = & V_{\text{unif}} + V_{\text{ort}}(\mathbf{r}) + \delta V_d(\mathbf{r}) + V_g(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}} \left[\mathfrak{V}_i^{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}') - \frac{A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}'|} \right] + \\ & + V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})] - V_x[n_i^0(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (\text{П.45б})$$

Для обменно-корреляционного потенциала $V_{xc}[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]$ в (П.45) справедливо разложение (2.75), причём

⁴⁹ Иона Me^{+2} , например Fe^{+2} , Co^{+2} ...

$$V_{xc}[n(\mathbf{r})] = V_x[n(\mathbf{r})] + V_c[n(\mathbf{r})].$$

Обменный потенциал V_x в приближении Слэтера имеет вид [7]

$$V_x[n(\mathbf{r})] = \alpha V_x^s[n(\mathbf{r})],$$

$$V_x^s[n(\mathbf{r})] = -3 \left(\frac{3}{8\pi} n(\mathbf{r}) \right)^{1/3}, \quad (\text{П.46})$$

где $V_x^s[n(\mathbf{r})]$ — так называемый обменный потенциал Слэтера, α — параметр теории. Потенциал $V_x[n(\mathbf{r})]$ еще называют X_α — обменным потенциалом. Значения параметра α , полученные из условия равенства полной энергии свободного атома, вычисленной методами X_α и Хартри — Фока, приведены в [11], табл. 1.1. Для переходных 3d-металлов $\alpha = 0,72 \div 0,70$ [92].

Имеется несколько интерполяционных формул для корреляционного потенциала $V_c[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})]$, удобных при выполнении численных расчетов (см. [11, 43]). Численные результаты, приведенные в данной монографии, получены с использованием для $V_c[n(\mathbf{r})]$ формулы Хедина — Лундквиста [93]

$$V_c[n_{\text{tot}}(\mathbf{r})] = \mu_0 \ln \left[1 + r_0 \left(\frac{4\pi}{3} n(\mathbf{r}) \right)^{1/3} \right],$$

$$\mu_0 = -0,0225, \quad r_0 = 21. \quad (\text{П.47})$$

Представляет самостоятельный интерес исследование чувствительности расчетов формфакторов псевдопотенциала к выбору коэффициента α в V_x (П.46) и функционала V_c .

Целесообразно выделить в δV_R часть, не зависящую от структуры системы [64]

$$\delta V_R = \delta V_R(\Omega) + \delta V_R(\text{str}). \quad (\text{П.48})$$

В [64] показано, что в металлах, ионные остовы которых содержат полностью заполненные d -оболочки, (медь, цинк...)

$$\delta V_R(\Omega) \gg \delta V_R(\text{str}).$$

Согласно (П.45а), (2.70) — (2.73) и (2.75) имеем

$$\begin{aligned} \delta V_R(\Omega) = & \mathcal{V}_{\text{unif}}^{(i)}(\mathbf{r}) + \mathcal{V}_{\text{ort}}^{(i)}(\mathbf{r}) + \delta \mathcal{V}_d^{(i)}(\mathbf{r}) + \mathcal{V}_g^{(i)}(\mathbf{r}) + V_{xc}[n_i^{(0)}(\mathbf{r})] + \\ & + \left. \frac{dV_{xc}}{dn} \right|_{n=n_i^0} \times [n_{\text{unif}}^{(i)} + n_{\text{ort}}^{(i)}(\mathbf{r}) + \delta n_d^{(i)}(\mathbf{r}) + n_g^{(i)}(\mathbf{r})] - V_x[n_{\text{at}}(\mathbf{r})] - \\ & - \mathcal{V}_{4s}(\mathbf{r}), \\ \delta V_R(\text{str}) = & \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \left[\mathcal{V}_{\text{neutr}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) + \mathcal{V}_{\text{ort}}^{(i)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) + \frac{\delta z}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|} + \mathcal{V}_g^{(i)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \right] + \\ & + \left. \frac{dV_{xc}}{dn} \right|_{n=n_i^0} \times \sum_{\mathbf{R} \neq 0} [n(\mathbf{r}-\mathbf{R}, z_d^*) + n_g^{(i)}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) + n_{\text{ort}}^{(i)}(\mathbf{r}-\mathbf{R})]. \quad (\text{П.49б}) \end{aligned}$$

Символом $\mathcal{V}_{\text{neutr}}$ обозначен кулоновский потенциал электронейтральной системы, находящейся в узле \mathbf{R} и состоящей из точечного заряда $A - z_s^*$ и распределения электронной плотности $n(\mathbf{r}, z_d^*)$ (П.37). Потенциал $\mathcal{V}_{\text{ort}}^{(i)}(\mathbf{r})$ задан формулой (П.40). Аналогично вычисляются потенциалы $\delta \mathcal{V}_d^{(i)}(\mathbf{r})$, $\mathcal{V}_g^{(i)}(\mathbf{r})$: в (П.40) вместо $n_{\text{ort}}(\mathbf{r})$ нужно подставить соответствующие плотности $\delta n_d^{\text{loc}}(\mathbf{r})$, $n_g^{(i)}(\mathbf{r})$. Наконец,

$$\mathcal{V}_{\text{unif}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{3}{2} \frac{z_s^* + \delta z}{R_0} \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right], & r < R_0, \\ \frac{z_s + \delta z}{r}, & r \geq R_0, \end{cases} \quad (\text{П.50})$$

$$\mathcal{V}_{4s}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{r} \int_0^r n_{4s}(r_1) r_1^2 dr_1 + 4\pi \int_r^\infty n_{4s}(r') r' dr',$$

$$n_{4s}(r) = \frac{1}{4\pi} z_{4s}^0 \mathcal{P}_{4s}^2(r),$$

где z_{4s}^0 — число $4s$ электронов в свободном атоме ($z_{4s}^0 = 2$ для Fe, Co, Ni), $\mathcal{P}_{4s}(r)$ — радиальная часть волновой функции $\Psi_{4s}^{HF}(r)$. Сравнивая формулы (П.45а), (П.45б), нетрудно установить, какие нужно внести изменения в (П.49а), если использовать в численных расчетах Ψ_{nlm}^{HF} свободного иона, а не атома. Представляем это читателю сделать самому.

Фигурирующие в (П.44)

$$E_i^c = E_i^{HF} + \int \Psi_i^*(r) \delta V_R(r) \Psi_i(r) dr, \quad i = 1s, \dots, 3d, \quad (\text{П.51})$$

$\delta V_R(r)$ задано выражениями (П.49).

Рассмотрим $\langle \mathbf{k} | \mathcal{V}_\Delta | \mathbf{k} \rangle$. Учитывая (П.33б), (П.42), получаем

$$\langle \mathbf{k} | \mathcal{V}_\Delta | \mathbf{k} \rangle = \sum_m [\langle \mathbf{k} | \tilde{d}m_k \rangle \langle \tilde{d}m_k | \Delta | \mathbf{k} \rangle + \text{э. с.}]. \quad (\text{П.52})$$

Распишем более детально первое слагаемое (П.52). Согласно (2.22), (2.20а) и (2.34в) имеем

$$\begin{aligned} \langle \tilde{d}m_k | \Delta | \mathbf{k} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \left[\int \Psi_{3dm}^*(r) \delta V(r) e^{i\mathbf{k}r} dr - \right. \\ &- \frac{1}{2} \sum_{R' \neq 0} \sum_{m'} \beta_{0R'}^{m'm} \Psi_{3dm}^*(r - R') \delta V(r) e^{i\mathbf{k}r} dr \left. \right] - \\ &- \langle \tilde{d}m_k | \mathbf{k} \rangle \left[\int \Psi_{3dm}^*(r) \delta V_R(r) \Psi_{3dm}(r) dr - \sum_{R'' \neq 0} \beta_{0R''}^{m'm} \int \Psi_{3dm}^*(r - R'') \delta V(r) \Psi_{3dm}(r) dr \right]. \end{aligned} \quad (\text{П.53})$$

Множители $\langle \mathbf{k} | \tilde{d}m_k \rangle$ вычисляются по формуле (П.42). Расчет выражений (П.53), (П.43) существенно упрощается, если иметь явные аналитические выражения для интегралов перекрытия $\beta_{0R}^{m'm}$. Зададим атомные орбитали $\Psi_{3dm}^{HF}(r)$ в виде разложения по функциям гауссова типа

$$\Psi_{nlm}(r) = \sum_{i=1}^5 N_{lm}(\alpha_i) C_{lm} r^i e^{-\alpha_i r^2} Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

$$N_{lm}(\alpha_i) = 2^{i+2} [(2l+1)!]^{-1/2} (2\pi)^{-1/4} \alpha_i^{(2l+3)/4} \quad (\text{П.54})$$

есть постоянные нормировки. Константы C_{lm} , α_i подбираются таким образом, чтобы волновые функции (П.54) воспроизводили полную энергию свободного атома с той же точностью, что и аналитические функции $\Psi_{nlm}^{HF}(r)$ из [32]⁵⁰. Используя методику работы [78] и выражения для Ψ_{nlm} в виде (П.54), нетрудно получить аналитические формулы для интегралов перекрытия $\beta_{RR'}^{m'm}$.

