530.145

ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

А. И. Воропинов, Г. М. Гандельман, В. Г. Подвальный

I. ОБЩИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

1. Краткое изложение основных результатов

Целью настоящего обзора является подробное описание квантовомеханической теории и результатов расчетов электронных энергетических спектров и уравнения состояния кристаллических твердых тел в широкой области давлений и температур. Излагаемый метод позволяет рассматривать любые давления и температуры, меньшие 100 000° К.

При очень высоких давлениях (более 100 млн. *атм*) и температурах (выше 0,5 *кэв*) хорошие результаты для уравнения состояния дают статистические теории Томаса — Ферми и Томаса — Ферми — Дирака, которые представляют собой квазиклассическое приближение к методу самосогласованного поля. Это направление получило завершение в известных работах Фейнмана, Метрополиса, Теллера¹ и Лэттера².

В то же время хорошо известно, что результаты расчетов по статистической теории заметно отличаются от экспериментальных данных для зависимости давления от плотности в области небольших степеней сжатия $\delta = \rho / \rho_0$ (ρ — плотность сжатого вещества, ρ_0 — нормальная плотность вещества).

Киржницу ^{3,4} и Калиткину ⁵ удалось построить модель Томаса — Ферми с учетом квантовых и обменных поправок (модель ТФП). Выполненные по этой методике расчеты заметно улучшили согласие с экспериментальными данными Альтшулера и др. ⁶ по исследованию свойств веществ ударными волнами. Из других теоретических работ, относящихся к исследованию веществ при высоких давлениях, следует отметить работы Абрикосова ⁷ и Карра ⁸ по водороду.

При нормальных плотностях, а также при небольших сжатиях ($\delta \sim 1-2$) модель ТФП становится, вообще говоря, неприменимой, так как в этой области нельзя пренебречь оболочечной структурой атомов, составляющих кристаллическую решетку. Кроме того, при выводе уравнений для квантовых поправок в модели ТФП предполагалось, что поправки малы, а расчет дал большую величину поправочных членов. Действительно, статистические методы не в состоянии объяснить резкие колебания нормальной плотности веществ по периодической системе, возможные неплавности кривой давления p (ρ), фазовые переходы электронного типа, аномально большое значение электронной теплоемкости переходных металлов и т. д.

Следует отметить, что возможность фазовых переходов, зависящих от перераспределения электронов по оболочкам, высказана Ферми и расчетно прослежена Штернгеймером в цезии ⁹.

И. М. Лифшиц¹⁰ исследовал аномалии электронного коэффициента сжимаемости и других электронных характеристик металла при больших давлениях вблизи особой точки «электронного перехода», связанного с изменением топологии поверхности Ферми при ее непрерывной деформации.

Возникла необходимость более точного квантовомеханического исследования электронной структуры твердого тела при различных сжатиях. Поскольку первоначальной целью наших исследований было получение данных по уравнению состояния тердых тел (речь идет о давлении, электронной теплоемкости, распределении электронной плотности и т. д., т. е. о величинах, по-видимому, мало зависящих от истинной формы ячейки), естественно было сделать упрощающие предположения. Поэтому мы не рассматривали молекулярные и валентные кристаллы, имеющие сложную структуру.

Мы начнем с плотнейшей упаковки, поскольку при высоком давлении сложные структуры имеют тенденцию переходить в структуры с плотнейшей упаковкой. Как и всегда в таких случаях, используется зонная теория, которая основывается на двух допущениях: во-впервых, предполагается, что кристалл может быть представлен идеальной периодической структурой с неподвижными ядрами, во-вторых, предполагается, что каждый электрон движется независимо в периодическом потенциале, который учитывает в среднем взаимодействие электрона с остальным кристаллом (одноэлектронное приближение). При этом полная волновая функция системы электронов выражается через одноэлектронные волновые функции, каждая из которых записывается в виде произведения пространственной и спиновой частей.

При определении одноэлектронных волновых функций используется приближение Хартри, т. е. влияние обменного взаимодействия на волновые функции не учитывается. Уравнение Хартри для волновой функции электрона является уравнением Шрёдингера в самосогласованном периодическом потенциале V (r). В общем случае V (r) описывает взаимодействие данного электрона как с ядром и электронами рассматриваемой ячейки, так и с ядрами и электронами других ячеек.

Для кристаллов с высокой степенью симметрии (объемноцентрированная решетка, гранецентрированная решетка) вклад электронов других ячеек, кроме данной, в потенциал приблизительно погашается вкладом ядер *). Поэтому нам достаточно рассмотреть уравнение Хартри в данной ячейке. При этом следует иметь в виду, что потенциал сам зависит от искомых волновых функций (для полос достаточной ширины, рассматривая уравнение для одноэлектронной функции с данным **k**, в потенциале мы учитываем электроны с любыми **k**', не выбрасывая вклада узкой области вблизи **k**' = **k**, поскольку этот вклад пренебрежимо мал).

Известно, что решения в периодическом потенциале должны удовлетворять условиям Блоха, которые следуют из трансляционной симметрии кристалла. Таким образом, полная задача Хартри в кристалле сводится к решению уравнения в одной ячейке с периодическими граничными условиями. Необходимо иметь в виду, что даже при заданном потенциале решение уравнения Шрёдингера для различных кристаллических структур

^{*)} Зейтц ¹¹ произвел оценку вклада отклонения от сферической симметрии в распределении заряда для объемноцентрированной решетки ионов с размазанным однородным распределением отрицательных зарядов и получил крайне незначительную поправку к энергии.

представляет собой очень трудоемкую задачу, сопряженную с большим объемом вычислительной работы. В последние годы было развито много приближенных методов для решения волнового уравнения в кристалле (см. обзоры ¹²⁻¹⁴). Подчеркнем, что в этих работах зависимость давления от плотности не вычисляется. Расчеты проводились для нормальной плотности твердых тел, причем потенциал конструировался по данным расчетов для изолированных атомов, полученных с помощью приближений Хартри и Хартри — Фока. Эти сложные методы существенны для изучения структуры поверхности Ферми металлов и полупроводников для различных типов кристаллических решеток.

Все это существенно для решения тонких вопросов, связанных с электрическими и магнитными свойствами. Однако для сильно сжатых металлов потенциалы Хартри изолированных атомов использовать нецелесообразно, так как они далеки от истинного потенциала, действующего на электрон в сжатом кристалле. Для кристаллов с высокой степенью симметрии при высоких давлениях должна осуществляться какая-либо из решеток с плотнейшей упаковкой. В этом случае элементарная ячейка близка к сфере. Поэтому для расчета давления в сжатом кристалле нам казалось целесообразным применить метод сферических ячеек Вигнера — Зейтца (элементарная ячейка заменяется равновеликой сферой). Это хорошо известное приближение, не обеспечивая большой точности в описании зонной энергетической структуры кристалла и поверхности Ферми, оказалось очень полезным для наших целей, с одной стороны, чрезвычайно упростив расчеты и открыв возможность массового счета и, с другой, — не испортив ряда особенностей в поведении р (р), в характере заполнения зон, в поведении электронной теплоемкости, причем эти результаты во многих случаях находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Определение волновых функций и потенциала в приближении Хартри осуществлялось методом последовательных приближений. В качестве начального приближения чаще всего использовался потенциал Томаса — Ферми сжатого атома. По найденным волновым функциям начального приближения находится эффективный потенциал следующего приближения. Процесс последовательных приближений заканчивается, когда последующий потенциал мало отличается от предыдущего. Следует отметить, что упомянутый итерационный процесс (простые итерации), как правило, расходится. Поэтому пришлось использовать специальные методы улучшения сходимости итерационного процесса. Кроме того, во многих случаях расчет начинался с улучшенного начального приближения потенциала. Задавая плотность вещества, атомный вес А и порядковый номер Z, мы получаем по окончании процесса последовательных приближений «самосогласованный» потенциал и волновые функции электронов, а также распределение электронной плотности, числа заполнения электронов по энергетическим зонам. Возможность расчета давления позволяет обойтись без использования данных опыта и определять нормальную плотность вещества теоретически (при p = 0). В то время как статистическая теория приводит к монотонному росту нормальной плотности веществ с возрастанием Z, квантовомеханическая теория правильно передает колебания нормальной плотности. Например, для калия расчетная нормальная плотность 0,68 вместо 3,95 г/см³ по статистической теории (экспериментальная нормальная плотность $\rho_0 = 0.865 \ c/cm^3$). Для железа различие меньше: 6,03 г/см³ по расчету вместо 5,15 г/см³ по ТФП (экспериментальная — 7,8 г/см3).

Уже отмечалось, что одним из результатов расчета является получение зонной энергетической структуры для различных сжатий δ , т. е. зависимость энергии E_i от квазиимпульса **k**. В приближении сферических ячеек энергия зависит только от абсолютной величины квазиимпульса **k**. После получения электронного энергетического спектра E_i (**k**) производится заполнение полос вплоть до максимальной энергии Ферми E_F , исходя из заданного числа электронов Z.

В рассматриваемой задаче выделено направление квазиимпульса k. Поэтому проекция момента на направление k есть сохраняющаяся величина, в отличие от полного момента, который не сохраняется. В силу этого волновая функция является суперпозицией гармоник с различными значениями орбитального момента, но с одним и тем же значением m. Однако разумно приписывать для классификации определенной энергетической полосе индекс l_0 , понимая под этим значение l того уровня, в который переходит полоса при $\rho \rightarrow 0$. В дальнейшем мы употребляем название полос 4s, 3d, 3p, 4f и т. д. именно в этом смысле. Каждая полоса расщепляется на подполосы с различным значением $m \ll l_0$, поэтому индекс *i* означает совокупность трех квантовых чисел nl_0m . (Заметим, что состояния m и -m физически эквивалентны, и поэтому мы ограничиваемся только случаем $m \ge 0$.) Например, полоса 3d расщепляется на три поднолосы 3p0, 3p1.

При m = 0 в подполосе могут находиться максимально два электрона, а при $m \neq 0$ — четыре электрона. Для нахождения потенциала нужно знать волновые функции всех электронов, в том числе и внутренних, для которых можно пренебречь шириной полосы, так как она очень мала. Еще Хартри ¹⁵ обращал внимание на слабую чувствительность внутренних электронных слоев атома к возмущениям потенциала в процессе последовательных приближений. Аналогично обстоит дело в кристалле. Поэтому волновые функции внутренних электронов и их вклады в потенциал считаются один раз (для начального приближения) и в последующем процессе не меняются. Производились специальные расчеты, полностью подтвердившие справедливость этого утверждения.

Обычно для определения зависимости давления от плотности в твердых телах сначала вычисляют энергию тела, а затем находят ее изменение при изменении конфигурации тела (например, расстояний между ядрами). Такой способ требует знания энергии тела для двух близких конфигураций. Так как изменение энергии тела даже при большом сжатии незначительно по сравнению с абсолютным значением энергии, при таком способе вычисления давления необходима очень высокая точность расчета энергии. Нашей целью поэтому является получение прямой формулы для давления в твердых телах. Выражение для силы, действующей на ядро, в виде интеграла по волновым функциям рассматриваемой конфигурации было получено Фейнманом ¹⁶ для случая молекул.

