*1972 г. Октябрь* *Том 108, вып. 2*

*УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК*

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

539.186

# ТЕОРИЯ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ *)

*У. Харрисон*

*На примере колебаний решетки делается вывод, что во всех системах при описании межатомного взаимодействия принципиально необходим учет дальнодействия. С помощью метода псевдопотенциалов можно построить теорию межатомного взаимодействия в простых металлах. Теория допускает обобщение на случай благородных и переходных металлов, а учет эффектов высших порядков теории возмущений позволяет построить разумные модели межатомного взаимодействия в непроводниках.*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Межатомное взаимодействие лежит в основе всех тех проблем, которые мы должны обсудить. Однако я думаю, что в большинстве случаев лишь незначительная часть усилий оказывается направленной на исследования самого взаимодействия. Вместе с тем значимость и надежность результатов зависит от того, насколько физически правильным является принятый потенциал межатомного взаимодействия. Именно этому вопросу и будет непосредственно посвящена моя статья.

Я хотел бы обсудить два аспекта проблемы. Во-первых, это критика потенциалов, которые использовали и продолжают использовать в расчетах дефектов кристаллической решетки. Во многих случаях эти потенциалы обосновываются главным образом лишь ссылкой на то, что неизвестно, как сделать лучше. Мне хотелось бы обсудить — по возможности более объективно — надежность и область применимости этих потенциалов. Ясно, что если бы мы достигли прогресса в понимании дефектов, мы могли бы с успехом продвинуться и в любом другом направлении. Поэтому, во-вторых, я хотел бы обсудить те потенциалы межатомного взаимодействия, которые, как мне кажется, наиболее убедительны в своей основе и позволяют понять, в каком направлении следует двигаться при построении эмпирических потенциалов в других системах. При этом я неизбежно должен буду обсудить сходства и различия между силами связи в металлических, ковалентных и ионных кристаллах. Однако наиболее подробно я остановлюсь на простых металлах, для которых ситуация наиболее ясна.

---

*) Walter A. Harrison. The Theory of Interatomic Potentials in Solids. Stanford Univ. Preprint, May 1971. Опубликовано в сборнике Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects. Battelle Institute Materials Science Colloquia (June 14—19. 1971). ed. by P. G. Gehlen et al., N.Y.—L., Plenum Press, 1972. p. 69. Перевод с препринта выполнен Г. Л. Краско.

Автор статьи Уолтер А. Харрисон — профессор кафедры прикладной физики Стэнфордского университета, Стэнфорд, Калифорния, США.

## 2. НЕМНОГО ИСТОРИИ

Изучение колебаний решетки вполне аналогично изучению дефектов кристалла. В обоих случаях успех зависит от того, насколько хорошо нам известно межатомное взаимодействие. Однако теорию колебаний решетки начали разрабатывать раньше, ее можно считать вполне устоявшейся, и она подвергалась более полной экспериментальной проверке. Поэтому естественно вспомнить историю развития исследований в этой области. Эта история — история теорий, основывавшихся на весьма правдоподобных, а часто даже строго обоснованных моделях взаимодействия. И, несмотря на свою строгость, модели часто оказывались несостоятельными. Мы сможем избежать некоторых ловушек, если внимательно изучим эту историю. Впрочем, я боюсь, что мое повествование вряд ли можно назвать историей; я не претендую на точность в деталях, но думаю, что мне удастся правильно передать дух «эпохи».

На первый взгляд может показаться, что довольно разумно взять за основу какой-либо сферически симметричный потенциал межатомного взаимодействия, такой как потенциал Леннард-Джонса. Тогда, определив его свободные параметры, например по упругим постоянным, мы сможем рассчитать спектр колебаний. На самом деле подобные расчеты никогда не оказывались удовлетворительными, поскольку соотношения Коши между упругими постоянными, которые должны выполняться при использовании такого потенциала, почти для всех материалов не выполняются. Это препятствие не столь серьезно, как сначала казалось, потому что соотношения Коши справедливы, когда равновесие определяется только взаимодействием атомов посредством потенциала. Если же выражение для энергии содержит дополнительные члены, зависящие от объема, то последнее условие уже не удовлетворяется, а потому и соотношения Коши не должны выполняться. Однако в былые времена казалось предпочтительнее отказаться от центральных сил и поискать какое-нибудь более надежное основание для теории.

Мы можем в принципе записать полную энергию системы в виде некоторой функции координат всех атомов, находящихся в системе. Изучая колебания решетки, мы интересуемся небольшими смещениями атомов из положений равновесия, поэтому мы можем систематическим образом разложить энергию по этим смещениям. Линейные члены исчезают, поскольку в равновесии смещений нет. Члены второго порядка, так называемые *гармонические члены*, определяют частоты колебаний, а коэффициенты при этих членах играют роль упругих постоянных взаимодействия между атомами. С помощью таких величин как раз можно построить строгую теорию, причем естественно ожидать, что константы связи, описывающие взаимодействие между атомами, быстро убывают на больших расстояниях. Требования симметрии позволяют существенно уменьшить число необходимых констант.