⁵⁰ Константы C_{lm} , α_i для переходных $3d$ -металлов приведены в [216].

Например, $\beta_{RR'}^{mm'}$, $m = m' = 0$, имеет вид [94]

$$\beta_{RR'}^{00} = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 \frac{5}{16\pi} C_{20i} C_{20j} N_{20}(\alpha_i) N_{20}(\alpha_j) J_{ij}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \langle 3d_R | 3d_{R'} \rangle,$$

где $J_{ij}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ — матричные элементы матрицы размерности 5×5 определяются такой формулой [94]:

$$J_{ij}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \left(\frac{\pi}{\alpha_{iR} + \alpha_{jR'}} \right)^{3/2} \exp \left[- \frac{\alpha_{iR} \alpha_{jR'}}{\alpha_{iR} + \alpha_{jR'}} (\mathbf{R} - \mathbf{R}')^2 \right].$$

В рамках второго порядка теории возмущений по псевдопотенциалу для диагональных матричных элементов потенциала гибридизации можно пользоваться упрощенным выражением (ср. с (П.326)):

$$\langle \mathbf{k} | \mathcal{W}^g | \mathbf{k} \rangle = \sum_m \frac{\langle \mathbf{k} | \Delta | \bar{d}m_{\mathbf{k}} \rangle \langle \bar{d}m_{\mathbf{k}} | \Delta | \mathbf{k} \rangle}{E_s^{(0)}(\mathbf{k}) - E_{dm}^{LCAO}(\mathbf{k})}. \quad (\text{П.55})$$

Замена в (П.326) операторов \mathcal{L} (2.23) и \mathcal{L}^+ единичными приведет при вычислении (П.55) к несколько завышенному вкладу в перенормированный псевдопотенциал переходного металла эфффектов гибридизации (см. гл. 2, § 3). При этом допускается ошибка порядка $W^{3/2}$ [33]. Правомочность замены точного выражения (П.326) на (П.55) требует, возможно, более тонкого численного анализа для резонансных состояний, определяемых условием (см. гл. 2, § 3)

$$\frac{k^2}{2} + \langle \mathbf{k} | \bar{W} | \mathbf{k} \rangle \approx E_{dm}^{LCAO}(\mathbf{k}).$$

До настоящего времени такой анализ не проводился.

Мы полностью определили диагональный матричный элемент псевдопотенциала. Чтобы достичь самосогласования (выполнить самосогласованный расчет $\langle \mathbf{k} | \bar{W} | \mathbf{k} \rangle$), нужно следующее.

1. Используя полную электронную плотность нулевого приближения $n_{i0}^{(0)}(\mathbf{r})$ (2.45), найти собственные значения субматрицы $(H_{dm dm'} - E \delta_{mm'}) - E_{dm}^{LCAO}(\mathbf{k})$ (см. (2.31), (2.37)).

2. Решить секулярную задачу (2.50), т. е. вычислить собственные значения $E_s^{(0)}$... и собственные векторы $a_{ik}^{(s)}$, $a_{ik}^{(d)}$, $t = 1s, dm_1$...

3. Решив систему уравнений (2.60), определить значения z_s^* , z_{dm}^* первой итерации.

4. Вычислить $n_g(\mathbf{r})$, $\delta n_d^{loc}(\mathbf{r})$, $n_{ort}(\mathbf{r})$.

После выполнения программы пп. 1—4 подставим z_s^* , z_{dm}^* , $n_g(\mathbf{r})$... в формулы, определяющие $\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle$. С полученным значением $\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle^{(1)}$ (символ $\langle \dots \rangle^{(n)}$ — означает номер итерации) снова реализуем пп. 2—4. Найдем $z_s^{(2)}$, $z_{dm}^{(2)}$... $\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle^{(2)}$ и т. д. Самосогласование считается достигнутым, если найденные после i -й итерации числа $z_s^{(i+1)}$, $z_{dm}^{(i+1)}$ отличаются от значений $z_s^{(i)}$, $z_{dm}^{(i)}$ предыдущей итерации меньше чем на некоторое заданное малое число δ , т. е.

$$|z_s^{(i+1)} - z_s^{(i)}| < \delta, \quad |z_{dm}^{(i+1)} - z_{dm}^{(i)}| < \delta.$$

Теперь можно приступать к вычислению недиагональных матричных элементов перенормированного псевдопотенциала \bar{W} . Как уже отмечалось в гл. 2, § 4, в рамках второго порядка теории возмущений по \bar{W} самосогласованный расчет потенциала кристалла выполняется в аналитическом виде. Тогда, с учетом (2.47), (2.40), (2.78) и (П.31) — (П.33) $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \bar{W} | \mathbf{k} \rangle$ представляются в такой форме

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \bar{W} | \mathbf{k} \rangle = V(\mathbf{q}) + \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W_R + W_{\Delta} + W^g | \mathbf{k} \rangle, \quad (\text{П.56})$$

где $V(\mathbf{q})$ задано выражениями (2.78), (2.79). Как вычислять W_R , W_{Δ} , W^g подробно описано выше. Расчет $V(\mathbf{q})$ по формулам (2.78), (2.79) не содержит моментов, требующих дополнительных пояснений. Технические детали вычислений описаны в [33, 94].

ПРИЛОЖЕНИЕ 3 (К ГЛАВАМ 4, 5)

Явные аналитические выражения для коэффициентов, фигурирующих в задаче расчета статистической суммы бинарного сплава замещения

Параметры V_0 , $V_1(\mathbf{R})$, $V_2(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$, входящие в выражение (4.24) в случае сплава, элементарная ячейка которого содержит n атомов, имеют вид [180]

$$V_0 = \left(\frac{3}{10} k_F^2 + E_{xc} \right) \bar{z} + \bar{\mathcal{W}}^{nc} \bar{z} - \bar{z}^2 \left(-\sqrt{\frac{\eta}{\pi}} + \frac{\pi}{2\eta\Omega_0} \right) + \\ + \frac{1}{8} \left\{ \frac{4\pi(z_1^* + z_2^*)^2}{\Omega_0} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} |S(\mathbf{G})|^2 \frac{\exp[-G^2/4\eta]}{G^2} - \right. \\ \left. - \Omega_0 \sum_{\mathbf{G} \neq 0} |S(\mathbf{G})|^2 \frac{\Pi(\mathbf{G})}{\epsilon^*(\mathbf{G})} \left[\mathcal{W}_1(\mathbf{G}) + \mathcal{W}_2(\mathbf{G}) \right]^2 \right\}, \quad (\text{П.57})$$

$$\bar{z} = z_1^* c_1 + z_2^* c_2, \quad \bar{\mathcal{W}}^{nc} = \mathcal{W}_1^{nc} c_1 + \mathcal{W}_2^{nc} c_2, \quad c_i = \frac{N_i}{N}, \quad (\text{П.58})$$

$$V_1(\mathbf{R}, m) = \frac{1}{4} \left\{ \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{S^*(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}} \sum_{m'=1}^n \frac{1}{n} e^{i\mathbf{G}(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_{m'})} + \text{к. с.}}{2} \times \right. \\ \left. \times \left[\frac{4\pi}{\Omega_0} (z_1^{*2} - z_2^{*2}) \frac{e^{-G^2/4\eta}}{G^2} - \Omega_0 \frac{\Pi(\mathbf{G})}{\epsilon^*(\mathbf{G})} (\mathcal{W}_1^2(\mathbf{G}) - \mathcal{W}_2^2(\mathbf{G})) \right] \right\}, \quad (\text{П.59})$$

$$V_2(\mathbf{k}, m, m') = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\Omega_0}{8\pi} \sum_{\mathbf{G}} (\mathbf{G} + \mathbf{k})^2 \left[\mathcal{W}_1(\mathbf{k} + \mathbf{G}) - \mathcal{W}_2(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \right]^2 \frac{1 - \epsilon^*(\mathbf{k} + \mathbf{G})}{\epsilon^*(\mathbf{k} + \mathbf{G})} + \right. \\ \left. + \sum_{\mathbf{G}} \frac{2\pi}{\Omega_0} \frac{(z_1^* - z_2^*)^2}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2} \exp \left[-\frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{4\eta} \right] \right\} \exp [i\mathbf{G}(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_{m'})]. \quad (\text{П.60})$$

Обозначения в (П.57) — (П.59) следующие. Импульс Ферми k_F определяется формулой (4.13), в которой z^* нужно заменить на \bar{z} (П.58). $E_{xc}(r_s)$ — обменно-корреляционная энергия взаимодействующего электронного газа. Ее выражение (см. (3.18), (3.19)) необходимо согласовать с видом функции локального поля в поляризованном операторе $\Pi(q)$ и в статической диэлектрической функции $\epsilon^*(q)$ (см. (4.12а) и (4.10)). Согласование достигается с помощью точного соотношения между $\Pi(0)$ и сжимаемостью электронного газа κ_e [118]

$$\Pi(q)|_{q \rightarrow 0} = \left(\frac{\bar{z}}{\Omega_0} \right)^2 \kappa_e, \quad \kappa_e = -\Omega_0^{-1} \left(\frac{\partial^2 E_e}{\partial \Omega_0^2} \right)^{-1},$$