Оказывается, что для твердых тел также можно получить выражение для давления через волновые функции системы в рассматриваемом состоянии. В этом случае получается выражение, содержащее интеграл по поверхности элементарной ячейки кристалла (кинетическое давление) и кулоновское (в основном обменно-корреляционное) взаимодействие между электронами, находящимися в разных ячейках (обменное давление), причем кулоновское взаимодействие внутри одной ячейки исключается ^{17, 18}.

Расчет обменной части давления непосредственно по волновым функциям оказался весьма сложным. В случае больших сжатий полученная формула для обменного давления переходит в известную формулу для свободного электронного газа. Поэтому в дальнейшем, как правило, для оценки обменного давления используется приближение свободного электронного газа:

$$p_{00M} = -e^2 W^2 / 3\pi^3 a_0^4;$$

здесь a_0 — боровский радиус, W — разность между энергией Ферми и потенциалом на границе ячейки. Это означает, что мы считаем почти свободными все электроны, лежащие энергетически выше потенциала на краю ячейки.

Во всех рассматриваемых нами расчетах волновые функции были получены в приближении Хартри. Недавно В. Г. Подвальным волновые функции для железа были найдены с учетом обменного взаимодействия электронов, находящихся в одной ячейке, что составляет, по-видимому, главную часть обменного взаимодействия электронов. Такая постановка вопроса позволила получить интегро-дифференциальное уравнение для радиальной функции, которое, как и ранее, не зависит от вектора k. Благодаря этому обстоятельству общая схема расчета энергетических полос осталась прежней (напомним, что от k зависят граничные условия). Заметим, что при расчете радиальной матрицы плотности не учитывалась зависимость радиальных функций от квазиимпульса. Как показал специальный эксперимент, это ограничение не очень существенно. В качестве потенциала был взят самосогласованный потенциал Хартри. Приведем основные результаты. Конфигурация кривых $E(\mathbf{k})$ в основном сохранилась, и ширина зон незначительно изменилась (так, например, для 3d0 при $\delta = 2$ ширина равна 0,787 вместо 0,782 по Хартри) *). В табл. I

Таблица I

δ	р _{кин} (X)	р _{кин} (ХФ)	р _{кин} (Х)/р _{кин} (ХФ)
0,746 1,073 2,005 4,000	0,239 1,836 10,278 53,613	$ \begin{array}{c c} 0,103\\ 1,541\\ 9,459\\ 50,896 \end{array} $	$2,320 \\ 1,191 \\ 1,086 \\ 1,053$

мы демонстрируем значения $p_{\text{кин}}$ (в 10^6 *атм*) в приближении Хартри — Фока (ХФ) (при указанных ограничениях) и $p_{\text{кин}}$, вычисленные в приближении Хартри (Х). Видно, как и следовало ожидать, что относительный вклад обмена резко уменьшается с увеличением сжатия.

Следует отметить, что время расчета (даже без самосогласования) возросло примерно в семь раз по сравнению с расчетом в приближении Хартри.

Итак, результаты этого исследования вполне подтверждают разумность использования приближения Хартри при вычислении волновых функций.

До сих пор мы рассматривали только температуру T = 0. При больших температурах становятся существенными тепловая энергия и тепловое давление электронов, особенно при обработке данных по динамической сжимаемости металлов ударными волнами. С помощью квантовомеханической теории, учитывающей характер заполнения конкретных полос, удалось вскрыть интересные особенности в ходе тепловой энергии и теплового давления в зависимости от плотности и температуры, которые невозможно обнаружить в рамках статистической теории. С помощью аппарата квантовой теории поля получено уравнение типа Хартри — Фока при отличных от нуля температурах. Знание собственных чисел этого уравнения достаточно для расчета тепловой энергии, теплового давления и связанного с ними коэффициента Грюнайзена электронов γ_e . При тем-

^{*)} В обзоре мы пользуемся атомными единицами: единица длины — боровский радиус $a_0 = \hbar^2/me^2$, единица энергии $e^2/a_0^{--2}7,23$ эв.

пературах $T < 10^5$ °K в качестве собственных чисел можно использовать значения энергии полос, полученных при T = 0.

Перейдем теперь к краткому описанию наиболее интересных результатов для различных металлов. Прежде всего отметим, что в рамках изложенного метода хорошо передается различная сжимаемость и нормальная илотность элементов, порядковые номера которых отличаются на единицу, например титан и ванадий, никель и медь. Главная особенность свинца большая сжимаемость и малая нормальная плотность (11,4 г/см³) по сравнению с другими металлами с большими Z — хорошо описывается теорией. Это объясняется тем, что в свинце в полосе 6d находится всего два электрона. На примере Dy и Nd обнаружено резкое изменение характера сжимаемости при возрастании плотности, характерное для многих редкоземельных элементов. Это показано недавно и экспериментально ¹⁹⁻²¹.

Учет индивидуальных особенностей заполнения энергетических полос позволяет выявить неплавности в кривой холодного давления и фазовые переходы электронного типа. Если на кривой давления неплавность носит немонотонный характер (тица Ван-дер-Ваальса), это означает, что здесь имеет место скачок плотности (фазовый переход I рода). Одним из наиболее ярких примеров фазового перехода, связанного с электронной перестройкой при сжатии, является скачок плотности в калии. Он обнаружен расчетно при давлении 0,18 млн. атм. Возможность такого фазового перехода в щелочных металлах качественно рассматривалась в работах Архипова ²². В работах Алексеева ²³ расчетным путем найден фазовый переход со скачком плотности в K, Rb и Cs, причем расчетное давление перехода для Rb и Cs близко к экспериментальному. В кальции, так же как и в калии, обнаружен переход электронов из полосы 4s в полосу 3d при сжатии, что привело к появлению плато в кривой холодного давления (см. ниже рис. 21). Однако, по-видимому, из-за неточности метода пересечение полос 4s и 3d получилось при $\delta = 1.4$. Таким образом, металлические свойства кальция при нормальной плотности ($\delta=1$) передаются нами не совсем точно. Редкий случай касания целиком заполненных и незаполненных полос внутри 3d-зоны обнаружен в твердом аргоне при сжатии более чем в 2,5 раза ²⁸. При меньших степенях сжатия твердый аргон является диэлектриком и шесть внешних электронов находятся в Зр-зоне. Недавно экспериментально было выявлено, что ударная адиабата ванадия имеет заметный излом, в то время как ударная адиабата соседнего элемента — титана — излома не имеет ^{20,24}. Наши результаты находятся в разумном согласии с этим фактом.

Очень интересная электронная перестройка наблюдается в алюминии. Она заключается в изменении направления подполосы 3d0 при сжатии, что вызывает перегиб на кривой холодного давления. Тепловую энергию электронов представим в виде $E_{\rm T} = \phi T^2/2$, а тепловое давление в виде $p_{\rm T} = \gamma_e E_{\rm T} \rho$ (здесь φ — коэффициент электронной теплоемкости, а γ_e коэффициент Грюнайзена). Хорошо известно, что ф (б) пропорционально плотности электронных состояний на поверхности Ферми, а у связан с быстротой изменения φ (δ). Очевидно, что φ и γ_e очень сильно зависят от структуры электронных полос. Поэтому излагаемая теория и основанные на ней расчеты объясняют как аномально большие значения электронной теплоемкости переходных металлов, так и очень большое различие в теплоемкости (в 12 раз) между никелем и медью при низких температурах. В некоторых случаях при сжатии плотность электронных уровней возрастает, что приводит даже к отрицательным значениям у.е. Это интересное явление наблюдается в Al и K. Зависимости ф и у_e от плотности и температуры, обнаруженные нами, находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, например, для Ni, Fe 25.

В заключение хочется упомянуть о предсказанном переходе никеля в диэлектрик при относительном сжатии $\delta = 5$ и давлении 120 млн. *атм*²⁹. Причина этого явления заключается в том, что атом никеля имеет 28 электронов, т. е. как раз такое число электронов, которые заполняли бы уровни с $n \leq 3$, если бы их расположение не отличалось от водородоподобного.

В действительности в металлическом никеле при нормальных условиях полоса 4s расположена ниже полосы 3d и полоса 3d поэтому не заполнена. При увеличении плотности, как мы увидим, полоса 4s быстро поднимается. При этом вблизи $\delta = 5$ и возникает ситуация, когда заполнены все полосы с $n \leq 3$ и никель может стать диэлектриком. Нужно отметить, что при $\delta > 15$ это явление исчезает, поскольку происходит перекрытие 3p-и 4d-полос.

Расчеты, представленные в этом обзоре, были выполнены в течение шести лет на электронных вычислительных машинах. Описание многих вопросов, затронутых здесь, можно найти в диссертации Гандельмана ²⁶. Некоторые результаты расчетов опубликованы ранее: данные по железу, алюминию, калию ²⁷ твердому аргону ²⁸.

Мы очень благодарны академику Я. Б. Зельдовичу за большое внимание и интерес к работе на всех ее этапах, а также Л. В. Альтшулеру и Н. А. Дмитриеву за обсуждение.

2. Самосогласованное поле Хартри в кристалле

Как мы уже отмечали в п. 1, полная задача Хартри в кристалле сводится к решению уравнения в одной ячейке с периодическими граничными условиями Блоха. В таком случае уравнение имеет вид

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{x}}-Z \mid \mathbf{x}\mid^{-1}-E_{i}\right)\psi_{i}\left(\mathbf{x}\right)+\left(\sum_{j}\int \mid \psi_{j}\left(\mathbf{y}\right)\mid^{2}\mid \mathbf{x}-\mathbf{y}\mid^{-1}d\mid \mathbf{y}\mid\right)\psi_{i}\left(\mathbf{x}\right)=0;\quad(1)$$

здесь ψ_i (**x**) — одноэлектронная волновая функция; интегрирование производится по рассматриваемой ячейке. Под номером квантового состояния *i* подразумевается совокупность {n, *m*, **k**}. Квантовые числа *n*, *m* определены в п. 1, \overline{n} обозначает для краткости совокупность nl_0 .

Внутри ячейки решение уравнения (1) будем искать в виде разложения по сферическим гармоникам (используется 8 гармоник) *):

$$\psi_{k\bar{n}m}(\mathbf{x}) = \sum_{l=m}^{7} i^{l} A_{\bar{n}ml}(k) f_{l}[E_{\bar{n}m}(k);r] Y_{lm}^{k0}(\theta, \varphi).$$
(2)

В качестве полярной оси для сферических гармоник выбрано направление k (k⁰ — орт этого направления); r, θ, φ — сферические координаты x.