Для нахождения констант взаимодействия в определенном числе координационных сфер мы сможем использовать столько экспериментальных параметров, сколько для этого необходимо; константы взаимодействия на более далеких расстояниях мы положим равными нулю. Оказывается, что именно этот последний шаг и подводит весь метод.

Многие ранние расчеты были посвящены алмазу — в значительной мере благодаря дискуссии между М. Борном и С. В. Раманом о природе оптических мод. (Сейчас, я думаю, все согласятся с тем, что Борн был прав, утверждая, что должны существовать зоны оптических частот, а не дискретные моды). Из-за необходимости тонкого анализа свойств симметрии такие расчеты оказались очень сложными, хотя в результате выявилась

довольно ясная картина. Если определить параметры потенциала по упругим константам, можно оценить оптическую частоту в пределе длинных волн. Оказывается, что эта оценка не согласуется с измеренным значением частоты. Тогда можно ввести в потенциал взаимодействия еще один параметр, определить его, подгоняя вычисленное значение предельной частоты к экспериментальному значению, и затем оценить частоту какой-либо другой моды. В упомянутых расчетах такой процесс продолжался до тех пор, пока не были найдены из условия совпадения с экспериментом примерно семь констант взаимодействия. Однако каждый раз, когда добавлялась еще одна константа, приходилось менять все найденные ранее, причем на каждой ступени аппроксимации отнюдь не было уверенности в том, что значения констант взаимодействия действительно имеют тенденцию стремиться к нулю на больших расстояниях. Такой метод в принципе является правильным, но взаимодействие оказывается столь дальнодействующим, что исходные предпосылки не могут служить надежной основой. Таким образом, картина ковалентного кристалла, как коллектива атомов, удерживаемых вместе короткодействующими силами, по-видимому, неверна. Выход из создавшегося положения только один: ввести существенно дальнодействующие силы (как это делается в оболочечной модели), а мелкие противоречия улаживать уже с помощью короткодействующих сил.

Для металлических кристаллов ситуация почти такая же — только естественно ожидать, что дальнодействующие силы должны экранироваться. Как только эксперименты по дифракции нейтронов позволили получить достаточно данных о спектрах колебаний металлов, были предприняты попытки расчета с помощью метода наименьших квадратов констант взаимодействия между атомами. Снова значение любой константы зависело от того, сколько всего констант подгоняли под экспериментальные данные. И опять наблюдалась лишь слабая тенденция к убыванию взаимодействия с расстоянием. Дальнодействующие силы в данном случае связаны с хорошо известными теперь *фриделевскими осцилляциями*. Хотя медленно меняющиеся в пространстве взаимодействия действительно экранируются, но возникающие в результате быстро осциллирующие силы все равно являются дальнодействующими.

Таким образом, из всего сказанного можно извлечь два важных урока, имеющих отношение к проблеме дефектов. Во-первых, предположение о короткодействующем взаимодействии между атомами, по-видимому, несправедливо ни для одной физической системы. В каждой из систем важную роль играют дальнодействующие силы, но вид, который они принимают, может быть для твердых тел различных типов совсем разным. Во-вторых, тот факт, что данная модель взаимодействия дает разумные результаты для спектра колебаний, вовсе не гарантирует правильного описания структуры или свойств некоторого дефекта. В случае металлов трудность состоит не в том, что нельзя достаточно хорошо описать спектр колебаний с помощью ограниченного числа силовых постоянных; оказывается, что значения полученных таким образом силовых постоянных сильно зависят от того, сколько их всего было введено. Следовательно, можно ожидать, что различные модели будут одинаково хорошо описывать спектр колебаний, но дадут существенно разные результаты при описании дефектов.

Из сказанного вовсе не следует, что проводить детальные расчеты с короткодействующими потенциалами бесполезно. Многие свойства дефектов кажутся очень похожими для различных твердых тел — металлов, валентных кристаллов, изоляторов, и, возможно, они были бы такими же и в системе с короткодействующим взаимодействием, если бы

она существовала. Следовательно, расчет, основанный на простой модели, может сообщить нам кое-что о структуре ядра дислокации, но скорее всего ничего не сможет сказать о различии этих ядер в натрии, алюминии и железе. Если мы станем на этот путь, мы все же сможем довольно много узнать о дефектах, но мы тем самым безусловно очень существенно ограничим поле деятельности своей теории.

Альтернативный подход состоял бы в том, чтобы попытаться построить теорию, которая учитывала бы как дальнодействующие, так и короткодействующие силы и позволила нам понять те аспекты физических свойств, которые ответственны за отличие одного металла от другого. Немного позже я еще вернусь к преимуществам и недостаткам такого подхода, но сначала мне бы хотелось обсудить один вопрос, касающийся использования в наших расчетах вычислительной техники.