где

$$E_e(r_s) = \frac{1,105}{r_s^2} + E_{xc}(r_s) = \frac{3}{10} k_F^2 + E_{xc}(r_s). \quad (\text{П.61})$$

Напомним, что Ω_0 — равновесный атомный объем сплава $\Omega_0 = \Omega/N$, $r_s = (3\Omega_0/4\pi z^*)^{1/3}$. Эффективные валентности ионов компонентов сплава z_i^* вычисляются по формуле

(П.11), $\mathcal{W}_i(\mathbf{G})$ — формфакторы затравочного псевдопотенциала иона i -го компонента (см. (1.152)), вычисленные в квазилокальной аппроксимации сферы Ферми [9, 14]:

$$\langle \mathbf{k} | \mathcal{W} | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle = \langle \mathbf{k}_F | \mathcal{W} | \mathbf{k}_F + \mathbf{q} \rangle. \quad (\text{П.62})$$

Угол между векторами \mathbf{k}_F и $\mathbf{k}_F + \mathbf{q}$ в (П.62) определяется по формуле (2.91)

$$\mathcal{W}_i^{nc} = \lim_{q \rightarrow 0} \left(\mathcal{W}_i(q) - \frac{4\pi z_i^*}{\Omega_0 q^2} \right)$$

есть некулоновская часть формфактора, \mathbf{G} — векторы обратной решетки, $S(\mathbf{G}) = n \sum_{\mathbf{R}} \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{R})/N$ — структурный фактор решетки с базисом, \mathbf{r}_m — координаты атомов в элементарной ячейке. Символ к.с. в (П.59) означает комплексное сопряжение, η — параметр преобразования Эвальда, используемого при расчете электростатической энергии сплава. Более подробно о применении метода Эвальда в теории металлов можно прочитать в [8, 217], а в сплавах — в [149], $V_2(\mathbf{k}, m, m')$ (П.60) — фурье-образ потенциала упорядочения.

При выводе формул для V_0, V_1, V_2 сделаны следующие приближения.

1. Вместо термодинамического потенциала взаимодействующего электронного газа в однородном положительном фоне F_e в V_0 (П.57) подставлена средняя энергия E_e (П.61), т. е. свободная энергия при $T=0$. Как следует из результатов [43], температурные поправки к E_e для тех температур, при которых твердые сплавы простых металлов существуют ($T \ll T_e$) — малы.

2. После выполнения операции $\text{Sp}_{|\mu|}$ в (4.18) мы перешли в термодинамическом потенциале взаимодействующего электронного газа от переменных большого канонического ансамбля β, μ_e, Ω к переменным β, N_e, Ω с помощью преобразования Лежандра

$$F_e(\beta, N_e, \Omega) = F_e(\beta, \mu_e, \Omega) + \mu_e N_e. \quad (\text{П.63})$$

На первый взгляд это выглядит довольно сильным упрощением. Действительно, химический потенциал электронов проводимости μ_e определяется уравнением

$$N_e = - \frac{\partial F(\beta, \mu_e, \mu_1, \mu_2, \Omega)}{\partial \mu_e}, \quad (\text{П.64})$$

где $F(\beta, \mu_e, \mu_i)$ — термодинамический потенциал сплава. Рассматривая (П.63), пренебрегаем перенормировкой μ_e за счет электрон-ионного взаимодействия. Основанием для такого приближения служат результаты работы [113].

В [113] строго доказано, что при выполнении преобразования Лежандра (П.63) в качестве μ_e в правой части (П.63) следует подставлять химический потенциал идеального электронного газа $\mu_e^0 = k_F^2/2$. Перенормировка μ_e за счет межэлектронных взаимодействий «выпадает» из-за полной компенсации аномальных диаграмм стандартной термодинамической теории возмущений [113]. Поэтому в (4.7), (4.6), (4.216) и т. д. вместо μ_e мы подставляли μ_e^0 .

Число электронов проводимости N_e находилось из условия электронейтральности системы

$$N_e = N_1 z_1 + N_2 z_2.$$

3. При вычислении прямого ион-ионного взаимодействия ионы полагались точечными зарядами валентности z_i^* (см. (П.11)). Даже в случае сплавов простых металлов (см. гл. 2, § 2) это приближение может быть слишком грубым при рассмотрении тех свойств, которые определяются как высшие производные свободной энергии по объему (модули упругости и т. д.).

4. Вклад электронов проводимости в косвенные межионные взаимодействия (см. (4.216)) вычислялся в квазилокальной аппроксимации сферы Ферми (П.62), (2.91).

ПРИЛОЖЕНИЕ 4 (К ГЛАВЕ 6)

Динамическая матрица неупорядоченного бинарного сплава

Фурье-компоненты изменения потенциальной энергии сплава за счет смещений ионов из положений равновесия $U(\mathbf{k})$ выражаются через функции $f^{(i)}$, $i=0, 1, 2$ (см. (6.8)), явный вид которых следующий [190, 191]:

$$f^{(0)}(\mathbf{k}) = \sum_{i,j=1}^2 \left\{ \sum_{\mathbf{G}} [(\mathbf{G} + \mathbf{k})^2 V_{ij}(\mathbf{G} + \mathbf{k}) + (\mathbf{G} - \mathbf{k})^2 V_{ij}(\mathbf{G} - \mathbf{k}) - 2\mathbf{G}^2 V_{ij}(\mathbf{G})] \right\}, \quad (\text{П.65})$$

$$f^{(1)}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{G}} [(\mathbf{G} + \mathbf{k})^2 \Delta V(\mathbf{G} + \mathbf{k}) + (\mathbf{G} - \mathbf{k})^2 \Delta V(\mathbf{G} - \mathbf{k}) - \mathbf{G}^2 \Delta V(\mathbf{G})], \quad (\text{П.66})$$

$$f^{(1)}(\mathbf{k} + \mathbf{k}') = \sum_{\mathbf{G}} (\mathbf{G} + \mathbf{k} + \mathbf{k}')^2 \Delta V(\mathbf{G} + \mathbf{k} + \mathbf{k}'), \quad \Delta V(\mathbf{q}) = V_{11}(\mathbf{q}) - V_{22}(\mathbf{q}),$$

$$f^{(2)}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{G}} (\mathbf{G} + \mathbf{k})^2 [V_{11}(\mathbf{G} + \mathbf{k}) + V_{22}(\mathbf{G} + \mathbf{k}) - 2V_{12}(\mathbf{G} + \mathbf{k})], \quad (\text{П.67})$$

\mathbf{G} — вектора обратной решетки $V_{ij}(\mathbf{q})$ — фурье-компоненты эффективных парных потенциалов межионных взаимодействий (см. (П.60)),

$$V_{ij}(\mathbf{q}) = \frac{\Omega_0}{8\pi} q^2 \mathcal{W}_i(\mathbf{q}) \mathcal{W}_j(\mathbf{q}) \frac{1 - \varepsilon^*(\mathbf{q})}{\varepsilon^*(\mathbf{q})} + \frac{2\pi}{\Omega_0} \frac{z_i^* z_j^*}{q^2} \exp \left[-\frac{q^2}{4\eta} \right], \quad i, j = 1, 2. \quad (\text{П.68})$$

Формула (П.68) записана в квазилокальной аппроксимации сферы Ферми (см. (П.62)). Обозначения те же, что и в формуле (П.60).

Теорию можно «усилить» двойным способом:

1. При вычислении первого слагаемого $V_{ij}(\mathbf{q})$ (П.68) не пользоваться приближением сферы Ферми (П.62), а вычислять характеристическую функцию $F(\mathbf{q})$ (3.58) (см., также (3.62)) «в лоб».

2. При рассмотрении прямого ион-ионного взаимодействия (второе слагаемое (П.68)), выходим за рамки приближения точечных ионов (см. гл. 3, § 2).

Декартовые компоненты $f_{\alpha\beta}^{(i)}(\mathbf{k})$ функций (П.65) — (П.67), фигурирующие в (6.12), (6.14), определяются по правилам, которые иллюстрирует выражение для $f_{\alpha\beta}^{(0)}$ (ср. (П.65) и (П.69))

$$f_{\alpha\beta}^{(0)} = \sum_{i,j=1}^2 \left\{ \sum_{\mathbf{G}} [(\mathbf{G}_\alpha + \mathbf{k}_\alpha)(\mathbf{G}_\beta + \mathbf{k}_\beta) V_{ij}(\mathbf{G} + \mathbf{k}) + (\mathbf{G}_\alpha - \mathbf{k}_\alpha)(\mathbf{G}_\beta - \mathbf{k}_\beta) V_{ij}(\mathbf{G} - \mathbf{k}) - 2\mathbf{G}_\alpha \mathbf{G}_\beta V_{ij}(\mathbf{G})] \right\}, \quad \alpha, \beta = x, y, z, \quad (\text{П.69})$$

$\mathbf{G}_\alpha, \mathbf{k}_\alpha$ — декартовы компоненты, соответственно, векторов обратной решетки и волнового вектора \mathbf{k} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дописана последняя глава. Авторы с чувством волнения отдают свой труд на суд читателя.