Чтобы получить уравнение для радиальной функции f_l (r), подставим (2) в (1), умножим уравнение на $i^{-l}Y_{lm}^*$ (θ , φ) и проинтегрируем по угловым переменным θ , φ . После несложных преобразований получаем уравнение для функции f_l (r)

$$\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{df_l}{dr} \right) + \left[E_{\bar{n}m} \left(k \right) - V \left(r \right) - \frac{l \left(l+1 \right)}{2r^2} \right] f_l \left(r \right) = 0, \tag{3}$$

^{*)} Е. С. Павловским и В. А. Тарасовым (частное сообщение) расчетно показана достаточность восьми гармоник в случае отсутствия потенциала («тест пустой ячейки»).

где

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \sum_{i',m'} \varepsilon_{m'} \sum_{l'=m'}^{7} \int \frac{6k'^2 dk'}{k_0^3} A_{\bar{n}m'l'}^2(k') \int_{s'}^{r_0} U_0(r,r') f_{l'}^2(r') r'^2 dr', \quad (4)$$
$$U_0(r,r') = \begin{cases} 1/r' & \text{если} \quad r < r', \\ 1/r, & \text{если} \quad r > r', \end{cases} \qquad \varepsilon_m = \begin{cases} 1, m = 0, \\ 2, m \neq 0. \end{cases}$$

Необходимо иметь в виду, что всюду рассматривается случай компенсированных спинов, поэтому в формуле (4) учтен множитель 2, как результат суммирования по спину. Под k мы всегда понимаем безразмерную величину kr_0 , причем r_0 — радиус ячейки. Интегрирование по kпроизводится по всем заполненным состояниям, т. е. лежащим ниже поверхности Ферми. Исходя из того, что объемединичной ячейки в k-пространстве равен $(2\pi)^3 (4\pi r_0^3/3)^{-1}$, легко получаем максимально возможное значение $k_0 = (9\pi/2)^{1/3} = 2,418$.

Функцию $f_l(r)$ удобно нормировать так: $\int_{0}^{70} f_l^2(r) r^2 dr = 1$. Чтобы выполнить условие нормировки функции $\psi_{k\bar{n}m}$, необходимо удовлетворить условию $\sum_{l=m}^{7} A_{\bar{n}ml}^2(k) = 1$.

Коэффициенты A(k) можно найти, используя граничные условия. В приближении Вигнера — Зейтца граничные условия Блоха связывают значения функции и ее производной в диаметрально противоположных точках сферы $r = r_0$:

$$\psi(r_{0}, \theta, \varphi) e^{-ik\cos\theta} = \psi(r_{0}, \pi - \theta, \pi + \varphi) e^{ik\cos\theta},
e^{-ik\cos\theta} \frac{\partial\psi}{\partial r}\Big|_{r_{0}, \theta, \varphi} = -e^{ik\cos\theta} \frac{\partial\psi}{\partial r}\Big|_{r_{0}, \pi - \theta, \pi + \varphi}.$$
(5)

Подставляя разложение (2), умножая (5) на $i^{-l}Y_{lm}^*(\theta, \varphi)$ и интегрируя по угловым переменным, имеем

$$\begin{cases} \sum_{l'=m}^{7} A_{\bar{n}ml'}(k) a_{ll'm}(k) f_{l'}(r_0) = 0, \quad \text{если} \quad l \text{ нечетно,} \\ \sum_{l'=m}^{7} A_{\bar{n}ml'}(k) a_{ll'm}(k) \frac{df_{l'}}{dr} \Big|_{r=r_0} = 0, \quad \text{если} \quad l \text{ четно,} \end{cases} \end{cases}$$
(6)

где коэффициенты

$$a_{ll'm}(k) = i^{l'-l} \int Y^*_{lm} Y_{l'm} e^{-ih\cos\theta} d\Omega.$$

С помощью разложения плоской волны по сферическим гармоникам и формулы Гаунта можно вычислить эти коэффициенты.

Система (6) имеет нетривиальные решения, если определитель системы отличен от нуля. Решая уравнение (3), составляем заранее таблицу значений функции $f_l(r)$ и ее производной на границе ячейки при пробных значениях E. Поскольку $a_{ll'm}$ являются функциями k, то определитель системы (6) является функцией E и k. Равенство нулю определителя и дает искомую связь между энергией и квазиимпульсом ($E_{nl_0m}(k)$). Для вычисления потенциала V(r) (4) необходимо знание радиальных

Для вычисления потенциала V (r) (4) необходимо знание радиальных функций как наружных, так и внутренних электронов. Использование описанной выше схемы расчета непригодно для радиальных функций

200

внутренних электронов, поскольку эти функции локализованы вблизи ядра. Вследствие этого, начиная с некоторого места, истинные значения функций становятся ничтожно малыми и в результате неточного знания собственного значения и неизбежных ошибок численного счета мы попадаем на экспоненциально растущее решение. Для нахождения собственных значений и функций f_l (r) внутренних электронов применяется методика, основанная на точном решении уравнения (3) совместно с использованием квазиклассического приближения. Собственное значение энергии получается из условия гладкости сшивания двух кусков кривой.

В качестве начального приближения для потенциала при достаточно больших степенях сжатия естественно взять потенциал Томаса — Ферми сжатого атома при T = 0. Ограничиваться одним начальным приближением нецелесообразно, так как получается существенное отличие от точного решения задачи. Например, как показывают расчеты, в Dy при $\delta = 2$ $p_{\text{кин}} = 0,719$ для последнего приближения и $p_{\text{кин}} = 2,92$ для начального приближения, а при $\delta = 4$ имеем соответственно $p_{\text{кин}} = 7,52$ вместо значения 13,85.

Даже в тех случаях, когда потенциал Томаса — Ферми является хорошим приближением к «самосогласованному» потенциалу, итерационный процесс, как правило, расходится (мы уже отмечали это обстоятельство в п. 1). Особенно большие трудности возникают при $\delta \sim 1$, когда статистический потенциал становится плохим начальным приближением, а кроме того, существуют дополнительные факторы (например, неустойчивость *d*-полос в процессе приближения *)), способствующие расходимости. Возникшие таким образом трудности привели к двум математическим задачам:

а) каким образом изменить методику расчета, чтобы процесс последовательных приближений сходился;

б) как найти улучшенное начальное приближение.

Итак, по существу, мы имеем дело с решением уравнения

$$\varphi_{\delta}(x) = A_{\delta} \varphi_{\delta}(x), \qquad (7)$$

где A_{δ} — нелинейный оператор, описывающий совокупность действий, изложенных ранее, x — пространственная переменная, φ_{δ} — потенциал, а δ — относительная плотность.

В наших расчетах потенциала самосогласованного поля применяется следующая методика. С помощью начального (нулевого) приближения φ^0 получаем энергетические полосы и новое приближение φ^1 . Задавая φ^1 , находим φ^2 . Новое приближение ищем в виде $\varphi^3 = \beta \varphi^1 + (1 - \beta) \varphi^0$, где число β найдем по формуле

$$\beta = -\int \Delta \varphi^0 \left(\Delta \varphi^1 - \Delta \varphi^c \right) x^2 \, dx \, \Big/ \int \left(\Delta \varphi^1 - \Delta \varphi^c \right)^2 x^2 \, dx, \ \Delta \varphi^n = \varphi^{n+1} - \varphi^n.$$

Используя таким образом полученное φ^3 , найдем φ^4 и $\varphi^5 = \beta \varphi^4 + (1 - \beta) \varphi^3$ и т. д. Число β в процессе получения новых приближений не меняется **).

Допустим, что начальное приближение φ^0 достаточно близко к решению; тогда оператор в (1) можно линеаризовать:

$$A arphi = A arphi^0 + A_\pi \left(arphi - arphi^c
ight).$$

^{*)} Так, для Dy в нулевом приближении происходит заполнение 5d, в то время как в первом приближении заполняется 4f.

^{**)} При плохой сходимости или расходимости этого процесса попытки пересчета β, как показывает опыт, не улучшают положения.

² УФН, т. 100, вып. 2

По-видимому, уже такое приближение передает общий характер итерационного процесса. В таком случае мы имели бы дело с линейным неоднородным уравнением. Можно показать, что применяемый нами метод в линейном случае является одним из вариантов градиентного метода.

С помощью описанной пропедуры проводились расчеты для многих элементов (Fe, Al, K, Pb и др.) при различных степенях сжатия. Для получения удовлетворительных результатов достаточно, как правило, трех — пяти счетных приближений. Число приближений возрастает при δ~1. В таких случаях β-процесс часто даже расходится. Сущность другого используемого нами метода заключается в построении нового приближения по полученным с помощью двух чисел, которые находятся из условия минимума невязки. Особенно полезной оказывается у-процедура, в которой новое приближение ищется в виде $\overline{\varphi} = \varphi^n + \gamma (\varphi^m - \varphi^n)$, где

$$\gamma = -\int \Delta \varphi^n \left(\Delta \varphi^m - \Delta \varphi^n \right) x^2 \, dx \, \Big/ \, \int \left(\Delta \varphi^m - \Delta \varphi^n \right)^2 x^2 \, dx.$$

Эта методика позволяет использовать приближения, полученные на разных этапах процесса. Сходимость процесса последовательных приближений можно определить условием $m_n \ll m_0$, где $m_n = \int (\Delta \varphi^n)^2 x^2 \, dx$. Если при какой-нибудь степени сжатия 8 решение уже найдено, улучшенное начальное приближение в окрестности в можно построить по потенциалу Томаса — Ферми и известному решению, пользуясь тем, что отношение функций меняется в этой окрестности слабее, чем сами функции.

3. Вывод формулы для давления при T=0. Тепловая энергия и тепловое давление электронов

Воспользуемся общей квантовомеханической формулой для производной тока по времени 30 (все величины рассматриваются как функции времени и координат всех частиц — как ядер, так и электронов):

$$m_{\alpha} \frac{\partial j_{\alpha\mu}}{\partial t} = -\sum_{\lambda,\nu} \frac{\partial T_{\alpha\mu,\lambda\nu}}{\partial q_{\lambda\nu}} - \Psi \Psi^* \frac{\partial U}{\partial q_{\alpha\mu}},$$

$$T_{\alpha\mu,\lambda\nu} =$$

$$= -\frac{1}{4m_{\lambda}} \left(-\Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial q_{\lambda\nu} \partial q_{\alpha\mu}} - \Psi \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial q_{\lambda\nu} \partial q_{\alpha\mu}} + \frac{\partial \Psi}{\partial q_{\alpha\mu}} \frac{\partial \Psi^*}{\partial q_{\lambda\nu}} + \frac{\partial \Psi}{\partial q_{\lambda\nu}} \frac{\partial \Psi^*}{\partial q_{\lambda\nu}} \right);$$
(8)

здесь $q_{\alpha\mu}$ означает μ -ю координату частицы α , $\Psi(t, q)$ — волновая функция системы частиц.