Мне думается, что расчет с помощью вычислительной машины некоторой модели — или даже наблюдение механической модели некоторой кристаллической системы — очень сильно напоминает эксперимент. При этом мы можем надеяться открыть новые аспекты или принципы, которые часто ускользают от эксперимента. Многие эксперименты, как и многие расчеты предпринимаются с целью получить новую количественную информацию об интересующих нас величинах. Очень часто, однако, наблюдаемое поведение системы совсем не то, которого мы ожидали, и тогда, анализируя его, мы можем открыть совершенно новый эффект. У меня создалось впечатление, что эта наиболее захватывающая черта экспериментальной работы, почти полностью отсутствовала в экспериментах на вычислительных машинах, и я не знаю почему. Я не верю, что это связано с чрезвычайной ограниченностью использовавшихся моделей. Так, рассчитанный спектр колебаний натрия уже содержал так называемые *коновские особенности*, но они были замечены только после того, как У. Кон на основании формальных соображений предсказал их существование. Дислокации легко видны на мозаике из мыльных пузырей, но их, кажется, никто не замечал, пока дислокационная модель не была предложена для объяснения свойств кристаллов. Такой эффект, как каналирование при радиационном повреждении материала, в принципе можно было бы обнаружить в машинном эксперименте, но на самом деле он был предсказан теоретически. Я не уверен, действительно ли это свойство может быть выявлено в машинном эксперименте, а если и может, то я не знаю, в чем состоял бы результат такого эксперимента. Однако, вероятно, в будущем стоит побеспокоиться и подумать на эту тему, когда мы будем решать другие проблемы.

## 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ПРОСТЫХ МЕТАЛЛАХ

Достаточно полное и разумное теоретическое описание взаимодействия атомов существует только для простых металлов [1]. С помощью метода псевдопотенциалов оказалось возможным выполнить, исходя «из первых принципов», интересные расчеты всего колебательного спектра. Важно, что в этих расчетах не использовали никаких экспериментальных величин, кроме фундаментальных постоянных. Именно последнее обстоятельство служит истинным критерием правильности теории, потому что, как мы уже видели, спектр колебаний можно *подогнать* с помощью нескольких свободных параметров, даже если мы совершенно не понимаем природы взаимодействия. Идея об использовании псевдопотенциалов в подобных расчетах возникла непосредственно в связи с экспериментальным открытием того факта, что энергетические зоны простых металлов очень похожи на зоны для почти свободных электронов. В процессе расчета зонной структуры и поверхности Ферми для цинка [2] было замечено, что в рамках

такого упрощенного расчета можно легко найти и изменения в зонной структуре, связанные с искажениями решетки. Отсюда стало довольно очевидным, что применимость самого метода расчета не пострадает при рассмотрении совершенно произвольной конфигурации атомов [3]. В этих более общих условиях для нахождения собственных значений энергий целесообразнее не диагонализовать матрицы, а пользоваться теорией возмущений; последняя же оказывается применимой благодаря малости псевдопотенциала. Далее, при использовании теории возмущений, можно найти полную энергию системы, которая является функцией координат ионов. Таким образом, мы приходим к априорной теории межатомного взаимодействия в простых металлах. При этом, в зависимости от того, что удобнее, мы можем производить расчет в обратном пространстве, описывая конфигурацию атомов с помощью структурных факторов, или ввести эквивалентный эффективный потенциал межатомного взаимодействия в реальном пространстве, как это было предложено Коэном [4]. При обсуждении интересующих нас проблем мы будем использовать оба подхода. Я начну с того, что схематически набросаю вывод выражения для полной энергии металла, которое будет служить основой также и для понимания взаимодействия в более сложных материалах.

Взаимодействие между электронами и ионами в металле можно описывать слабым псевдопотенциалом, который мы будем обозначать через $W$. Если псевдопотенциал $W$ мал, разумно при вычислении энергии воспользоваться теорией возмущений. Обозначая через $\mathbf{k}$ волновой вектор электрона в основном состоянии, получаем

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle + \sum_q \frac{|\langle \mathbf{k}+\mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle|^2}{(\hbar^2/2m)(k^2 - |\mathbf{k}+\mathbf{q}|^2)} + \ldots \quad (1)$$

Если используется правильный псевдопотенциал и разложение включает все порядки, то такой расчет эквивалентен вычислению зонной структуры; на самом деле мы будем интересоваться энергией лишь во втором порядке. В этом приближении псевдопотенциал можно записать в виде суммы псевдопотенциалов, создаваемых индивидуальными ионами: $W = \sum_j w(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$. Следовательно, каждый матричный элемент выражается через сумму матричных элементов для индивидуальных ионов и может быть представлен, как в дифракционной теории, в виде произведения структурного фактора

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_j e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j}$$

(суммирование по всем $N$ координатам ионов $\mathbf{r}_j$) и формфактора $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w | \mathbf{k} \rangle$. Важно отметить, что структурный фактор не зависит от волнового вектора рассматриваемого состояния. Он равен единице, когда $q = 0$, и в совершенном кристалле отличен от нуля только в узлах некоторой дискретной решетки в пространстве волновых векторов — обратной решетки. Однако на этой стадии нам не нужно делать никаких предположений о конфигурации ионов.