Каждая монография — зеркало научных воззрений, которых придерживается ее автор. Не является исключением и данная книга.

Современное состояние физики конденсированных сред позволяет приступить к исследованию реальных систем на микроскопическом уровне. Авторы хотели показать перспективность подхода к этой проблеме, получившего название расчет из первых принципов, когда, используя в качестве исходных данных решения задачи Хартри — Фока для свободных атомов (ионов), составляющих систему, можно попытаться с помощью методов квантовой механики и статистической физики описать свойства этой системы. Такая задача может быть решена лишь приближенно. Тем не менее ее решение очень важно. Оно позволяет вычислить, не прибегая к феноменологии, практически все параметры, фигурирующие в разных модельных задачах, предсказать их поведение при изменении внешних условий, а тем самым установить границы применимости той или иной модели (см. гл. 1—3). Кроме того, полученные результаты могут быть использованы в качестве системы отсчета при рассмотрении более сложных задач, сходимость решения которых зависит от того, сколь удачно выбрана базисная система (см. гл. 6, 7).

При изложении той или иной проблемы очень важна искренность, стремление не затушевывать трудности, присущие методу, с помощью которого эта проблема решается. Этим кредо авторы старались руководствоваться на протяжении всей книги. Поэтому при анализе методов полностью ортогонализированных плоских волн и коллективных переменных обращено внимание как на положительные моменты, так и на имеющиеся в этих подходах затруднения. По ходу изложения материала авторы пытались очертить тот круг вопросов и нерешенных пока что задач, которые, по их мнению, представляют интерес.

О том, насколько авторам удалось воплотить свой замысел, судить читателю.

У авторов, к сожалению, нет возможности перечислить всех ученых, общение с которыми во время конференций, семинаров, школ, зарубежных командировок и т. д. способствовало выработке взглядов на проблему квантово-статистического описания неупорядоченных систем, нашедших свое отражение в монографии. Всем им авторы искренне признательны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лифшиц И. М., Градескул С. А., Пастур Л. А. Введение в теорию неупорядоченных систем.— М.: Наука, 1982.—358 с.
2. Займан Дж. Модели беспорядка.— М.: Мир, 1982.—591 с.
3. Бонч-Бруевич В. Л., Звягин И. П., Кайпер Р. и др. Электронная теория неупорядоченных полупроводников.— М.: Наука, 1981.—384 с.
4. Эренрейх Г., Шварц Л. Электронная структура сплавов.— М.: Мир, 1979.—200 с.
5. Elliott R. J., Krumhansl J. A., Leath P. L. The theory and properties of randomly disordered crystals and related physical systems // *Rev. Mod. Phys.*—1974—46, N 3.— P. 465—543.
6. Юм-Розери В., Рейнор Г. В. Структура металлов и сплавов.— М.: Metallurgizdat, 1959.—391 с.
7. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел.— М.: 1978.—685 с.
8. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов.— М.: Мир, 1968.—366 с.
9. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала.— М.: Мир, 1973.—557 с.
10. Займан Дж. Вычисление блоховских функций.— М.: Мир, 1973.—158 с.
11. Немошкаленко В. В., Антонов В. Н. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов.— Киев: Наук. думка, 1985.—407 с.
12. Вепрев А. Г., Шилкова Н. А., Широковский В. П. Потенциалы и волновые функции электронов в литии и натрии // *ФММ.*—1977.—45, № 2.— С. 231—239.
13. Abarenkov I. V. On the orthogonalized plane wave method // *Phys. Stat. Sol. (b).*—1972.—50, N 2.— P. 465—470.
14. Харрисон У. Теория твердого тела.— М.: Мир, 1972.—616 с.
15. Dyakin V. V., Reser B. I., Shirokovskii V. P. On the asymptotic linear dependence of orthogonalized plane waves // *Phys. Stat. Sol. (b).*—1972.—50, N 2.— P. 459—463.
16. Reser B. I., Dyakin V. V. Instability of the OPW method in relation to the error in core eigenvalues // *Ibid.*—1978.—87, N 1.— P. 41—48.
17. Girardeau M. D. Completely orthogonalized plane waves // *J. Math. Phys.*—1971.—12, N 1.— P. 165—168.
18. Chatterjee S., Sinha P. Orthogonalized augmented plane wave method for the solution of the energy band problem in solids // *Phys. Stat. Sol. (b).*—1977.—81, N 2.— P. 493—502.
19. Ваврух М. В., Соловьян В. Б. Построение одночастичного базиса на основе N функций локализованных состояний.— Киев, 1985.—21 с.—(Препр. // АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-85-55Р).
20. Соловьян В. Б. Базис одночастичных волновых функций с локализованными состояниями. Случай кристаллического распределения центров локализации // *Докл. АН УССР. А.*—1987.—№ 4.— С. 68—71.
21. Гурский Б. А., Гурский З. А. О новом классе псевдопотенциалов, построенном на базисе полностью ортогонализированных плоских волн // *Укр. физ. журн.*—1976.—21, № 10.— С. 1609—1614.
22. Herman F., Skillman S. Atomic structure calculations.— New York: Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1963.—357 p.

23. Гурский З. А., Сыротюк С. В. О классификации металлов в рамках теории псевдопотенциалов // ФММ.—1981.—51, № 4.— С. 710—716.
24. Гурский Б. А., Гурский З. А. О новом формализме полностью ортогонализированных плоских волн в теории псевдопотенциалов // Укр. физ. журн.—1976.—21, № 10.— С. 1603—1608.
25. Гурский Б. А., Гурский З. А. Зонная структура непереходных металлов в методе полностью ортогонализированных плоских волн // ФММ.—1979.—47, № 2.— С. 247—252.
26. Kato T. Perturbation theory for linear operators.— Berlin, Heidelberg, New — York: Springer-Verlag, 1966.—872 p.
27. Ахиезер Н. И., Глазман И. М. Теория линейных операторов в гильбертовом пространстве.— М.: Наука, 1966.—543 с.
28. Waeber W. B., Shively J. E. d-States from plane waves. 1. The transformed plane-wave method // Physica.—1973.—65, N 2.— P. 213—239.
29. Waeber W. B., Shively J. E. d-States from plane waves. 2. The multicomponent theory of hybridized energy bands // Physica.—1973.—65, N 2.— P. 240—265.
30. Ганн В. В., Походящий В. И. К вопросу о построении псевдопотенциалов на базе полностью ортогонализированных плоских волн // Укр. физ. журн.—1988.—33, № 9.— С. 1407—1412.
31. Гурский Б. А., Гурский З. А. Модельные псевдопотенциалы в методе полностью ортогонализированных плоских волн // Укр. физ. журн.—1978.—23, № 1.— С. 19—24.
32. Clementi E., Roetti C. Roothaan — Hartree — Fock atomic wave functions // Atom. data and nucl. data tabl.—1974.—14.— P. 177—478.
33. Гурский З. А. Метод псевдопотенциалов в теории металлов и сплавов: Автореф. дис. ... доктора физ.-мат. наук.— Москва, МГУ.—1985.—291 с.
34. Ястребов Л. И., Кацнельсон А. А. Основы одноэлектронной теории твердого тела.— М.: Наука, 1981.—320 с.
35. Гурский З. А., Скоробогатко И. В. Непрерывные операторные дроби в квантовой теории возмущений.— Киев, 1986.—20 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-86-103Р).
36. Вычислительные методы в теории твердого тела.— М.: Мир, 1975.—400 с.
37. Гурский З. А. Зонная структура переходных 3d металлов в методе полностью ортогонализированных плоских волн. Спин-ограниченный случай.— Киев, 1983.—20 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-83-154Р).
- 37а. Гурский З. А. Расчет зонного спектра переходных металлов методом полностью ортогонализированных плоских волн // Укр. физ. журн.—1984.—29, № 12.— С. 1825—1830.
38. Pindor M. Operator continued fractions and bound states // Nuovo Cimento.—1984.—B84, N 2.— P. 105—120.
39. Влияние изменений фононного и электронного спектров при аморфизации на T_k сплава $Zr_{70}V_{30}$ / Г. Х. Панова, Б. И. Савельев, М. Н. Хлопкин и др. // ЖЭТФ.—1983.—85, № 10.— С. 1308—1318.
40. Гурский З. А. Псевдопотенциал неупорядоченных металлов // ФТТ.—1985.—27, № 3.— С. 614—620.
41. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Phys. Rev.—1964.—136, N 3B.— P. 864—871.
42. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Phys. Rev. A.—1965.—140, N 4.— P. 1133—1138.
43. Ваврух М. В. Теория многочастичных электронных корреляций в металлах: Автореф. дис. ... доктора физ.-мат. наук.— Киев, Ин-т теорет. физики.—1986.—415 с.
44. Гурский Б. А., Гурский З. А. Метод полностью ортогонализированных плоских волн и концепция ортогонализационной дырки в теории псевдопотенциалов // Укр. физ. журн.—1977.—22, № 4.— С. 796—799.
45. Moriarty I. A. Density-functional formulation of the generalized pseudopotential theory // Phys. Rev. B.—1977.—16, N 6.— P. 2537—2555.
46. Гурский З. А., Гурский Б. А. Полная энергия связи переходных металлов // ФММ.—1981.—52, № 5.— С. 932—941.
47. Moriarty I. A. Pseudo Green's functions and the pseudopotential theory of d-band metals // Phys. Rev. B.—1972.—5, N 6.— P. 2066—2081.
48. Фишер И. З. Статистическая теория жидкостей.— М.: Физматгиз, 1961.—280 с.