Проинтегрируем уравнение (8), взятое для µ-й координаты n-й частицы по конфигурационному пространству всех остальных частиц:

$$m_n \frac{\partial}{\partial t} \int j_{n\mu} d\tau_n = -\sum_{\lambda, \nu} \int \frac{\partial T_{n\mu, \lambda\nu}}{\partial q_{\lambda\nu}} d\tau_n - \int \frac{\partial U}{\partial q_{n\mu}} \Psi^* \Psi d\tau_n; \qquad (9)$$

здесь

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}}, \quad \frac{\partial U}{\partial q_{n\mu}} = \sum_{j \neq n} Z_n Z_j \frac{\partial}{\partial q_{n\mu}} \left(\frac{1}{r_{nj}}\right)$$

Первый интеграл в правой части равен нулю, если индекс λ не относится к *n*-й частице. Слева стоит μ -я проекция плотности силы f_n , действующей на п-ю частицу.

202

Введем обозначение $\int |\Psi|^2 d\tau_{nm} = \Gamma_{nm} (q, q')$, где $d\tau_{nm}$ — элемент конфигурационного пространства без координат двух частиц. После суммирования (9) по *n* получим выражение для полной плотности силы:

$$f_{\mu} = -\sum_{\nu} \frac{\partial T_{\mu\nu}(q)}{\partial q_{\nu}} - \sum_{n, j} Z_n Z_j \int_{\Omega} \Gamma_{nj}(q, q') \frac{\partial}{\partial q_{\mu}} \frac{1}{|q-q'|} dq',$$
$$T_{\mu\nu}(q) = \sum_{n} \left[\int T_{n\mu, n\nu} d\tau_n \right]_{q_n=q}, \ \Omega$$
-объем всего пространства.

где

Найдем силу, действующую на некоторый выделенный объем ω (например, элементарную ячейку кристалла):

$$F_{\mu} = \int_{\omega} f_{\mu}(q) dq =$$

= $-\oint_{\omega} \sum_{\nu} T_{\mu\nu}(q) n_{\nu} ds - \sum_{n,j} Z_n Z_j \int_{\omega} dq \int_{\Omega} dq' \Gamma_{nj}(q,q') \frac{\partial}{\partial q_{\mu}} \frac{1}{|q-q'|};$ (10)

 $\{n_{v}\}$ — нормаль к поверхности ячейки. $\Gamma_{nj}(q, q')$ есть вероятность того, что *n*-я частица находится в точке *q*, а *j*-я — в точке *q'*. $\gamma_{n}(q) = \int |\Psi|^{2} d\tau_{n}$ — вероятность того, что *n*-я частица находится в точке *q*. Разность $\Gamma_{nj}(q, q') - \gamma_{n}(q) \gamma_{j}(q') = -\Gamma_{nj}(q, q')$ описывает явление обмена. Плотность электрического заряда равна $\rho(q) = \sum_{n} Z_{n} \gamma_{n}(q)$.

Разобьем теперь интеграл $\int dq'$ в (10) на две части:

$$\int_{\omega} dq' \quad \mathbf{u} \quad \int_{\Omega-\omega} dq'.$$

Первая часть даст нуль, так как при замене q на q' и наоборот подынтегральное выражение меняет знак. Хотя полная сила F_{μ} равна нулю, из (10) можно выделить силу $F_{\mu}^{(gh)}$, действующую на данную ячейку g со стороны любой другой ячейки h, а также поверхностные силы. Именно через обе эти величины будет выражено в дальнейшем давление. Удобно разделить второй член в правой части формулы (10) на два слагаемых:

$$\sum_{n,j}^{n\neq j} Z_n Z_j \int_{\omega} dq \int_{\Omega-\omega} dq' \Gamma_{nj}(q,q') \frac{\partial}{\partial q_{\mu}} \frac{1}{|q-q'|} = \\ = \int_{\omega} \rho(q) dq \int_{\Omega-\omega} \rho(q') dq' \frac{\partial}{\partial q_{\mu}} \frac{1}{|q-q'|} - \\ - \int_{\omega} dq \int_{\Omega-\omega} dq' \frac{\partial}{\partial q_{\mu}} \frac{1}{|q-q'|} \sum_{n,j} Z_n Z_j \{\Gamma_{nj}(q,q') + \delta_{nj} \gamma_n(q) \gamma_n(q')\}.$$
(11)

Теперь используем тот факт, что ядра можно считать неподвижными. Слагаемые, происходящие от ядер в тензоре $T_{\mu\nu}(q)$, исчезнут, а останется только вклад от взаимодействия ядер в первом электростатическом члене в формуле (11). Однако для электронейтральных ячеек с достаточно хорошей симметрией всем этим членом можно пренебречь, как об этом было упомянуто в п. 1. Итак, в выражении для силы F_{μ} остались лишь электронные члены. Введем удобные обозначения: N — общее число электронов,

$$\begin{split} \rho(q) &= \sum_{n} \gamma_{n}^{e}(q) = N \int |\Psi(q_{1}, q_{2}, \ldots, q_{N})|^{2} d\tau_{2} \ldots d\tau_{N}, \\ \Gamma(q, q') &= \sum_{n, j} \Gamma_{nj}^{e}(q, q') = N (N-1) \int |\Psi(q, q', q_{3}, \ldots, q_{N})|^{2} d\tau_{3} \ldots d\tau_{N}, \\ \rho(q, q') &= N \int \Psi^{*}(q', q_{2}, \ldots, q_{N}) \Psi(q, q_{2}, \ldots, q_{N}) d\tau_{2} \ldots d\tau_{N}. \end{split}$$

В этих равенствах использована антисимметрия волновой функции $\Psi(q_1, q_2, \ldots, q_N)$. Тензор напряжений $T_{\mu\nu}(q)$ выражается через матрицу плотности в виде

$$T_{\mu\nu}(q) = \frac{1}{4} \left[-\frac{\partial^2 \rho(q', q)}{\partial q_{\mu} \partial q_{\nu}} - \frac{\partial^2 \rho(q', q)}{\partial q'_{\mu} \partial q'_{\nu}} + \frac{\partial^2 \rho(q', q)}{\partial q'_{\mu} \partial q_{\nu}} + \frac{\partial^2 \rho(q', q)}{\partial q_{\mu} \partial q_{\nu}} + \frac{\partial^2 \rho(q', q)}{\partial q_{\mu} \partial q'_{\nu}} \right]_{q'=q}.$$
 (12)

Подставим (11) в (10) и, опуская первый член, получим силу, действующую на *g*-ю ячейку:

$$F_{\mu}^{(g)} = -\int_{\omega_{\sigma}} \sum_{\nu} T_{\mu\nu}(q) \, n_{\nu} \, ds + \sum_{h \neq g} F_{\mu}^{(gh)}, \tag{13}$$

$$F_{\mu}^{(gh)} = -\int_{\omega_g}^{\circ} dq \int_{\omega_h} dq' \left\{ \Gamma\left(q, q'\right) - \rho\left(q\right) \rho\left(q'\right) \right\} \frac{\partial}{\partial q_{\mu}} \frac{1}{|q-q'|} .$$
(14)

Для вычисления давления нужно найти работу сил между ячейками при равномерном расширении тела по всем направлениям в отношении $1 + \alpha$. Найденное изменение энергии системы δE нужно разделить на изменение объема $\delta V = 3\alpha\omega$, приходящееся на одну ячейку, умноженное на число ячеек, и в частном изменить знак. Работа поверхностной силы равна среднему значению $T_{\mu\nu}(q)$ на поверхности ячейки, умноженному на изменение объема. Вклад в давление, вносимый этой силой, мы называем кинетическим давлением и обозначаем так:

$$p_{\text{кин}} = \int p_{\text{кин}}(q) \frac{d\Omega}{4\pi} , \qquad (15)$$

$$p_{\text{кин}}(q) = \sum_{\mu,\nu} T_{\mu\nu}(q) \ n_{\mu}n_{\nu} = \frac{1}{4} \left[-\frac{\partial^2 \rho(q, q')}{\partial n^2} - \frac{\partial^2 \rho(q, q')}{\partial n'^2} + 2 \ \frac{\partial^2 \rho(q, q')}{\partial n \ \partial n'} \right]_{q=q'}.$$
 (16)

Работа кулоновских сил $F^{(gh)}_{\mu}$ записывается в виде

 $\alpha \sum_{q,h} \mathbf{F}^{(gh)} \mathbf{R}_{gh}/2,$

где \mathbf{R}_{gh} — расстояние между центрами *g*-й и *h*-й ячеек. Вклад в давление, вносимый этими силами, мы называем обменным давлением и обозначаем

$$p_{\text{обм}} = -(1/6\omega) \sum_{h \neq 0} \mathbf{F}^{(0, h)} \mathbf{R}_{0, h}.$$
(17)

Индекс 0 означает рассматриваемую ячейку. Таким образом, полное давление

$$p = p_{\rm KMH} + p_{\rm obm}.\tag{18}$$

Изложенный здесь вывод впервые был опубликован в работе Гандельмана ¹⁸. В работе Дмитриева ¹⁷ полученный здесь результат для давления выводится другим путем: по теории возмущений непосредственно рассчитывается малое изменение энергии при малом изменении объема. Нас будет интересовать в дальнейшем частный случай, когда волновая функция системы представляется в виде определителя из одноэлектронных функций ψ_i (q). В этом случае легко получаются известные формулы

$$\begin{split} \rho(q, q') &= \sum_{i=1}^{N} \psi_{i}^{*}(q') \psi_{i}(q), \ \rho(q) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_{i}(q)|^{2}, \\ \Gamma(q, q') &- \rho(q) \rho(q') = - |\rho^{+}(q, q')|^{2} - |\rho^{-}(q, q')|^{2}; \end{split}$$

здесь ρ^+ — часть матрицы плотности для электронов с одним направлением спина, ρ^- — для электронов с противоположным направлением спина. Тогда формула для $p_{\text{кин}}(q)$ приобретает вид

$$p_{\text{RuH}}(q) = \frac{1}{4} \sum_{i} \left[-\psi_{i}^{*}(q) \frac{\partial^{2}\psi_{i}(q)}{\partial n^{2}} - \psi_{i}(q) \frac{\partial^{2}\psi_{i}^{*}(q)}{\partial n^{2}} - 2 \left| \frac{\partial\psi_{i}(q)}{\partial n} \right|^{2} \right].$$
(19)

Основываясь на приближении сферических ячеек и используя формулу (2), получаем (после усреднения по различным направлениям квазиимпульса) следующую формулу для кинетического давления в атомных единицах $(e^2/a_0^4 = 2,93 \cdot 10^8 \text{ arm})$ *):

$$p_{KUH} = \frac{1}{4\pi} \sum_{\vec{n}, m} \varepsilon_m \int \frac{3k^2 dk}{k_0^3} \sum_{l=m}^7 A_{\vec{n}ml} (k) \{ [f_{\vec{n}ml} (k, r_0)]^2 - f_{\vec{n}ml} (k, r_0) f_{\vec{n}ml}'' (k, r_0) \}, \\ E_{\vec{n}m} (k) \leqslant E_F.$$
(20)

Из (20) видно, что вклад внутренних электронов в кинетическое давление ничтожен, так как радиальные волновые функции f_{mml} (k, r_0) на поверхности ячейки для этих электронов очень малы.