Теперь мы можем просуммировать энергию (1) по всем занятым состояниям; во втором порядке теории возмущений правильный результат получается, если суммирование ведется по ферми-сфере $k < k_F$. В результате

$$\sum_{k<k_F} E_k = \sum_{k<k_F} \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle \mathbf{k} | w | \mathbf{k} \rangle \right) + \\ + \sum_q S^*(\mathbf{q}) S(\mathbf{q}) \sum_{k<k_F} \frac{|\langle \mathbf{k}+\mathbf{q} | w | \mathbf{k} \rangle|^2}{(\hbar^2/2m)(k^2 - |\mathbf{k}+\mathbf{q}|^2)}. \quad (2)$$

Первые два члена зависят через $k_F$ от удельного объема системы, но никак не зависят от конфигурации ионов. В последнем члене мы вынесли структурные факторы из-под знака суммы по $k$, которая теперь зависит только от волнового вектора $q$. Сумма по $k$ тоже является функцией лишь от удельного объема системы, но не от конфигурации ионов. Таким образом, при постоянном объеме изменение конфигурации ионов проявляется только через структурные факторы в последнем члене. Этот член (в расчете на один ион) называется *энергией зонной структуры* и записывается в виде

$$E_{bs} = \sum_{q} S^*(\mathbf{q})\, S(\mathbf{q})\, F(q). \tag{3}$$

До сих пор мы воспользовались только одним приближением — отбросили в разложении энергии по псевдопотенциалу все члены более высокого порядка, чем второй. Чтобы получить полную энергию, мы должны добавить к выражению (2) еще другие члены: вычесть электрон-электронное взаимодействие, которое было учтено дважды, и прибавить прямое кулоновское взаимодействие между ионами. Однако оба эти вклада можно представить в том же виде, что и энергию (3), поэтому мы здесь не будем их явно выписывать.

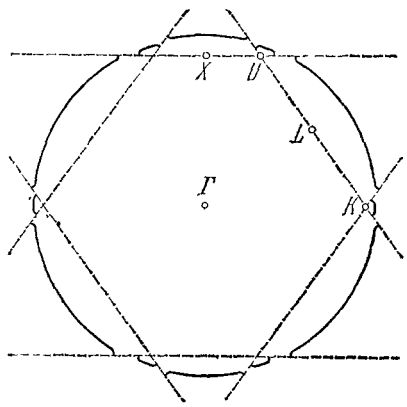


Рис. 1. Сечение ферми-поверхности алюминия.

Видны искажения вблизи брэгговских плоскостей (показанных штриховыми линиями). Брэгговские плоскости представляют собой грани зоны Бриллюэна в обратном пространстве. Они перпендикулярны векторам обратной решетки и делят их пополам. Буквы указывают точки симметрии в зоне Бриллюэна.

Полезно сначала обсудить выражение для энергии зонной структуры в виде суммы по волновым векторам $\mathbf{q}$, тем более что одновременно это послужит нам неплохой отправной точкой, когда мы будем говорить о валентных кристаллах. Представим себе совершенный металлический кристалл и рассмотрим энергию зонной структуры в виде (3). Структурные факторы отличны от нуля только в дискретных узлах обратной решетки. Каждому узлу обратной решетки отвечает брэгговская плоскость отражения, или, на языке зонной структуры, — *грань зоны Бриллюэна*. Это иллюстрируется рис. 1, где показаны соответствующие искажения ферми-поверхности каждой такой гранью. Другие, бóльшие по величине векторы обратной решетки также дают вклад в энергию, но не приводят к заметным искажениям ферми-поверхности. У нас нет гарантии, что наш расчет энергии достаточно точен, но опыт указывает на то, что в простых металлах теория возмущений действительно работает, и мы можем с уверенностью складывать эффекты от всевозможных узлов обратной решетки.

Переформулируем теперь ту же задачу на языке реального пространства — он ближе нашей интуиции и может оказаться более полезным при рассмотрении дефектов. Подставим теперь в (3) явные выражения для структурных факторов

$$E_{bs} = \frac{1}{N^2} \sum_{q,\, i,\, j} e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} F(q)$$

и заметим, что эту же энергию можно также строго записать в виде

$$E_{bs} = \frac{1}{2N} \sum_{i,\, j} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|),$$

где

$$V(r) = (2/N) \sum_q F(q)\, e^{-iqr} \tag{4}$$

— эффективный потенциал взаимодействия ионов. Кроме того, есть еще и другие члены, которые необходимо учесть в конкретном расчете; однако нам важно только то, что во втором порядке по псевдопотенциалу энергию можно записать в виде некоторого члена, зависящего от объема, плюс