49. Гурский З. А. О роли флуктуационного слагаемого в псевдопотенциале жидкого металла // *Металлофизика*.—1984.—6, № 3.— С. 27—31.
50. Метод модельного псевдопотенциала в теории переходных металлов / М. И. Жовтанецкий, З. А. Гурский, Я. И. Дутчак и др.— *Металлофизика*.—1983.—5, № 1.— С. 22—28; 1983.—5, № 3.— С. 16—22.
51. *Физика металлов*. Т. 1. Электроны.— М.: Мир, 1972.—464 с.
52. Heine V., Abarenkov I. A new method for the electron structure of metals // *Phyl. Mag.*—1964.—9, N 99.— P. 451—465.
53. Animalu A. O. E., Heine V. The screened model potential for 25 elements // *Phyl. Mag.*—1965.—12, N 120.— P. 1249—1270.
54. Краско Г. Л., Гурский З. А. Об одном модельном псевдопотенциале // *Письма в ЖЭТФ*.—1969.—9, № 10.— С. 596—599.
55. Ashcroft W., Lekner J. Structure and resistivity of liquid metals // *Phys. Rev.*—1965.—145, N 1.— P. 83—90.
56. Ailawadi N. K. Possible generalization of the Ashcroft — Lekner hard-sphere model for the structure factor // *Phys. Rev. B.*—1973.—7, N 6.— P. 2200—2203.
57. Палчаев Д. К. Электросопротивление и плотность легкоплавких многовалентных металлов и сплавов: Автореф. дис. ...канд. физ.-мат. наук.— Ростов-на-Дону, РГУ.—1982.—23 с.
58. Гурский З. А., Гурский Б. А. Псевдопотенциалы бинарного сплава в методе полностью ортогонализированных плоских волн // *ФММ*.—1978.—46, № 5.— С. 903—908.
59. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами.— М.: Наука, 1976.—336 с.
60. Gurskii Z. A. On one mechanism of effective attraction between conduction electrons.— Kiev, 1988.—8 p.—(Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-88-15Е).
61. *Теория фаз в сплавах* // Ред. А. А. Кацнельсон.— Новосибирск: Наука, 1984.—223 с.
62. Harrison W. A. Transition metal pseudopotentials // *Phys. Rev.*—1969.—181, N 3.— P. 1036—1052.
63. Moriarty J. A. Pseudopotential form factors for copper, silver and gold // *Phys. Rev.*—1970.—131, № 4.— P. 1363—1369.
64. Moriarty J. A. Density-functional formulation of the generalized pseudopotential theory. 2 // *Phys. Rev. B.*—1982.—26, N 4.— P. 1754—1780.
65. Dagens L. The resonant model potential form factor: general theory and application to copper, silver and calcium // *J. Phys. F.*—1976.—6, N 10.— P. 1801—1817.
66. Dagens L. The resonant model potential: 2. Total energy. Theory and application to copper, silver and calcium // *J. Phys. F.*—1977.—7, N 7.— P. 1167—1191.
67. Вакс В. Г., Зейн Н. Е. О методе модельного гамильтониана в теории переходных металлов // *ФТТ*.—1981.—23, № 6.— С. 1711—1720.
68. Вакс В. Г., Зейн Н. Е. О расчетах зонной структуры переходных металлов методом модельного гамильтониана // *ФТТ*.—1981.—23, № 12.— С. 3221—3231.
69. Zunger A., Cohen M. L. First-principles-nonlocal — pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms // *Phys. Rev. B.*—1978.—18, N 10.— P. 5449—5472.
70. Hamann D. R., Schlüter M., Chiang C. Norm-conserving pseudopotentials // *Phys. Rev. Lett.*—1979.—43, N 22.— P. 1494—1497.
71. Bachelet G. B., Hamann D. R., Schlüter M. Pseudopotentials that work: From H to Pu // *Phys. Rev. B.*—1982.—26, N 8.— P. 4199—4228.
72. Чулков Е. В., Складнева И. Ю., Панин В. Е. Вычисление из первых принципов, сохраняющих норму нелокальных сингулярных атомных псевдопотенциалов // *ФММ*.—1983.—56, № 3.— С. 445—454.
73. Гурский З. А., Гурский Б. А. Псевдопотенциал переходных металлов // *ФММ*.—1980.—50, № 5.— С. 928—937.
74. Боголюбов Н. Н. Избранные труды. Т. 2.— К.: Наук. думка, 1970.—522 с.
75. Гурский Б. А., Гурский З. А. Полностью ортогонализированные плоские волны и формализм псевдопотенциалов. Случай переходных металлов. III.— Киев, 1976.—24 с.—(Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-76-54Р).

76. Гомбаш П. Проблема многих частиц в квантовой механике.— М.: Изд-во иностр. лит.—1952.—279 с.
77. *International tables for X-ray crystallography*. V. 3.—The Kynoch press, 1962.—362 p.
78. Кузнецов В. Н., Мень А. Н. Формулы интегралов перекрывания в методе сильной связи // Деп. в ВИНТИ.—1976.—№ 4451—76.—13 с.
79. Гурский З. А., Сыротюк С. В. Исследование нелокального характера псевдопотенциалов переходных металлов.— Киев, 1984.—26 с.—(Препр. / АН УССР, Ин-т теор. физики; ИТФ-84-72P).
80. Гурский З. А. Расчет электронного спектра редкоземельных металлов на основании первых принципов // Укр. физ. журн.—1981.—26, № 6.—С. 945—950.
81. Mueller F. M. Combined interpolations scheme for transition and noble metals // *Phys. Rev.*—1967.—153, N 3.—P. 659—671.
82. Hodges L., Ehrenreich H., Lang N. D. Interpolation scheme for band structure of noble and transition metals: ferromagnetism and neutron diffraction in Ni // *Phys. Rev.*—1966.—152, N 2.—P. 505—523.
83. Фадеев Д. К., Фадеева В. Н. Вычислительные методы линейной алгебры.— М.: ФМ, 1963.—734 с.
84. Geldart D. J. W., Vosko S. H. The screening function of an interacting electron gas // *Canad. J. Phys.*—1966.—44, N 9.—P. 2137—2171.
85. Toigo F., Woodruff T. O. Calculation of the dielectric function for a degenerate electron gas with interaction // *Phys. Rev. B.*—1971.—4, N 8.—P. 4312—4315.
86. Taylor R. A simple useful analytical form of the static electron gas dielectric function // *J. Phys. F.*—1978.—8, N 9.—P. 1699—1702.
87. Горобченко В. Д. Новый подход в теории диэлектрической проницаемости системы взаимодействующих электронов // ЖЭТФ.—1979.—77, № 9.—С. 1197—1206.
88. Prakash S., Joshi S. K. Noninteracting band model for dielectric screening in transition metals: application to paramagnetic nickel // *Phys. Rev. B.*—1970.—2, N 2.—P. 915—927.
89. Prakash S., Joshi S. K. Lattice dynamics of noble metals: application to copper // *Ibid.*—1972.—5, N 6.—P. 2880—2887.
90. Гурский Б. А. Матричная формулировка задачи о собственных значениях в методе полностью ортогонализированных плоских волн. Определение собственных функций.— Киев, 1978.—13 с.—(Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-78-65P).
91. Горобченко В. Д., Максимов Е. Г. Диэлектрическая проницаемость взаимодействующего электронного газа // УФН.—1980.—130, № 1.—С. 65—111.
92. Schwarz K. Optimization of the statistical exchange parameter α for the free atoms H through Nb // *Phys. Rev. B.*—1972.—5, N 7.—P. 2466—2468.
93. Hedin L., Lundqvist B. J. Explicit local exchange-correlation potentials // *J. Phys. C: Solid State Phys.*—1971.—4, N 14.—P. 2064—2084.
94. Сыротюк С. В. Априорные псевдопотенциалы в методе полностью ортогонализированных плоских волн: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук.— Львов, ЛГУ.—1984.—22 с.
95. Немошкаленко В. В. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов.— К.: Наук. думка, 1972.—314 с.
96. Зонная структура и теоретическая форма рентгеновских эмиссионных полос некоторых кубических переходных металлов // И. Я. Никифоров, И. И. Гегузин, М. А. Блохин, Г. И. Альперович // Материалы междунар. симп. «Электронная структура переходных металлов, их сплавов и соединений».— К.: Наук. думка, 1974.—С. 53—58.
97. Williams A. R., Lang N. D. Core-level binding-energy shifts in metals // *Phys. Rev. Lett.*—1978.—40, N 14.—P. 954—957.
98. Srivastava K. S. Widths of conduction bands in metals // *J. Electron Spectr. Rel. Phenom.*—1980.—20, N 1.—P. 319—322.
99. Швец В. Т. Влияние $s-d$ гибридизации на электропроводность переходных жидких металлов // ТМФ.—1982.—53, № 1.—С. 146—155.
100. Кубо Р. Статистическая механика необратимых процессов // Вопросы квантовой теории необратимых процессов.— М.: Изд-во иностр. лит., 1961.—365 с.
101. Waseda I., Ohtani M. Static structure of liquid noble and transition metals by X-ray diffraction // *Phys. Stat. Sol. (b)*.—1974.—62, N 2.—P. 535—546.