Коснемся теперь вопроса о тепловой энергии и тепловом давлении электронов. Читателя, интересующегося подробностями, отсылаем к работе ¹⁸.

Электронная теплоемкость C_T выражается через собственные значения энергии $E_i(k)$ следующим образом:

$$C_T = \sum_i E_i \left(\frac{\partial f_i}{\partial T}\right)_{N, V}, \qquad (21)$$

где

$$f_i = [1 + e^{(E_i - \mu)/T}]^{-1}.$$

Химический потенциал µ определяется из условия нормировки

$$\sum_{i} f_i = N, \tag{21'}$$

где N-число электронов. Напомним, что суммирование по *i* означает суммирование по полосам и интегрирование по квазиимпульсу.

В нашем случае после элементарных преобразований имеем

$$C_{T} = \sum_{\bar{n}, m} \varepsilon_{m} \int_{0}^{k_{0}} \frac{6k^{2} dk}{k_{0}^{3}} \frac{x_{\bar{n}m} [x_{\bar{n}m} + (d\mu/dT)]}{e^{x_{\bar{n}m}} + e^{-x_{\bar{n}m}} + 2}, \qquad (22)$$

$$\frac{d\mu}{dT} = -\frac{\sum_{\bar{n},\,m} \varepsilon_m \int_0^{k_0} \frac{k^2 x_{\bar{n}m} \, dk}{e^{\bar{n}\bar{n}m} + e^{-\bar{x}\bar{n}\bar{m}} + 2}}{\sum_{\bar{n},\,m} \varepsilon_m \int_0^{k_0} \frac{k^2 \, dk}{e^{\bar{x}\bar{n}m} + e^{-\bar{x}\bar{n}\bar{m}} + 2}};$$
(23)

*) Во всех расчетах мы приводим давление в ед. 106 атм.

здесь $x_{\overline{n}m} = [E_{\overline{n}m}(k) - \mu]/T$. Условие для вычисления μ имеет вид

$$\sum_{\bar{n},m} \varepsilon_m \int_0^{R_0} \frac{6k^2 dk}{k_0^3} \frac{1}{1 + e^{x_{\bar{n}}}} = Z$$

Знание теплоемкости позволяет найти тепловую энергию

$$E_T = \int_0^T C_T \, dT$$

и тепловое давление

$$p_T = T \int_0^T \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial E_T}{\partial V} \right)_T dT.$$

Используя определение φ и γ_e (см. п. 1), можно получить простую формулу

$$\gamma_e = -\frac{\partial \ln \bar{\varphi}}{\partial \ln \delta} \frac{\bar{\varphi}}{\varphi} , \qquad (24)$$

где $\overline{\varphi} = \frac{1}{T} \int_{0}^{T} \varphi \, dT$. При низких температурах $\overline{\varphi} \approx \varphi$ и $\gamma_e = -\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \ln \delta}$.

II. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Теория, изложенная в гл. I, послужила основой расчетов, к анализу которых мы приступаем.

1. Алюминий

Поскольку Al обнаруживает весьма необычные свойства при сжатии, расчеты для него проведены особенно подробно: $\delta = 0.658$; 1.01; 1.48; 1.96; 2.44; 2.95; 3.5; 4.18; 5.5; 7.

В атоме алюминия имеет место конфигурация $1s^22s^22p^63s^23p$, а уровень 3d лежит выше 3p на 0,148 ат. ед. ². Однако в металле Al наружный электрон находится в 3d-полосе, а не 3p. Правда, подполоса 3d0, в которой расположен наружный электрон, направлена вниз и при больших k волновая функция электрона содержит большую примесь s- и p-состояний. Этот факт продемонстрирован в табл. II. При нормальной плотности

Таблица II

Числа заполнения электронов по состояниям n_l

δ=	1,01	δ=2,44						
ı	3d0	l 3d0		3d 1	3d2			
$\begin{array}{c} 0\\ 1\\ 2\\ 3 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,650 \\ 0.235 \\ 0,009 \\ 0,077 \end{array}$	0 1 2 3	$\begin{array}{c} 0,303\\ 0,152\\ 0,152\\ 0,088\end{array}$	0,023 0,153 0,010	 0,091 0,002			
$n_l = \varepsilon_m \int\limits_{E(k) \leqslant E_F} \frac{6k^2}{k_0^3} A_l^2(k) dk.$								

206

 $(\rho_0 = 2,7 \ e/cm^3)$ наружный электрон расположен в подполосе 3d0, причем $k_F = 1,919$, так как полоса 3d0 заполнена наполовину. Характерно, что при сжатии ширина подполосы 3d0 уменьшается, а подполосы 3d1 и 3d2 расширяются. При $\delta = 1,01$ расстояние энергии Ферми E_F от края 3d0

равно 0,033 ат. ед., при $\delta = 1,48$ это расстояние составляет только 0,018 ат. ед., а при $\delta = 1,96$ всего 0,003 ат. ед.

Здесь мы наблюдаем очень любопытную электронную перестройку, заключающуюся в повороте направления 3d0 при сжатии. На рис. 1 видно, что при $\delta = 2,44 E_F$ уже пересекает все три подполосы 3d одновременно, причем у 3d0 имеет место даже тройное пересечение. При дальнейшем сжатии Е_F уже все время пересекает сразу все три подполосы 3d, причем их ширина возрастает при сжатии. Эта своеобразная перестройполос очень существенна для ка коэффициента объяснения свойств Грюнайзена электронов в Al, что мы увидим в дальнейшем.

На рис. 2 изображена кривая холодного давления p (δ). При нормальной плотности имеется ошибка



в давлении около 0,5 млн. *атм.*, которая действует вплоть до сжатий $\delta \sim 2,5$. В дальнейшем расчетные данные по давлению выше, чем соответствующие результаты по ТФП. Например, при $\delta = 5,5$ статистиче-



ское значение равно 25,7 млн. *атм* вместо 35,6 млн. *атм* по нашему расчету. При $\delta = 10$ происходит полное слияние кривых давления.

Как видно из табл. III, вначале вклады 3s- и 3d-полос в давление примерно одинаковы, а при увеличении плотности вклад заполненной 3s-полосы гораздо существеннее.

На кривой холодного давления отчетливо виден перегиб в области $\delta \sim 2$, связанный с описанной выше электронной перестройкой. Переходя к тепловым свойствам Al, следует отметить, что здесь $\varphi/2$ слабо зависит

Таблица III

Вклады в кинетическое давление от различных полос в Al

8	2p	38	3d	δ	2p	35	3d
1,01 1,48 1,96 2,44	-0,012 -0,062 -0,168 -0,317	0,376 1,278 2,825 4,905	0,700 1,648 3,005 3,930	$2,95 \\ 3,50 \\ 5,50 \\ 7,00$	$\begin{array}{c} -0,522 \\ -0,713 \\ -0,293 \\ +1,782 \end{array}$	7,980 12,01 35,25 58,20	$4,455 \\5,88 \\12,98 \\19,11$

от температуры почти во всей области сжатия, кроме области перестройки, где сильно меняется структура 3d0-полосы. Это происходит в области $\delta \approx 2 - 3$. При низких температурах при нормальной плотности расчетное значение $\varphi/2 = 26,58$, что дает $\varphi = 518 \ \frac{\partial pc}{c} \cdot cpad^{2}$. Это хорошо согласуется с экспериментальным значением 500 $\frac{\partial pc}{c} \cdot cpad^{2}$.

Плотность электронных состояний на поверхности Ферми вначале (при малых δ) растет, достигает максимума при $\delta \approx 2,4$, а затем, когда подполосы 3*d* идут одновременно вверх и ширина их увеличивается с ростом δ , начинает падать. Это приводит к появлению области отрицательных γ_e при $1 < \delta < 2,4$, переходу γ_e через нуль и быстрому росту γ_e в области положительных значений (рис. 3).



Рис. 3.

Наличие области отрицательных γ_e и перегиба в кривой холодного давления должно приводить к повороту ударной адиабаты Al вправо при $\delta \approx 2$. Как показывают экспериментальные данные, опубликованные в работах ^{31, 32}, такой поворот ударной адиабаты действительно имеет место вблизи $\delta \approx 2$. В дальнейшем, при переходе в область больших

^{*)} Для получения ф в системе CGSE нужно ф/2 у нас умножить на 9,4.56/A.

положительных значений γ_e , следует ожидать поворота ударной адиабаты влево. На примере Al, который всегда считался «простым» металлом с точки зрения тепловых свойств электронов, мы видим, что при сжатии наблюдается характерное изменение 3d0-полосы и связанные с ним аномальные свойства γ_e . Поэтому говорить об Al как о «простом» металле, как это получается в рамках статистической теории, не представляется возможным. Отметим, что полученная структура полос при $\delta = 1$ в Al в сферическом приближении мало отличается от более точных данных Сегалла ³⁵.

2. Железо

Рассмотрим энергетическую структуру типичного представителя групны переходных металлов — железа. Расчеты были проведены в диапазоне сжатий $0.75 \leqslant \delta \leqslant 8$ (см. ²⁷). Картина электронного спектра для нормальной плотности такова: заполненная полоса 4s расположена ниже 3d, причем полностью заполнена 3d2, а на 3d1 и 3d0 находятся два электрона. Заметим, что взаимное расположение полос 4s и 3d такое же, как и расположение соответствующих уровней в атоме Fe. При сжатии энергетическая структура претерпевает характерное изменение — «уход 4s-полосы». При трехкратном сжатии полоса 4s заполняется частично и перекрывается с 3*d*. Величина перекрытия равна 0,35 ат. ед. При $\delta = 4$ перекрытие уменьшается до 0.14, а на 4s находится ничтожная доля электронов. При дальнейшем сжатии полоса 3d опускается и становится полностью заполненной, а полоса Зр заполняется частично и содержит четыре электрона вместо шести. На рис. 4 представлена расчетная зависимость p (δ), а также экспериментальная кривая Альтшулера и др. ⁶ и расчетная кривая Калиткина, выполненная по методу ТФП 5. Полученные результаты ближе к экспериментальным данным, чем кривая ТФП.



Отметим, что при $\delta \ll 2$ вклады 4s- и 3d-полос в кинетическое давление примерно одинаковы, а затем главную роль играет вклад 3d-полосы. При больших сжатиях ($\delta > 4$) становится также существенным вклад 3p. Кратко опишем тепловые свойста электронов в Fe. При $\delta = 1$ E_F проходит несколько выше подполосы 3d2 (0,012 ат. ед.), которая полностью заполнена. Поэтому при T < 0,012 ат. ед. $\varphi/2$ меньше, чем при более высоких температурах, когда начинает играть роль возбуждение подполосы 3d2. Расчет $\varphi/2$ показал большое абсолютное значение этой величины, свойственное переходным металлам при низких температурах и нормальной плотности, а также характерное для переходных металлов существенное изменение $\varphi/2$ с температурой. В табл. IV приведено значение γ_e в Fe.