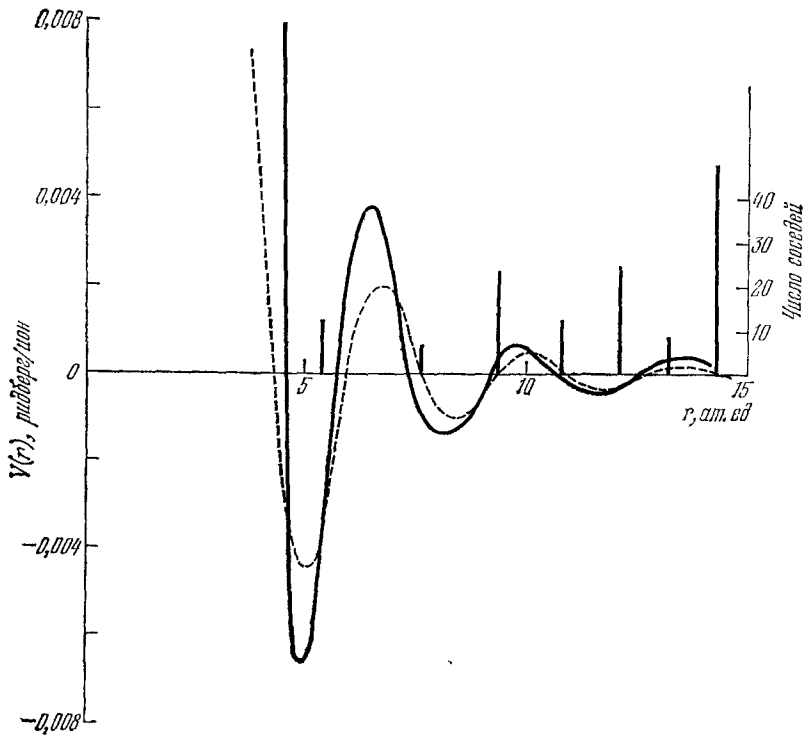


Рис. 2. Рассчитанный эффективный потенциал межъионного взаимодействия в металлическом алюминии.

Видны фриделевские осцилляции на больших расстояниях; показаны также положения ближайших и более далеких соседей в структуре алюминия. Сплошная кривая представляет собой результат одного из ранних расчетов, в котором не учитывалось обменное взаимодействие валентных электронов. Штриховой линией показан асимптотический потенциал, которым мы в данном случае не интересуемся.

сумма центральных потенциалов межъионного взаимодействия (которые также зависят от удельного объема). Такой эффективный потенциал межъионного взаимодействия, рассчитанный для алюминия, показан на рис. 2.

Как уже указывалось раньше, зависимость энергии от объема означает, что ионы находятся в равновесии под влиянием не одних только центральных сил, поэтому соотношения Коши для упругих констант не должны выполняться. Ясно, что зависимость от объема предполагает наличие какого-то довольно сложного многочастичного взаимодействия, однако при постоянном объеме для описания заданной конфигурации ионов достаточно только двухчастичного взаимодействия. Это упрощение возникает из-за того, что мы ограничиваемся вторым порядком теории возмущений; можно рассматривать взаимодействие как результат последовательного рассеяния электронов на двух данных ионах. В третьем порядке мы учитывали бы рассеяние на трех ионах и в результате получили бы

трехчастичное взаимодействие. Сферическая симметрия потенциала (4) также связана со вторым порядком теории возмущений. В более высоких порядках мы должны были бы суммировать энергии по состояниям, ограниченным истинной ферми-поверхностью, искаженной, как показано на рис. 1, и в результате возникла бы асимметрия. Преодолеть все эти трудности вполне реально, но у нас есть основание надеяться, что и более простая теория, учитывающая только второй порядок, окажется вполне разумной

Если мы знаем потенциал межатомного взаимодействия, мы можем построить теорию любого структурно-чувствительного свойства, относящегося к интересующему нас дефекту. В действительности уже сразу можно сделать некоторые выводы. Рассмотрим вакансию и зададим сначала один из простейших вопросов: как будут релаксировать ближайшие к вакансии атомы? Ясно, что в совершенном кристалле полная сила, действующая на любой атом со стороны его симметрично расположенных соседей, равна нулю. Если мы удалим один ион, зафиксировав все остальные, то результирующая сила, действующая на соседний ион, будет просто равна взятой с обратным знаком силой, действовавшей со стороны иона, который был тут раньше. На рис. 2 расстоянию между ближайшими соседями отвечает точка, лежащая справа от минимума на кривой; следовательно, в данном случае это была бы сила притяжения. Отсюда мы заключаем, что вакансия отталкивает соседние с ней атомы, и они будут стремиться отодвинуться от вакансии. Расчет величины этого смещения и смещений более далеких соседей очень сложен, но сделанное нами примитивное заключение для данного эффективного потенциала остается в силе.

Интересно, что это заключение противоречит почти всем более ранним моделям. И нетрудно видеть почему. Раньше обычно рассматривали потенциалы с единственным минимумом, причем постоянный член, зависящий от объема, в выражении для энергии отсутствовал. Тогда взаимодействие атома со всеми дальними соседями было притяжением, и оно могло компенсироваться лишь отталкиванием ближайших соседей. А межатомные расстояния должны были устанавливаться как раз такими, чтобы эти требования удовлетворялись. Отсюда сразу же вытекает прямо противоположное заключение о смещениях ближайших к вакансии атомов, чем то, которое мы сделали раньше.