102. Waseda I., Tanaki S. The structures of 3d-transitions metals in the liquid state // Phil. Mag.—1975.—32, N 2.— P. 273—281.
103. Стацук В. С., Гавриленко М. Н. Оптические исследования электронных свойств никеля // Укр. физ. журн.—1984.—29, № 1.— С. 48—53.
104. Модельный псевдопотенциал переходных металлов. Полная энергия связи 3d металлов / М. И. Жовтанаецкий, З. А. Гурский, Я. И. Дутчак, Н. Н. Якибчук.— ФММ.—1981.—51, № 6.— С. 1183—1190.
105. Дутчак Я. И., Якибчук П. Н., Жовтанаецкий М. И. Энергия связи и равновесные атомные радиусы непереходных металлов // Укр. физ. журн.—1976.—21, № 1.— С. 34—39.
106. Вонсовский С. В. Магнетизм.— М.: Наука, 1971.—1032 с.
107. Гурский З. А. Псевдопотенциал переходных металлов с учетом спиновой поляризации.— Киев, 1983.—29 с. (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-83-153Р).
108. Сиротюк С. В., Гривнак Н. Я. О спиновой поляризации в переходных 3d-металлах.— Киев, 1987.—19 с.—(Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-87-10Р).
109. Гривнак Н. Я., Сиротюк С. В. Влияние спиновой поляризации незаполненных d-оболочек на ортогонализационные эффекты в переходных 3d-металлах.— Киев, 1988.—15 с.—(Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-88-35Р).
110. Гурский З. А., Сиротюк С. В. О границах применимости приближения компактных внутренних оболочек к редкоземельным металлам // Укр. физ. журн.—1982.—27, № 5.— С. 740—744.
111. Гурский З. А., Краско Г. Л. Модельный псевдопотенциал и некоторые атомные свойства щелочных и щелочноземельных металлов // Докл АН СССР.—1971.—197, № 4.— С. 810—813.
112. Moriarty J. A. Zero-order pseudoatoms and the generalized pseudopotential theory // Phys. Rev. B.—1974.—10, N 6.— P. 3075—3091.
113. Крохмальский Т. Е. Электронные корреляции и многочастичные взаимодействия в металлах: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук.— Киев, КГУ.—1987.—23 с.
114. Barth U., Hedin L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case // J. Phys. C: Solid State Phys.—1972.—5, N 13.— P. 1629—1642.
115. Модельный расчет динамических характеристик благородных металлов / В. В. Немощкаленко, А. В. Жалко-Титаренко, В. Ю. Мильман, В. Н. Антонов // Укр. физ. журн.—1985.—30, № 9.— С. 1372—1381.
116. Антонов В. Н., Жалко-Титаренко А. В., Мильман В. Ю. Простая модель энергии связи переходного металла: расчет решеточных свойств платины // Металлофизика.—1988.—10, № 5.— С. 16—20.
117. Мильман В. Ю. Теоретическое исследование динамики решетки переходных металлов методом псевдопотенциала: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук.— Киев: Ин-т металлофизики АН УССР.—1988.—16 с.
118. Бровман Е. Г., Каган Ю. М. Фононы в непереходных металлах // УФН.—1974.—112, № 3.— С. 369—426.
119. Гурский З. А. К вопросу о согласованном учете всех вкладов одинакового порядка малости при анализе атомных свойств твердых тел методом псевдопотенциала // Укр. физ. журн.—1979.—24, № 4.— С. 466—471.
120. Еременко Т. М. Структура и термодинамические свойства кристаллов щелочных металлов в зависимости от температуры и давления: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук.— Донецк. Дон. ФТИ АН УССР.—1980.—21 с.
121. Eremenko T. M., Zarochentsev E. V. Absolute zero isotherms and polymorphic phase transition in heavy alkali metals under pressure // Solid State Commun.—1979.—30, N 12.— P. 785—789.
122. Еременко Т. М., Зароченцев Е. В. Изменение свойств тяжелых щелочных металлов под действием давления // Укр. физ. журн.—1980.—25, № 2.— С. 262—270.
123. Кацнельсон М. И., Трефилов А. В. Влияние ван-дер-ваальсовских и борн-майеровских взаимодействий ионных остовов на атомные свойства щелочных металлов // ФТТ.—1988.—30, № 11.— С. 3299—3310.
124. Анималу А. Квантовая теория кристаллических твердых тел.— М.: Мир, 1981.—574 с.

125. Хомский Д. И. Проблема промежуточной валентности // УФН.—1979.—129, № 3.— С. 443—485.
126. Смирнов И. А., Оскотский В. С. Фазовый переход полупроводник — металл в редкоземельных полупроводниках // УФН.—1978.—124, № 2.— С. 214—279.
127. Дружинин А. А. О структуре зоны проводимости систем с промежуточной валентностью // ФТТ.—1980.—22, № 2.— С. 530—538.
128. Gurskii Z. A. The rare-earth metal microscopis theory. On the nature of mixed valence states.— Kiev, 1980.—35 p.—(Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТР-80-83Е).
129. Штрайтвольф Г. Теория групп в физике твердого тела.— М.: Мир, 1973.—703 с.
130. Давыдова А. С. Квантовая механика.— М.: Наука, 1973.—703 с.
131. Пейника Г. Б., Абаренков И. В. Квазирелятивистские поправки в методе псевдопотенциала // ФТТ.—17, № 7.— С. 2038—2040.
132. Гурский З. А. Атомные свойства редкоземельных металлов в состояниях смешанной валентности // Металлофизика.—1984.—6, № 1.— С. 37—43.
133. Баряхтар В. Г., Зароченцев Е. В., Орел С. М. Микроскопическая теория свойств простых металлов при изменении топологии поверхности Ферми // ФММ.—1981.—51, № 1.— С. 7—15.
134. Вонсовский С. В., Изюмов Ю. А., Курмаев Э. З. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений.— М.: Наука, 1977.—383 с.
135. Краско Г. Л., Гурский З. А. Модельный псевдопотенциал и фононные спектры алюминия и свинца // ФТТ.—1971.—13, № 2.— С. 2463—2465.
136. Дементьев В. М., Козлов Э. В. Симметрия поверхности Ферми и структура упорядоченного состояния металлических сплавов // Методы расчета энергетической структуры и физических свойств кристаллов.— Киев, 1977.— С. 38—44.
137. Устойчивость фаз в металлах и сплавах.— М.: Мир, 1970.—384 с.
138. Singwi K. S., Sholander A., Tosi M. P., Land P. H. Electron correlations at metallic densities // Phys. Rev. B. Solid State.—1970.—1, N 3.— P. 1044—1053.
139. Vashishta P., Singwi K. S. Electron correlation at metallic densities // Ibid.—1972.—6, N 3.— P. 875—887.
140. Ваврух М. В., Крохмальский Т. Е. Многочастичные электронные корреляции и эффективные взаимодействия ионов в металлах.— Киев, 1980.—22 с.—(Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-80-38Р).
141. Ваврух М. В. n -Частичные корреляционные функции взаимодействующего электронного газа ТМФ.—1982.—50, № 3.— С. 438—449.
142. Ваврух М. В., Крохмальский Т. Е. Влияние многоэлектронных корреляций на эффективные взаимодействия в металлических системах.— Киев, 1980.—30 с.—(Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-80-119Р).
143. Кривоглаз М. А., Смирнов А. А. Теория упорядочивающихся сплавов.— М.: Физматгиз, 1958.—388 с.
144. Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов.— М.: Наука, 1974.—384 с.
145. Кацнельсон А. А., Ястребов Л. И. Псевдопотенциальная теория кристаллических структур.— М.: Изд-во МГУ, 1981.—192 с.
146. Гурский З. А. Метод модельных псевдопотенциалов и некоторые атомные свойства простых металлов: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук.— Львов, ЛГУ, 1971.—15 с.
147. Красный Ю. П., Онищенко В. П. Межионное взаимодействие в жидких щелочных металлах // Укр. физ. журн.—1972.—17, № 10.— С. 1695—1704.
148. Абрикосов А. А., Горьков А. П., Дзялошинский И. Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике.— М.: Физматгиз, 1962.—444 с.
149. Гурский З. А., Кулинич В. Б. Обобщенная модель Изинга для трехкомпонентных сплавов.— Киев, 1981.—30 с.—(Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-81-114Р).
150. Юхновский И. Р., Гурский З. А. Статистическая сумма бинарных сплавов непереходных металлов.— Киев, 1978.—28 с.—(Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-78-134Р).
151. Бельный А. Я. Метод псевдопотенциала в теории неупорядоченных сплавов непереходных металлов: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук.— Москва, ФИАН СССР.—1975.—17 с.