δ 	0,746	1,073	2,005	3	4	5
$\begin{array}{c} 0,004\\ 0,007\\ 0,010\\ 0,025\\ 0,040\\ 0,070\\ 0,100\\ \end{array}$	1,434 1,483 1,607 1,810 1,716 1,462 1,278	$\begin{array}{c} 1,439\\ 1,387\\ 1,369\\ 1,379\\ 1,386\\ 1,282\\ 1,169\end{array}$	$\begin{array}{c} 0,953\\ 1,018\\ 1,068\\ 1,032\\ 1,004\\ 1,040\\ 1,189\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,572\\ 0,571\\ 0,566\\ 0,550\\ 0,660\\ 0,810\\ 0,923 \end{array}$	$0,509 \\ 0,507 \\ 0,497 \\ 0,400 \\ 0,388 \\ 0,605 \\ 0,764$	$\begin{array}{c} 0,397\\ 0,395\\ 0,378\\ 0,260\\ 0,192\\ 0,308\\ 0,449\\ \end{array}$

Таблица IV

Здесь мы имеем дело с обычным случаем, когда с ростом плотности вещества падает плотность электронных состояний на поверхности Ферми, а следовательно, γ_e положительно. Из таблицы видно, что в области $\delta = 1 - 2$ при высоких температурах γ_e у Fe близко к единице, что



находится в хорошем согласии с экспериментальными данными. С возрастанием б у_е уменьшается.

3. Никель и медь

У Ni на два электрона больше, чем у Fe. Верхней полосой является также 3d-полоса. Проводились расчеты для степеней сжатия следующих δ: 0,75; 1, 1,5; 2; 3; 5. При $\delta = 1$ (рис. 5) заполнены полоса 4s и подполоса 3d2. Подполосу $3d1 E_F$ пересекает при $k_F = 2,25$, что близко к краю подполосы. Это обстоятельство создает очень большую плотность электронных состояний в месте пересечения. На 3d0 находится в среднем 0.77 электрона, а на подполосе 3d1 - 3.23 электрона. При $\delta = 2$ сильно возрастает общая ширина 3d-полосы (0,73 ат. ед. против 0,29 при δ = 1), но характер расположения полос остается прежним. При $\delta = 3$ (рис. 6)

произошла перестройка полос. Поверхность Ферми находится внутри 4s-зоны. На 4s находится всего 0,5 электрона. На рис. 7 приводится картина электронных полос для $\delta = 5$, чтобы продемонстрировать начало превращения металла в диэлектрик, о чем мы подробно говорили в п. 1 гл. I.

Рассмотрим теперь тепловые свойства никеля. В рамках нашего метода удалось объяснить наблюдаемое большое отношение коэффициен-



имеет место даже при больших сжатиях, поскольку и в этом случае E_F близко к краю 3d1. В области $\delta \sim 5$ в связи с превращением в диэлектрик наблюдается резкое падение $\overline{\varphi}/2$ при увеличении плотности. Это очень существенно сказывается на ходе коэффициента Грюнайзена γ_e , представленного в табл. V. Видно, что при $\delta = 3$ γ_e значительно больше,

	δ=0,75	1,0	1,5	2,0	3,0
$\begin{array}{c} 0 & 004 \\ 0,007 \\ 0,010 \\ 0,025 \\ 0,040 \\ 0,070 \\ 0,100 \end{array}$	2,027 1,792 1,614 1,444 1,473 1,506 1,297	$\begin{array}{c}1,470\\1,484\\1,504\\1,446\\1,408\\1,295\\1,185\end{array}$	$\begin{array}{c} 1,012\\ 1,132\\ 1,216\\ 1,396\\ 1,379\\ 1,298\\ 1,195\end{array}$	$\begin{array}{c} 0,429\\ 0,706\\ 0,896\\ 1,364\\ 1,487\\ 1,415\\ 1,303 \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,256\\ 2,714\\ 2,723\\ 3,629\\ 3,604\\ 2,947\\ 2,280\end{array}$

Таблица V

чем при $\delta = 2$. При $\delta = 3$ полоса 3d почти заполнена и возможности для возбуждения электронов малы. Сама величина γ_e при низких температурах и нормальной плотности близка к 1,5, а при высоких — к 1,0, что находится в разумном согласии с экспериментами.





В атоме Cu *M*-оболочка целиком заполнена и один (наружный) электрон располагается на 4*s*-уровне, а щель между уровнями 4*s* и 3*d*



равна 0,23 ат. ед., в то время как в атоме Fe 4s находится ниже 3d на 0,13 ат. ед., а минимальный зазор между этими уровнями наступает в атоме Ni *). Однако наши расчеты показали, что при нормальной плотности металлов Fe, Ni, Cu 4s- и 3d-зоны перекрываются, но поверхность Ферми лежит внутри 3d-зоны. Тем не менее расчеты при плотностях меньше нормальной дают основание полагать, что при переходе к случаю изолированного атома мы получим то взаимное расположение уровней этих трех элементов, которые только что описали. Действительно, расчет для Си при $\delta = 0.3$ дал ширину щели ~0,16, причем 4s находится выше 3d.

Расчеты в Си проведены для $\delta = 0.75, 1, 1.5, 2, 3, 5$. На рис. 8 $(\delta = 1)$ видно, что в подполосе 3d0 находится один электрон. В этом месте плотность электронных состояний невелика. Здесь мы имеем уже большую примесь *р*-состояний. Например, при k = 2 имеем следующие значения коэффициентов $A_1(k)$: $A_0 = 0.006, A_1 = 0.610, A_2 = 0.779, A_3 = 0.081$.

Рис. 9. При нормальной плотности электроны из 3*d*- и 4*s*-зон распределяются по состояниям с различными эначениями орбитального момента *l* следующим образом: $n_0 = 0,70$, $n_1 = 1,03$, $n_2 = 9,09$, $n_3 = 0,13$.

*) Эти данные взяты из расчетов Лэттера ².

Интересно отметить, что в расчете Сегалла ³³ для Си при нормальной плотности методом функций Грина (Кон и Ростокер) получилось то же расположение полос 4s и 3d, что и в нашем сферическом приближении.

Расположение полос при $1 < \delta < 3$ такое же, как и при $\delta = 1$, но ширина их, естественно, больше. При $\delta = 5$ (рис. 9) наружный электрон находится на 4s.



На рис. 10 мы приводим зависимость холодного давления от плотности $p(\rho)$ для Fe, Ni, Cu. Видно, что кривая $p(\rho)$ для Cu лежит ниже, чем такая же кривая для Ni. Такое расположение кривых давления соответствует экспериментальным данным, хотя мы получаем несколько завышенные по сравнению с экспериментальными значения холодного давления в области $\delta \sim 1$, что прежде всего связано с весьма грубой оценкой обменного давления. Ошибка в определении нормальной плотности в Cu та же, что и в Ni ($\sim 30\%$) (табл. VI).

T.	0	б	π	тя	тτ	•	771
τ.	a	υ	11	и	ц	α	¥ 1

Вклады в кинетическое давление от различных полос в Cu

δ	48	3d0	3d1	3d2
0,75 1 1,5 2 3 5	$0,145 \\ 0,433 \\ 1,880 \\ 4,293 \\ 11,050 \\ 44,000$	$\begin{array}{c} 0,118\\ 0,262\\ 0,929\\ 2,231\\ 8,626\\ 26,944 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,314\\ 0,672\\ 2,031\\ 4,263\\ 11,960\\ 43,745 \end{array}$	$\begin{array}{c} -0,043 \\ -0,033 \\ 0,210 \\ 0,804 \\ 3,299 \\ 15,429 \end{array}$

Исследование тепловых свойств электронов в Си показало менее резкие изменения $\varphi/2$, чем в Ni. При T = 0,001 и $\delta = 1$ $\varphi = 133 \ pr/2 \cdot rpad^2$, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 110 $pr/2 \cdot rpad^2$.

При малых δ кривые $\varphi/2$ (*T*) имеют характерный максимум: с возбуждением заполненной подполосы 3*d*1 при $T > 0,002 \varphi/2$ растет, а при T > 0,02, когда возбуждается еще и 3*d*2, $\varphi/2$ начинает падать.

При сжатии этот максимум, уменьшаясь по величине, сдвигается в сторону больших температур. Анализируя поведение у., отметим, что при $1 \leqslant \delta \leqslant 3$ у $_e$ слабо зависит от температуры (0 < T < 0,2) и меняется в промежутке 0,9 < γ_e < 1,4. Нужно иметь в виду, что при высоких температурах, начиная с 0.04, в Fe, Ni, Cu при расчете $\phi/2$ следует учитывать полосы, расположенные выше поверхности Ферми. Такой полосой в этих металлах является 4d.

4. Серебро

Энергетическая структура серебра очень похожа на картину полос в меди с той разницей, что вместо 3d верхней полосой теперь является 4d, а роль 4s играет 5s. На рис. 11 приведена картина полос в Ag при $\delta = 1$.



Наружный электрон находится в подполосе 4d0 ($k_{\rm F} = 1.919$), причем в s-состоянии имеем 0,037 электрона, р-состоянии — 0,297 электрона, R d-состоянии — 0.643 электрона. R Ширина 4d0 в Ag заметно больше. чем ширина соответствующей подполосы 3d0 в Cu, поэтому эффективная масса на поверхности Ферми в серебременьше, чем в меци. По нашему расчету эффективная масса в Си в 1,44 раза больше, чем в Аg, что находится в хорошем согласии с экспериментом ³⁴. Подобно тому как в Си наблюдалось смешение 48-полосы вверх при сжатии, в Адіпроисходит аналогичное смещение 5s-полосы. Уже при $\delta = 2,5$ наружный электрон

расположен в 5s и полоса 4d сильно перекрывается с полосой 5s. На рис. 12 приведена кривая холодного давления в серебре. Расчет дает ошибку нормальной плотности ~22%. Табл. VII иллюстрирует



распределение кинетического давления по состояниям с различными l, а также суммарное кинетическое давление по полосам при δ = 1 и $\delta = 2.5$.

	δ=1				δ==2,5			
l	58	4d0	4d1	4d2	58	4d0	4d1	4d2
0 1 2 3 <i>Р</i> кин	$\begin{array}{c} 0,128\\ 0,189\\ -0,158\\ 0,009\\ 0,177\end{array}$	$\begin{array}{c} 0,018\\ 0,172\\ 0,075\\ 0,013\\ 0,294 \end{array}$	$0,079 \\ 0,398 \\ 0,035 \\ 0,582$	$-0,271 \\ 0,068 \\ -0,130$	$\begin{array}{c}1,25\\4,27\\0,53\\0,09\\6,24\end{array}$	$2,10 \\ 1,78 \\ -0,09 \\ 0,14 \\ 4,11$	$ \begin{array}{ } 2,11\\5,05\\0,34\\8,22 \end{array} $	$-0,18 \\ 0,72 \\ 1,20$

Таблица VII

5. Титан и ванадий

Интерес к Ті и V вызван прежде всего тем, что в *d*-оболочке у них находится малое число электронов (2 и 3 соответственно).