Можно ли доверять этому удивительному результату? К сожалению, не очень. Но в то же время мы понимаем, что нет абсолютно никаких оснований верить многим моделям, дававшим противоположный ответ. Доверия не прибавляет и тот факт, что эти модели были единодушны в своем ответе. Все они страдают одним общим недостатком: они не учитывают в энергии члена, зависящего от объема и фриделевских осцилляций, которые хорошо видны на рис. 2. Оба этих эффекта вполне реальны и очень важны.

Некоторая неуверенность в выводах, которые мы делаем на основании расчетов с псевдопотенциалами, частично связана с определенным произволом в выборе самого псевдопотенциала, принципиально неизбежным в этой теории. Существует целый ряд строго правильных псевдопотенциалов, которые, будучи подставлены в выражение (1) и содержащие члены всех порядков теории возмущений, дали бы правильные значения энергии. Однако во втором порядке все эти псевдопотенциалы приводят к разным ответам. Я считаю, что это исключительно важный момент. Многие из тех, кто пользуется псевдопотенциалами, предполагают — и я думаю, на самом деле верят,— что существует некоторый «правильный» псевдопотенциал, и, коль скоро он известен, результаты, полученные во втором порядке теории возмущений, должны в точности совпадать с экспериментальными

результатами. Это в высшей степени странное утверждение, но, увы, оно незримо присутствует во многих современных статьях о теории псевдопотенциалов. Разумеется, можно подобрать псевдопотенциал таким образом, чтобы получить во втором порядке теории возмущений точный результат для какого-нибудь одного свойства; для этого псевдопотенциала в данном конкретном расчете все члены более высоких порядков в точности компенсируют друг друга. Однако нельзя ожидать, что в другом расчете вклад этих членов также будет равен нулю. Произвол в выборе псевдопотенциала достаточно велик, так что в принципе можно подобрать его таким образом, чтобы получить точный результат для нескольких свойств, но и тогда у нас не будет оснований ожидать, что следующее свойство также будет описываться точно. Очень важно исключительно критически подходить ко всем расчетам с псевдопотенциалами, поскольку часто теоретики, чтобы добиться согласия с экспериментом, сознательно или бессознательно вводят поправки в свои псевдопотенциалы. Наиболее тщательные и строгие расчеты не всегда приводят к правильным результатам, а некоторые грубые и неаккуратные оказываются «успешными». С помощью псевдопотенциалов теоретики добились исключительных успехов, воспроизводя *известные* экспериментальные результаты, но изучение дефектов предполагает предсказание *неизвестных* эффектов; нужно быть очень внимательным, чтобы не оказаться сбитым с толку кажущимся успехом метода, описывающего известный экспериментальный факт.

Указанный произвол, разумеется, непосредственно переносится и на потенциал эффективного взаимодействия между ионами. В рамках нашей теории это взаимодействие можно рассматривать как разложение на двухчастичное, трехчастичное, четырехчастичное и т. д. взаимодействия, причем мы ограничиваемся низшим порядком. Даже исходя из того же самого гамильтониана, мы можем получить кроме потенциала, показанного на рис. 2, и другие двухчастичные потенциалы, которые также будут правильными; разница между ними возмещается членами более высоких порядков. Этот вывод не связан с методом псевдопотенциалов и выражает общее свойство всех двухчастичных потенциалов.

В действительности же различные свойства по-разному чувствительны к псевдопотенциалу. Для некоторых свойств существует ряд псевдопотенциалов, для которых все члены более высокого порядка в выражении (1) оказываются малыми, а следовательно, метод псевдопотенциалов вполне надежен. Примером могут служить спектры колебаний щелочных металлов. В этих металлах жесткость решетки определяется главным образом электростатическим взаимодействием между ионами, и псевдопотенциал дает лишь малую поправку. При переходе к металлам более высокой валентности энергия зонной структуры все больше и больше компенсирует электростатическую энергию, чувствительность к выбору псевдопотенциала возрастает и метод псевдопотенциалов становится менее надежным. Электросопротивление жидких металлов, которое также можно рассчитать таким методом,— пример предельной чувствительности к выбору псевдопотенциала, и она остается как в щелочных, так и в поливалентных металлах. Это просто означает, что при расчете данного свойства на разложение в ряд по псевдопотенциалу нельзя полагаться, хотя при вычислении спектров колебаний разложение по тому же псевдопотенциалу может быть надежным.

Второй источник неопределенности в теории — это электрон-электронное взаимодействие. Его всегда приходится учитывать приближенно; например, при расчете кривой на рис. 2 принималось во внимание лишь прямое взаимодействие между валентными электронами, причем невозможно определить погрешность, связанную с данной аппроксимацией.