152. Ваврух М. В., Крохмальский Т. Е. Многочастичные нелокальные взаимодействия электронов с ионами в металлах // ФММ.—1985.—59, № 5.— С. 864—873.
153. Krasko G. L., Makhnovetskiĭ A. V. The pseudopotential method and the problem of ordering in alloys. 2. Multi-ion interactions // Phys. stat. sol. (b).—1974.—66, N 1.— P. 349—358.
154. Кацнельсон А. А., Силонов В. М., Хрущов М. М. Парное взаимодействие и третий порядок возмущений в электронной теории ближнего порядка в двойных сплавах // ФТТ.—1977.—19, № 3.— С. 691—696.
155. Юхновский И. Р. Статистическая сумма трехмерной модели Изинга // ТМФ.—1978.—36, № 3.— С. 373—399.
156. Юхновский И. Р., Гурский З. А. Анализ фазовых переходов первого и второго рода в бинарных сплавах методом коллективных переменных // ФММ.—1983.—56, № 4.— С. 672—681.
157. Юхновский И. Р., Рудавский Ю. К. Представление коллективных переменных для модели Изинга // Укр. физ. журн.—1977.—22, № 1.— С. 50—59.
158. Юхновский И. Р. Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных.— Киев: Наук. думка, 1985.—223 с.
159. Вакарчук И. А., Рудавский Ю. К., Юхновский И. Р. Приближенное преобразование ренормализационной группы в теории фазовых переходов. 1. Дифференциальное уравнение ренормализационной группы // ТМФ.—1982.—50, № 2.— С. 313—320.
160. Вакарчук И. А., Рудавский Ю. К., Головач Ю. В. Исследование фазового перехода в трехмерной модели "ф⁴" // Укр. физ. журн.—1982.—27, № 11.— С. 1711—1717.
161. Козицкий Ю. В., Юхновский И. Р. Обобщенная модель скалярного ферромагнетика в методе коллективных переменных // ТМФ.—1982.—51, № 2.— С. 268—277.
162. Попов В. Н. Континуальные интегралы в квантовой теории поля и статистической физике.— М.: Атомиздат, 1976.—256 с.
163. Юхновский И. Р., Кулинич В. Б. Термодинамические свойства n -компонентного сплава замещения. Функциональный подход.— Киев, 1983.—15 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-83-139Р).
164. Юхновский И. Р., Рудавский Ю. К. Обоснование формы базисного распределения вблизи точки фазового перехода в модели Изинга // Докл. АН СССР.—1977.—233, № 4.— С. 579—582.
165. Козловский М. П. Критическое поведение трехмерной модели Изинга. Модель ρ^6 // Физика многочастичных систем.—1983.— Вып. 4.— С. 37—44.
166. Козловский М. П., Пылюк И. В. Расчет термодинамических функций вблизи точки фазового перехода в приближении шестерной базисной меры.— Киев, 1987.—29 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-87-9Р).
167. Гурский З. А., Вараницкий В. И. Свободная энергия бинарных сплавов. Расчет в области высоких температур // ФММ.—1984.—57, № 5.— С. 883—891.
168. Юхновский И. Р., Гурский З. А., Зеленчук И. М. Модель Изинга и теория фазовых переходов второго рода в бинарных сплавах замещения. Метод коллективных переменных.— Киев, 1987.—28 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-87-29Р).
169. Юхновский И. Р., Гурский З. А., Зеленчук И. М. Расчет статистической суммы бинарных сплавов методом коллективных переменных.— Киев, 1980.—33 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-80-22Р).
170. Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абрамовиц, И. Стиган.— М.: Наука, 1979.—830 с.
171. Юхновский И. Р., Ильницький Я. Н., Козловский М. П. Исследование критических свойств трехмерной модели Изинга. Специфический способ интегрирования статистической суммы.— Киев, 1987.—31 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-87-17Р).
172. Вильсон К., Коугт Дж. Ренормализационная группа и ϵ -разложение.— М.: Мир, 1975.—256 с.
173. Расчет из первых принципов фазовой диаграммы порядок — беспорядок бинарных сплавов замещения / И. М. Зеленчук, И. В. Пылюк, З. А. Гурский, М. П. Козловский.— Укр. физ. журн.—1988.—33, № 8.— С. 1197—1200.

174. Steinberg V., Sverbilova T., Voronel A. Investigation of the phase diagram for K—Cs alloys. New crystalline phase // J. Phys. Chem. Solids.—1981.—42, N 1.— P. 23—27.
175. Федорюк М. В. Метод перевала.— М.: Наука, 1977.—368 с.
176. Паташинский Л. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов.— М.: Наука, 1975.—382 с.
177. Ма Ш. Современная теория критических явлений.— М.: Мир, 1980.—298 с.
178. Юхновский И. Р., Гурский З. А., Зеленчук И. М. Исследование методом коллективных переменных термодинамических свойств бинарных сплавов замещения в окрестности температуры фазового перехода второго рода.— Киев, 1987.—32 с.—(Препр. / АН УССР, Ин-т теор. физики; ИТФ-87-134Р).
179. Юхновский И. Р., Гурский З. А., Вараницкий В. И. Термодинамические свойства сплавов щелочных металлов в методе коллективных переменных // Укр. физ. журн.—1984.—29, № 9.— С. 1389—1395.
180. Юхновский И. Р., Гурский З. А., Чушак Я. Г. Свободная энергия и параметр ближнего порядка сплавов, элементарная решетка которых содержит несколько атомов. Метод коллективных переменных // Укр. физ. журн.—1988.—33, № 1.— С. 134—141.
181. Физическое металловедение. Вып. 2. Фазовые превращения. Металлография.— М.: Мир, 1968.—490 с.
182. Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ.— М.: Мир, 1972.—318 с.
183. Вол А. Е., Каган И. К. Строение и свойства двойных металлических систем.— М.: Наука, 1979.— Т. 4, 576 с.
184. Soma T., Matsuo H., Funaki M. The electronic theory of the alloy systems composed of alkali metal elements. 2. Phase diagrams // Phys. stat. sol. (b).—1981.—108, N 1.— P. 221—227.
185. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов.— М.: Metallurgia, 1968.—420 с.
186. Гурский З. А. Нулевая модель в теории псевдопотенциала и некоторые атомные свойства щелочных металлов и их сплавов // ФММ.—1973.—36, № 2.— С. 265—269.
187. Katsnelson A. A., Silonov V. M., Khawaja Farid A. Electronic theory of short-range order in alloys using the pseudopotential approximation and its comparison with experiment // Phys. stat. sol. (b).—1979.—91, N 1.— P. 11—33.
188. Кацнельсон А. А., Силонов В. М., Хаваджа Фарид А. Теория расчета характеристик ближнего порядка в произвольной координационной сфере в приближении псевдопотенциала и ее применение к исследованию сплавов Ni—Pt, Ni—Fe, Al—Zn // ФММ.—1980.—49, № 1.— С. 51—58.
189. Юхновский И. Р., Головкин М. Ф. Статистическая теория классических равновесных систем.— Киев: Наук. думка, 1980.—372 с.
190. Юхновский И. Р., Гурский З. А., Чушак Я. Г. О вкладе колебаний атомов в термодинамические свойства бинарных сплавов // ФММ.—1987.—63, № 6.— С. 1089—1096.
191. Гурский З. А., Чушак Я. Г. Расчет собственной энергии колебаний неупорядоченных сплавов с учетом эффектов ближнего порядка.— Киев, 1988.—11, с.—(Препр. / АН УССР, Ин-т теор. физики; ИТФ-88-33Р).
192. Рейсленд Дж. Физика фононов.— М.: Мир, 1975.—365 с.
193. Бетгер Х. Принципы динамической теории решетки.— М.: Мир, 1986.—382 с.
194. Марадудин А., Монролл Э., Вейсс Дж. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении.— М.: Мир, 1965.—383 с.
195. Yonezawa F. A systematic approach to the problem of random lattice I. // Progr. Theor. Phys.—1968.—40, N 4.— P. 734—757.
196. Юхновский И. Р. Выделение системы отсчета в методе коллективных переменных.— Киев, 1974.—35 с.—(Препр. / АН УССР, Ин-т теор. физики; ИТФ-74-149Р).
197. Вакарчук И. А., Рудавский Ю. К., Понедилок Г. В. К проблеме магнетизма в топологически неупорядоченных системах // Проблемы современной статистической физики.— Киев: Наук. думка, 1985.— С. 63—72.
198. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела.— М.: Мир, 1975.—382 с.