Рассчитанные нами электронные полосы для титана приведены на рис. 13 ($\delta = 1,5$) и рис. 14 ($\delta = 2,0$), где $\delta = \rho/4,5$. Соответственно электронная структура ванадия приведена на рис. 15 ($\delta = 1,5$) и рис. 16 ($\delta = 2,0$), где $\delta = \rho/6,08$. Для обоих металлов характерно смещение полосы 4s вверх. Из табл. VIII хорошо видно уменьшение числа электронов в полосе 4s при возрастании плотности как Ti, так и V.

Таблица VIII

Число электронов в полосах

		ŋ	ſi		V			
0	1,5	1,75	2	3	1,5	1,75	2	3
4s 3d	$\begin{vmatrix} 2\\ 2 \end{vmatrix}$	$\begin{array}{c}1,938\\0,062\end{array}$	$0,098 \\ 3,902$	4	$\frac{2}{3}$	$\substack{0,131\\4,869}$	0,083 4,917	5

Это резкое изменение числа электронов происходит в узкой области плотностей. В Ті начало перестройки происходит при $\rho \sim 7,9 \ c/cm^3$, а в V — при $\rho \sim 9,1 \ c/cm^3$, хотя значение δ в области перестройки в Ті больше, чем в V. Кривые холодного давления p (ρ) обоих металлов изображены на рис. 17. Здесь хорошо виден перегиб в указанной области электронной перестройки.

В табл. IX приведены вклады в кинетическое давление от полос 4s и 3d.

Таблица IX

δ	1,5	1,75	2	2,25	2,5	3	3,5
$\begin{array}{rrrr} {\rm Ti:} & 4s & & & \\ & 3d0 & & & \\ & 3d1 & & & \\ & 3d2 & & \\ {\rm V:} & 4s & & & \\ & 3d0 & & & \\ & 3d1 & & & \\ & 3d2 & & & \\ \end{array}$	2,60 0,08 0,16 0,30 3,46 0,18 0,32 0,58	3,35 0,12 0,22 0,46 0,36 4,49 0,44 0,91	0,30 3.10 0,39 0,95 0,47 5,66 0,62 1,46	$\begin{array}{c} 0,33\\ 2,67\\ 0,60\\ 1,58\\ 0,38\\ 5,16\\ 0,97\\ 2,53 \end{array}$	$\begin{array}{c c} 0,20\\ 2,27\\ 0,79\\ 2,24\\ -\\ 4,35\\ 1,33\\ 3,74 \end{array}$	$ \begin{array}{r} $	$\begin{array}{r} - \\ 1,66\\ 1,54\\ 5,52\\ - \\ 3,16\\ 2,91\\ 10,49 \end{array}$



216

Подполосы 3d1 и 3d2 дают монотонное увеличение кинетического давления при сжатии. Иная картина поведения кинетического давления имеет место в подполосе 3d0 и в полосе 4s. В то время как вклад в кинетическое давление 4s-полосы резко падает в узкой области плотностей, вклад 3d0 резко возрастает, т. е. происходит как бы «передача давления» от 4s к 3d0. Затем давление в 3d0 падает, и в давлении основную роль начинают играть подполосы 3d2 и 3d1.



Расчеты передают разную сжимаемость Ті и V. Недавно получены ударные адиабаты Ті и V^{24, 20}. Ударная адиабата V имеет излом при $\delta = 1,58$, а ударная адиабата Ті излома не имеет. Однако, как нам кажется, было бы неправильно отсюда делать вывод об отсутствии электронной перестройки в Ті. В наших расчетах различие между Ті и V проявилось в том, что кривая кинетического давления Ті более плавная, чем соответствующая кривая для V. Как мы увидим в случае Nb, ударная адиабата хотя имеет небольшой издом, но заметно отличается по форме от кривой холодного давления благодаря роли теплового давления электронов и решетки. В случае титана и ванадия различные значения коэффициента Грюнайзена электронов, возникающие вследствие несколько различного характера электронной перестройки, по-видимому, приведут к мало заметному излому у Ті и к более ярко выраженному излому у V. Нам кажется, что это как раз тот случай, когда по отсутствию излома в экспериментальной ударной адиабате еще нельзя судить об отсутствии перестройки электронных полос при сжатии вещества.

В заключение для сравнения приведем средние радиусы (в боровских радиусах) различных орбит (l = 0, 1, 2) для различных степеней сжатия на поверхности Ферми в Ті и V (табл. X).

l		Ti		v			
δ	0	1	2	0	1	2	
1,5 2 3	$2,02 \\ 1,80 \\ 1,46$	1,87 1,54 1,14	$1,66 \\ 1,51 \\ 1,32$	1,86 1,55 1,32	$1,74 \\ 1,42 \\ 1,04$	1,44 1,35 1,18	

Ľ	а	0	л	и	ц	а	_X
---	---	---	---	---	---	---	----

III. ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Калий

Изучение свойств К при изменении плотности привело к некоторым неожиданным результатам. Учитывая, что К легко сжимаем и совпадение с результатами статистической теории наступает при больших степенях сжатия, мы провели расчеты для области значений $\delta = 0.75$; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 8,5; 10 (см. ²⁷). При нормальной плотности наружный электрон калия, как и следовало ожидать, находится в полосе 4s, причем $k_F = 1.919$. Полоса 3p очень узка и находится далеко от 4s. Полоса 3d находится выше энергеически перекрываться с 4s и частично заполненная полосе 3d находится с этим перекрытием полос существенно связаны аномальные тепловые свойства электронов в К. При $\delta = 5$ произошло изменение в расположении полос 4s и 3d и полоса 4s находится уже наверху и почти не заполнена. При $\delta = 10$ полоса 4s вообще не играет никакой роли в заполнении.

Перейдем к оценке обменного давления. Для щелочных металлов хорошо известен факт, что распределение электронов близко к равномерному. Поэтому нам казалось целесообразным воспользоваться формулой, выражающей обменное давление через электронную плотность. Это известная формула для обменного давления в свободном электронном газе:

$$p_{00M} = -10^4 (Z/28)^{4/3} \rho_0^{4/3}$$
 (вед. 106 *ат.м*).

Обменное давление в К рассчитано по этой формуле, где в качестве ре взяты значения электронной плотности на границе ячейки. На рис. 18 представлена зависимость холодного давления от 1/δ. На кривой виден минимум при 1/δ=0,21 и максимум



при $1/\delta == 0,29$. Такой ход кривой свидетельствует о наличии перехода I рода, причем в действительности будет наблюдаться скачок плотности при постоянном давлении. Эта линия постоянного давления проведена на рисунке с учетом условия, чтобы площади I и II были одинаковыми. При этом получается давление 0,18 млн. *атм* и большой скачок плотности (в два раза). Хотя точность расчета p_{05M} (d) недостаточна, чтобы ручаться за правильность этих цифр, но так как это явление связано с перестройкой электронных полос, не вызывает сомнения возможность такого фазового перехода. Достоверность электронного фазового перехода подтверждается также тем, что предсказанная область отрицательного и малого полокительного коэффициента Грюнайзена электронов, связанная с перестройкой полос при сжатии, подтвердилась экспериментально, о чем будет подробно рассказано далее. В работе Стейджера и Дрикамера ³⁶ сообщается об аномальном росте электро-

В работе Стейджера и Дрикамера ³⁶ сообщается об аномальном росте электросопротивления калия в рассматриваемой области давлений, что подтверждает наличие электронной перестройки. Обратимся теперь к данным по тепловым свойствам электронов в К. В области $1 < \delta < 3$ коэффициент $\varphi/2$ мало зависит от температуры. При $\delta = 1$ и низкой температуре расчетное значение $\varphi/2 = .33,58$, что дает $\varphi = 456$ $sp_2/s \cdot spad^2$ и находится в удовлетворительном согласии с экспериментальным значением $540 \ sp_2/s \cdot spad^2$. В области перестройки полос, когда происходит перекрытие 4s и 3d, коэффициент $\varphi/2$ сильнее зависит от температуры, уменьшаясь в два раза при изменении T от 0,004 до 0,100. Особенно большой интерес представляет появление области отрицательного γ_e в диапазоне $2 < \delta < 4$, где как раз происходит электронная перестройка. Расчеты показывают уменьшение абсолютной величины γ_e в отрицательной области при росте температуры. Причина появления отрицательного γ_e заключается в том, что при сжатии в 3-4 раза 3d-полоса начипает энергетически перекрываться с 4s-полосой, а это приводит к возрастанию $\varphi/2$ при сжатии. В дальнейшем при $\delta > 4$, когда 4s совсем мало заполнена, γ_e становится снова положительным, так как плотность электронных уровней на поверхности Ферми в полосе 3d будет уже падать при увеличении δ .

ней на поверхности Ферми в полосе 3*d* будет уже падать при увеличении δ . С увеличением температуры до 0,05—0,1 ат. ед. расчетное значение γ_e меняет знак и в интервале 2,5 $< \delta < 3,5$ становится равным 0,15.

Вычисленная по приведенным значениям γ_e и по экстраполированному участку холодной кривой адиабата Гюгонио находится в разумном согласии с экспериментом ³⁷. В то же время большие статические значения ($\gamma_e = 0.5$) коэффициента Грюнайзена электронов не позволили непротиворечиво истолковать динамический эксперимент. Все это показывает, что знание изменений структуры энергетических полос металлов при сжатии существенно при обработке данных динамического эксперимента. Успех теории в обработке динамического эксперимента повышает надежность предсказаний фазового перехода в К.

2. Кальций

В атоме Са имеет место конфигурация $1s^22s^22\rho^63s^23\rho^64s^2$ и основной терм 1S. Поэтому металлические свойства кальция могут возникнуть вследствие перекрытия полос 4s п 3d. Было проведено много расчетов (δ -1; 1,5; 2; 2,25; 2,5; 2,75; 3; 3,5; 4; 4,3; 4,5; 4.8; 5; 5,5; 6; 7), которые дали возможность не только установить переход



электронов в полосу 3*d*, но и подробно рассмотреть электронную перестройку, которая, как и в К, заключается в том, что состояния в 4s-полосе, начиная с δ=4, при возрастании сжатия не заполняются («уход 4s-полосы»). Из-за неточности метода чри нормальной плотности в Са нам не удалось получить перекрытие 3*d*-и 4s-полос. Щель между этими полосами при δ=1 равна 0,074 ат. ед. На рис. 19 (δ=1,5) представлено положение верхних полос в Са, когда пирина

На рис. 19 (δ =1,5) представлено положение верхних полос в Са, когда ширина нергетического перекрытия 3d и 4s составляет 0,014. Из табл. XI видно, что в полосе 3d находится 0,1 электрона. При дальнейшем сжатии происходит увеличение числа электронов на 3d, а полоса 4s стремится подняться выше энергии Ферми и при $\delta > 4$ уже не участвует в заполнении. Одна из стадий этого процесса видна на рис. 20.