Это совершенно независимая трудность, и, даже полностью от нее избавившись, мы все равно должны были бы иметь дело с неопределенностью, связанной с выбором псевдопотенциала. Однако есть основание думать, что метод учета обмена и корреляций между электронами, развитый в работе [5], может одновременно и повысить точность расчетов, и уменьшить чувствительность к выбору псевдопотенциала. Интересно сравнить оптимизированный псевдопотенциал, с помощью которого была получена кривая на рис. 2, и оптимизированный модельный потенциал Шо [6]. Метод модельных потенциалов, сформулированный впервые Хейне и Абаренковым [7],— это еще один строгий метод расчета эффективного потенциала взаимодействия. Если при расчете эффективного потенциала таким методом учитывать электрон-электронное взаимодействие в том же приближении, что и при расчете потенциала, показанного на рис. 2, то мы не получим минимума вблизи межатомного расстояния, отвечающего ближайшим соседям. Такой результат не обязательно неверен, он просто другой. Однако Шо и Пин [8] нашли, что приближенный учет обменных эффектов и улучшает точность расчета спектров колебаний, и понижает эффективный потенциал взаимодействия в области расстояний между ближайшими соседями. Когда же авторы работы [9], используя модельный потенциал Шо, ввели в расчет обменно-корреляционные эффекты, как было предложено в работе [5], они получили для лития, натрия, калия и алюминия минимум на кривой эффективного взаимодействия, подобный тому, который мы видим на рис. 2. (Неизвестно, к чему привел бы такой же учет межэлектронного взаимодействия в расчете с оптимизированным псевдопотенциалом.) Для всех металлов минимум лежит между расстояниями, отвечающими ближайшим и следующим за ними соседям. В общем эти расчеты хорошо согласуются с экспериментом, и авторы, в частности, считают, что в пользу существования минимума на расстояниях, примерно равных расстоянию между ближайшими соседями, говорит изменение в области между ближайшими и следующими за ними соседями знака поперечной силовой постоянной, рассчитанной по экспериментальным спектрам колебаний. Мы не можем a priori гарантировать существование такого минимума, но оно было бы довольно приятно для нашей интуиции. Также более привычен нам и вывод о том, что ближайшие к вакансии атомы, релаксируя, смещаются в сторону вакансии, а не противоположный вывод, о котором мы уже говорили.

Может быть еще слишком рано выражать полную уверенность, но эти последние результаты теории довольно неплохо согласуются друг с другом и дают основания для оптимизма. Они говорят о том, что при условии удовлетворительного учета обмена и корреляций теория возмущений во втором порядке по псевдопотенциалу заслуживает значительно большего доверия, чем можно было бы думать. Они говорят также в пользу традиционной процедуры оптимизации при выборе псевдопотенциала.

С точки зрения изучения дефектов мы можем сделать еще более важное заключение, которое на теперешней стадии снова лишь предварительное. Именно, существует довольно хорошо определенный эффективный двухчастичный потенциал взаимодействия между ионами, с помощью которого можно описывать как дефекты, так и спектры колебаний. В частности, вполне законно выбрать этот потенциал в каком-то аналитическом виде и затем подобрать его параметры таким образом, чтобы получить совпадение с экспериментом, а не полагаться целиком на теорию. Важно только выбрать потенциал в подходящем виде. Например, можно хорошо воспроизвести спектр колебаний с помощью потенциала, у которого «почти есть минимум» на расстояниях, немного меньших расстояния между ближайшими соседями, или есть настоящий минимум на немного бо́льших

расстояниях, или вообще нет минимума, но во всех этих случаях выводы относительно дефектов будут совершенно различными.

Таким образом, можно заключить, что концепция эффективного взаимодействия между ионами в простых металлах является довольно обнадеживающей. В этом случае, который и лучше всего понятен теоретически, у нас есть ряд потенциалов, которые, как можно надеяться, позволили бы получить надежные результаты.

## 4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

Процедура определения потенциала, которую я вкратце описал для простых металлов, в случае переходных металлов оказывается неприменимой. Она основывалась на том факте, что электроны лишь очень слабо возмущаются присутствующими ионами и энергетические зоны похожи на зоны для свободных электронов. В переходных металлах зоны, которые возникают из атомных $d$-состояний, решительно не имеют никакого отношения к зонам свободных электронов, и предположение о слабом псевдопотенциале — абсолютная чепуха. Однако мы уже кое-чему научились: если начать с простой картины — со свободных электронов — и затем вести разложение по малым поправкам, то в случае простых металлов можно вполне надеяться на успех. В случае переходного металла мы должны отталкиваться от двух отправных точек: некоторые электроны считать свободными, а состояния других электронов — совпадающими с атомными $d$-состояниями. Если посмотреть на полученные из расчета истинные энергетические зоны для переходного металла, мы увидим, что такое разбиение состояний в действительности не так уж хорошо. В этом спектре мы сможем найти состояние, которое покажется нам очень похожим на атомное $d$-состояние; но если менять волновой вектор в данной зоне, мы увидим, как это состояние начнет медленно изменяться, постепенно переходя в такое состояние, которое обычно присуще свободному электрону. Поэтому очень важно знать, на какие именно вопросы мы хотели бы получить ответы. Если мы желаем изучать ферми-поверхность, то должны будем учесть, что некоторый сегмент этой поверхности может состоять из отдельных частей, генетически связанных с двумя различными предельными случаями, о которых мы уже говорили, и тогда нужно быть очень осторожными и проводить полный анализ. Аналогично в случае простых металлов, если мы интересуемся ферми-поверхностью, небольшие ее участочки, показанные на рис. 1, становятся необычайно важными, и нашей обычной теории возмущений оказывается недостаточно. Однако здесь мне хотелось бы обсудить расчет полной энергии, а в этом случае кажется очевидным, что подход, основанный на двух предельных случаях будет вполне приемлемым.