199. Mazo R. M. Free energy of a system with random elements // J. Chem. Phys.—1963.—**39**, N 5.— P. 1224—1235.
200. Вакарчук И. А., Мигаль В. М., Ткачук В. М. Фононные возбуждения в многокомпонентных аморфных телах // ТМФ.—1988.—**75**, № 2.— С. 306—315.
201. О низкотемпературной аномалии теплоемкости металлических стекол / Н. П. Коваленко, Ю. П. Красный, В. Н. Махлайчук, В. Ф. Царев // ФНТ.—1987.—**13**, № 9.— С. 941—946.
202. Таблицы физических величин: Справ. Под ред. Н. К. Кикоина.— М.: Атомиздат, 1976.— 150 с.
203. Шриффер Дж. Теория сверхпроводимости.— М.: Наука, 1970.— 312 с.
204. Боголюбов Н. Н., Толмачев В. В., Ширков Д. В. Новый метод в теории сверхпроводимости.— М.: Изд. АН СССР, 1958.— 128 с.
205. Неустойчивость структуры Y—Ba—Cu—O вблизи перехода в сверхпроводящее состояние / Б. Я. Сухаревский, Е. О. Цыбульский, Н. Е. Письменова и др.— ФНТ.—1988.—**14**, № 10.— С. 1108—1112.
206. Cu and Y NOR and NMR in the superconductor YBa₂Cu₃O_{7-δ}. / M. Mali et al.— Phys. Lett. A.—1987.—**124**, N 1, 2.— P. 112—116.
207. Bhargava R. N., Herko S. P., Osborne W. N. Improved High—T_c Superconductors // Phys. Rev. Lett.—1987.—**59**, N 13.— P. 1468—1471.
208. Перенормировка спектров излучения кислородной подсистемы Y—Ba—Cu—O вблизи сверхпроводящего перехода // И. Л. Фуголь, В. Н. Самоваров, Ю. И. Рыбалко и др. // ФНТ.—1988.—**14**, № 10.— С. 1104—1108.
209. Чушак Я. Г. Влияние ближнего порядка на электронно-фононное взаимодействие в неупорядоченных бинарных сплавах.— Киев, 1988.— 17 с.— (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-88-131Р).
210. Козн М., Глэдстоун Г., Шриффер Дж. Сверхпроводимость полупроводников и переходных металлов.— М.: Мир, 1972.— 316 с.
211. Грабовский Ю. Е., Петренко П. В., Репецкий С. П. Влияние электрон-фононного взаимодействия на низкотемпературную электронную теплоемкость бинарных упорядочивающихся сплавов // Укр. физ. журн.—1987.—**32**, № 4.— С. 600—607.
212. Элиашберг Г. М. Температурные функции Грина электронов в сверхпроводнике // ЖЭТФ.—1960.—**39**, № 5.— С. 1437—1441.
213. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости / Под ред. В. Л. Гинзбурга и Д. А. Киржница.— М.: Наука, 1977.— 400 с.
214. Кресин В. З., Зайцев Г. О. О низкотемпературной зависимости электронной теплоемкости и эффективной массы // ЖЭТФ.—1978.—**74**, № 5.— С. 1886—1898.
215. Gilat G., Raubenheimer L. I. Accurate numerical method for calculating frequency-distribution functions in solid // Phys. Rev.—1966.—**144**, N 2.— P. 390—412.
216. Huzinaga S., Sakai J. Gaussian-type functions for polyatomic systems // J. Chem. Phys.—1969.—**50**, N 3.— P.1371—1381.
217. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы.— М.: Мир, 1968.— 647 с.

Предисловие	3
Глава 1. Формализм полностью ортогонализированных плоских волн в теории простых металлов и сплавов	5
§ 1. Базис полностью ортогонализированных плоских волн	6
§ 2. О классе операторов, устанавливающих взаимно однозначное соответствие между базисами плоских волн и полностью ортогонализированных плоских волн	15
§ 3. Концепция псевдопотенциалов в методе полностью ортогонализированных плоских волн	20
§ 4. Зонная структура непереходных металлов	25
§ 5. Псевдопотенциал неупорядоченных систем	32
§ 6. О роли флуктуационного слагаемого в псевдопотенциале жидких металлов	40
§ 7. Границы применимости приближения «среднего псевдопотенциала» в бинарных сплавах замещения	48
Глава 2. Теория переходных и редкоземельных металлов в методе полностью ортогонализированных плоских волн	55
§ 1. Введение в проблему	55
§ 2. Практические аспекты построения базиса полностью ортогонализированных плоских волн применительно к переходным металлам	61
§ 3. Электронная структура переходных металлов	66
§ 4. Статическая диэлектрическая функция экранирования	74
§ 5. Расчет из первых принципов псевдопотенциалов переходных металлов, а также свойств, которые ими определяются	84
§ 6. Микроскопическая теория переходных металлов с учетом спиновой поляризации	96
Глава 3. Атомные свойства переходных и редкоземельных металлов	106
§ 1. Классификация металлов в рамках теории псевдопотенциалов	106
§ 2. Полная энергия связи переходных металлов	111
§ 3. Особенности постановки задачи для редкоземельных металлов	118
§ 4. Атомные свойства редкоземельных металлов в состояниях промежуточной валентности	124
§ 5. Эффективные потенциалы межатомного взаимодействия в металлах. О факторах, влияющих на точность их вычисления	130
Глава 4. Статистическая теория бинарных сплавов замещения	137
§ 1. Расчет статистической суммы сплава. Усреднение по электронным состояниям	138
§ 2. Метод коллективных переменных. Якобиан перехода к множеству коллективных переменных	147
§ 3. Приведение задачи о сплавах к исходным условиям модели Изинга. Расчет статистической суммы методом коллективных переменных	153

§ 4. Уравнение для температуры упорядочения, реализуемого фазовым переходом второго рода. Размер критической области температур	165
§ 5. Критерии реализации в бинарных системах превращения порядок — беспорядок как фазового перехода первого или второго рода	174
§ 6. Термодинамические свойства сплавов замещения в критической области температур при $T > T_c$	180
§ 7. Свободная энергия, энтропия, теплоемкость и параметр дальнего порядка при $T < T_c$	190
Глава 5. Термодинамика сплавов в области высоких температур	201
§ 1. Гауссово приближение метода коллективных переменных	201
§ 2. Формулировка условий образования сплавов в рамках микроскопической теории	209
§ 3. Обобщение метода коллективных переменных на сплавы, элементарная ячейка которых содержит несколько атомов	211
§ 4. Корреляции и ближний порядок в твердых растворах	216
Глава 6. Динамика решетки неупорядоченных сплавов	222
§ 1. Постановка задачи о динамике решетки бинарного сплава замещения в методе коллективных переменных	222
§ 2. Однофононная функция Грина	226
§ 3. Расчет собственно-энергетической части фононной функции Грина с учетом парных корреляций	233
§ 4. Вклад колебаний атомов в термодинамические свойства сплавов	237
§ 5. Фононные возбуждения в аморфных системах (металлических стеклах, сплавах)	241
Глава 7. Исследование из первых принципов характеристик неупорядоченных систем, фигурирующих в теории сверхпроводимости	247
§ 1. Гамильтониан электрон-фононной системы	249
§ 2. Электрон-фононное взаимодействие в сплавах	253
§ 3. Влияние ближнего порядка (парных корреляций) на константу электрон-фононного взаимодействия и температуру Дебая сплава	258
Приложение 1 (к главе 1). Самосогласованный расчет матричных элементов псевдопотенциалов простых металлов	262
Приложение 2 (к главе 2). Псевдопотенциал переходных металлов	266
Приложение 3 (к главам 4, 5). Явные аналитические выражения для коэффициентов, фигурирующих в задаче расчета статистической суммы бинарного сплава замещения	273
Приложение 4 (к главе 6). Динамическая матрица неупорядоченного бинарного сплава	275
Заключение	276
Список литературы	277

Научное издание

**Юхновский Игорь Рафаилович
Гурский Зиновий Александрович**

**КВАНТОВО-СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ТЕОРИЯ
НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ
СИСТЕМ**

Оформление художника *В. Г. Самсонова*
Художественный редактор *И. П. Антонюк*
Технический редактор *С. Г. Максимова*
Корректоры *В. Н. Семенюк, И. В. Точаненко,*
Т. В. Пантелеймонова

ИБ № 11131

Сдано в набор 28.05.90. Подп. в печ. 13.03.91. Формат 60·90/16. Бум.
офс. № 1. Лит. гарн. Офс. печ. Усл. печ. л. 18,0. Усл. хр.-отт. 18,0.
Уч.-изд. л. 18,65. Тираж 610 экз. Заказ 7-36 / Цена 5 р. 10 к.

Издательство «Наукова думка». 252601 Киев 4, ул. Репина, 3.

Отпечатано с фотополимерных форм Головного предприятия рес-
публиканского производственного объединения «Полиграфкнига».
252057 Киев 57, ул. Довженко, 3 в Нестеровской городской типо-
графии 292310 Нестеров, Львовской обл., ул. Горького, 8. Зак.