На рис. 21 приведено $p(\delta)$ (холодное давление). Здесь хорошо видна область почти постоянного давления, связанная с описанной выше перестройкой. В табл. XI даны вклады от различных полос в кинетическое давление в Са. Числа в круглых скобках — электронные числа заполнения.



ведении у_е. Учитывая то, что мы подробно описали связь электронной перестройки с поведением электронного коэффициента Грюнайзена в К, отметим лишь, что картина зависимости у_е от плотности и температуры сходна с аналогичной картиной в К.

3. Ниобий

Электронную структуру переходных металлов пятого периода периодической системы и ее изменение при сжатии мы проиллюстрируем на примере Nb. Расчеты



проведены в области $0.75 \leqslant \delta \leqslant 5$. В атоме Nb 28 внутренних электронов образуют замкнутую оболочку $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$, остальные 13 электронов располага-

ются на уров ях 4s, 4p, 4d, 5s. Уровни 4s и 4p иолностью заполнены. По данным Лэттера², уровень 5s находит-ся глубже, чем 4d. В металле Nb ($\rho_0 = 8,58$ s/cm^3) при нормальной и потности ($\rho_{10} = 2$). 22) происходит плотности (рис. полос энергетическое перекрытие 5s и 4d и поверхность Ферми пере-секает только полосу 4d. Как и в случае других переходных металлов, в Nb при сжатии наблюдается электронная перестройка: сначала пере-крытие полос 5s и 4d увеличивается, а затем полоса 5s оказывается выше энергии Ферми. Рис. 23 и электронные числа заполнения, приведенные в табл. XII, наглядно демонстрируют этот процесс.

В табл. XII приведены также вклады полос в кинетическое давление. Хотя при $\delta = 1$ 5s-полоса лежит ниже энергии Ферми, давление на ней значительно больше давле-ния в полосе 4d. В дальнейшем вклад 5s в давление резко падает, что связано с описанной выше электронной перестройкой.

Кривая холодного давления (рис. 24) имеет заметный перегиб в области $1 < \delta < 1,75$.

Из тепловых свойств Nb наиболее характерным является наличие больших значений электронного ко-

Ε Nb $\delta = 1.5$ 0,9 5s 4d.1 0,8 4d.2 0,7 E_{F} 0,6 4d0 0,5 0,4 0,5 1,0 1,5 2,0 2.5 0 k Рис. 23.

эффициента Грюнайзена в широкой области плотностей и температур, что также связано с указанным изменением энергетической структуры. Это приводит к тому,



Рис. 24.

что ударная адиабата сильно отклоняется от кривой холодного давления влево при $\delta > 1,5$, причем вблизи $\delta = 1,5$ имеется характерный излом адиабаты.

					Таблица XII			
	δ=	= 1	δ=	1,5	δ==2			
	n p _{KHH}		п р _{нин}		n	р _{кин}		
5s 4d0 4d1 4d2	$2,000 \\ 0,192 \\ 0,635 \\ 2,173$	$\begin{array}{c} 1,175\\ 0,060\\ 0,117\\ 0,191 \end{array}$	$0,086 \\ 1,712 \\ 0,578 \\ 2,624$	0,209 2,364 0,359 0,893	$0,001 \\ 0,866 \\ 0,600 \\ 3,533$	0,008 1,985 0,900 2,912		

4. Свинец

Представляет существенный интерес исследование уравнения состояния тяжелых элементов. Из них наибольшее внимание привлекает Pb, отличительными особенностями которого являются большая сжимаемость и сравнительно малая нормальная илотность (11,4 г/см³). Расчеты электронного спектра для Pb проводились при следующих значениях δ: 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 5,0.

стями которого являются оольшая сжимаемость и сравнительно малая нормальная илотность (11,4 г/см³). Расчеты электронного спектра для Pb проводились при следующих значениях δ: 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 5,0. У свинца сверх заполненной конфигурации $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ $4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10}$, состоящей из 78 электронов, имеются еще 4 электрона, которые распределяются в полосах 6s и 6d. Из рис. 25 видно, что при $\delta = 1$ полоса 6s заполнена. Два других электрона находятся в полосе 6d, причем в подио-



Рис. 25.

лосе 6d1 всего 0,206 электрона. Однако, несмотря на название 6d, на самом деле бо́льшая часть электронов в этой полосе находится в s- и p-состояниях. Приводимая табл. XIII для относительных степеней сжатия $\delta = 1$ и $\delta = 3$ ярко подтверждает этот факт. Действительно, из двух электронов полосы 6d 1,3 электрона находятся в p-состоянии, а 0,43—в s-состоянии. Расположение полос при $\delta = 1$

Т	а	б	л	и	π	я	XIII
	α	U.		11	щ	u	17111

				δ=1		δ=3			
Ĺ		0	1	2	3	0	1	2	3
n _e	6d0 6d1	0,427	$\substack{1,133\\0,164}$	$0,089 \\ 0,005$	$\begin{array}{c}0,106\\0,027\end{array}$	0,591	$0,258 \\ 0,304$	0,280 0,013	0,321 0,161
Pe	6d0 6d1	0,128	0,110 0,034	0,041 0,002	0,031 0,008	1,752	0,782 0,999	1,166 0,064	$0,513 \\ 0,268$

сохраняется во всем диапазоне относительных сжатий. Правда, уже при $\delta = 3$ заметно больше электронов находится в состояниях с l = 2 и 3, при этом увеличивается число электронов в подполосе 6d1.

В табл. XIV и XV мы приводим данные по холодному давлению в свинце.

Таблица XIV

δ	W	$p_{ m OGM}$	р _{кин}	p	δ	W	^р обм	р _{кин}	p
$0,75 \\ 1,00 \\ 1,50$	0,220 0,302 0,470	-0,152 -0,287 -0,697	$0,204 \\ 0,510 \\ 1,590$	0,052 0,223 0,893	$2,00 \\ 3,00 \\ 5,00$	0,649 1,001 1,745	-1,326 -3,159 -9,596	3,832 12,467 52,629	$2,506 \\ 9,308 \\ 43,033$

Зависимость давления от плотности Рb

Таблица XV

Вклады отдельных полос в кинетическое давление в Рb

δ	5 <i>d</i>	65	6d0	6d1	δ	5d	65	640	6 <i>d</i> 1
$0,75 \\ 1,00 \\ 1,50$	$\begin{array}{c} -0,021 \\ -0,056 \\ -0,146 \end{array}$	$0,037 \\ 0,131 \\ 0,608$	$0,144 \\ 0,332 \\ 0,948$	$0,044 \\ 0,103 \\ 0,180$	$2,00 \\ 3,00 \\ 5,00$	-0,001 1,928 16,750	1,506 4,715 18,190	$\begin{array}{c} 1,888\\ 4,352\\ 8,430\end{array}$	$0,438 \\ 1,472 \\ 9,260$

Главная особенность Рb — очень большая сжимаемость — хорошо описывается теоретически. При сжатии в два раза давление в Pb равно 2,5 млн. атм, в то время как в Сu⁻ — 8 млн. атм, в Fe — 7,4 млн. атм, в Ni — 10,5 млн. атм при том же двукратном сжатии.

Расчет дал при $\delta = 1$ давление 0,223 млн. атм., т. е. довольно малое значение. Ошибка в нормальной плотности около 30%, расчетная плотность при p = 0 даже меньше экспериментального значения $\rho_0 = 11,4 \ e/cm^3$. Хотя Pb и тяжелый элемент, но находящиеся на полосе 6d s, p-электроны легко сжимаемы. В табл. XV мы привели вклады в кинетическое давление состояний с различными $l(p_l)$ в подполосах 6d0и 6 d1. Как всегда, относительная роль s-состояния здесь наиболее велика.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. R. Feynman, N. Metropolis, E. Teller, Phys. Rev. 75, 1561 (1949)
- 2. R. Latter, Phys. Rev. 99, 1854 (1955). 3. Д. А. Киржниц, ЖЭТФ 32, 115 (1957).
- 4. Д. А. Киржниц, ЖЭТФ 35, 1545 (1958). 5. Н. Н. Калиткин, ЖЭТФ 38, 1534 (1960).
- 6. Л. В. Альтшулер, К. К. Крупников, Б. Н. Леденев, В. И. Жу-чихпн, М. И. Бражник, ЖЭТФ 34, 874 (1958).

- чихин, м. н. вражник, люто 5, 514 (1956).
 7. А. А. брикосов, Астрон. ж. 31, 112 (1954).
 8. W. Carr, Phys. Rev. 128, 120 (1962).
 9. R. Sternheimer, Phys. Rev. 78, 235 (1950).
 10. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ 38, 1569 (1960).
 11. F. Seitz, Modern Theory of Solids, New York, 1940.
 42. Ф. Берхан, Пробладия сов. флания 3, 404 (4950).

- F. Seitz, Modern Theory of Solids, New York, 1940.
 Ф. Герман, Проблемы совр. физики 3, 101 (1959).
 J. Reitz, Solid State Phys. 1, 1 (1955).
 J. Callaway, Energy Band. Theory, Academic Press, New York, 1964.
 Д. Хартри, Расчеты атомных структур, М., ИЛ, 1960.
 R. Feynman, Phys. Rev. 56, 340 (1939).
 H. А. Дмитриев, ЖЭТФ 42, 772 (1962).
 Г. М. Гандельман, ЖЭТФ 43, 131 (1962).
 Л. В. Альтшулер, А. А. Баканова, И. П. Дудоладов, Письма ЖЭТФ 3, 483 (1966).

- 20. Л. В. Альтшулер, А. А. Баканова, И. П. Дудоладов, ЖЭТФ 53,

- ва, тэгф 42, 686 (1982). 26. Г. М. Гандельман, Диссертация (Ин-т физ. проблем АН СССР, 1966). 27. Г. М. Гандельман, ЖЭТФ 51, 147 (1966). 28. Г. М. Гандельман, ЖЭТФ 48, 6 (1965). 29. Г. М. Гандельман, В. М. Ермаченко, Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ 44, 386 (1963).
- 30. В. Паули, Общие принципы квантовой механики, М., Гостехиздат, 1947, В. Паули, Общие принципы квантовой механики, м., гостехиздаг, тэт., стр. 46-61.
 Л. В. Альтшулер, А. А. Баканова, УФН 96 (2), 193 (1968).
 J. Skidmore, E. Morris, Proceedings of Symposium, Vienna, 1962.
 B. Segall, Phys. Rev. 125, 109 (1962).
 H. Ehrenreich, H. Philipp, Phys. Rev. 128, 1622 (1962).
 B. Segall, Phys. Rev. 124, 1797 (1961).
 R. A. Stager, H. G. Drickamer, Phys. Rev. 132, 124 (1963).
 A. Stager, P. Ф. Трунин, И. П. Дудоладов, ФТТ 7, 1615 (1965)

- (1965).