Начнем с меди. В меди зоны $d$-типа целиком заняты, и наиболее естественно считать, что $d$-состояния просто добавляются к некоторому одновалентному простому металлу. $3d$-состояниям атома меди отвечает распределение электронного заряда, распространяющееся на значительно больший объем, чем объем, занимаемый сердцевиной атома в простом металле. $3d$-состояниям соответствуют также вблизи каждого иона довольно глубокие дополнительные потенциальные ямы. Если рассматривать влияние только этих потенциалов, то можно сказать, что они способствуют сжатию системы, так как при этом почти свободные электроны сваливаются в потенциальные ямы. Аналогичный, но более слабый эффект ионов в простых металлах учтен в члене $\langle \mathbf{k} \mid W \mid \mathbf{k} \rangle$, который отвечает за сравнительно слабую связь в простых металлах. В благородных и переходных металлах, однако, тенденция к сжатию столь велика, что

$d$-оболочки соседних атомов начинают касаться друг друга и между ними появляется довольно резкое отталкивание еще до того, как энергия электронов проводимости достигает своего минимального значения. Благодаря такому резкому нарастанию отталкивания с уменьшением межатомного расстояния его вклад в полную энергию невелик, однако именно им будет определяться межатомное расстояние и упругие свойства; так, в решетке из бесконечно твердых шаров сами шары не дают никакого вклада в энергию, но только они одни определяют период решетки и ее бесконечную жесткость. Таким образом, мы можем понять, почему меди присущи более высокие по сравнению с поливалентными металлами энергия связи, плотность и жесткость. Кроме того, примерно ясно, какой должна быть отправная точка при построении теории электронных свойств меди [10]. Мы можем считать межатомные расстояния равными наблюдаемым значениям и рассматривать состояние вблизи поверхности Ферми почти так же, как мы это делали для простых металлов. При этом, однако, возникают сложности, связанные с неизбежным искажением состояний $d$-типа. Эффект их взаимодействия с электронами проводимости называется *гибридизацией* и приводит к появлению дополнительных членов в виде поправок к ионному псевдопотенциалу. Можно считать, что эти члены описывают такие физические процессы, при которых электрон проводимости рассеивается не непосредственно ионом, а *через* $d$-состояние; иными словами, можно сказать, что $d$-электрон перескакивает на поверхность Ферми, тогда как другой электрон с поверхности Ферми опускается в $d$-состояние; следствием таких процессов и является рассеяние. Как и раньше, мы можем провести полный расчет, осуществляя разложение в ряд как по псевдопотенциалу, так и по членам гибридизации. В результате, совершенно аналогично теории простых металлов, мы снова получим эффективное взаимодействие между ионами. В низшем порядке теории возмущений члены гибридизации также дают вклады в энергию, зависящие только от атомного объема, но не от конфигурации атомов; эти члены в энергии важны при определении полной энергии связи, но нас они будут мало интересовать. Наконец, мы должны еще учесть взаимодействие между ионами, возникающее из-за отталкивания «жестких» сердцевин; для многих свойств такое взаимодействие оказывается доминирующим. Этот последний пункт программы все еще не выполнен до конца [11], но мы все же можем кое-что сказать по этому поводу.

С самого начала мы знаем, или по крайней мере можем считать, что состояние в изолированной полосе имеет хорошо понятное нам атомное происхождение. Когда мы сближаем ионы, это прежде всего проявляется в расщеплении вырожденных состояний изолированного иона в зоны. Второй эффект состоит в небольшом сдвиге центра тяжести зоны. В меди, поскольку все состояния заняты, расщепление не сказывается на полной энергии и важен только второй эффект; именно он приводит к отталкиванию, которое определяет межатомное расстояние.

В настоящих переходных металлах $d$-состояния только частично заполнены. Это лучше всего понятно в терминах истинной зонной структуры, в которой зоны также частично заполнены. Это можно также понять, если рассматривать $d$-состояния как резонансные состояния вблизи поверхности Ферми. (В этом смысле медь в описанной выше теории лишь в очень малой мере является переходным металлом.) Для наших целей достаточно будет просто считать атомные $d$-состояния лишь частично заполненными. Таким образом, в переходном металле, когда $d$-состояния уширяются в зоны, только нижние части этих зон оказываются занятыми и само уширение уже приводит к понижению энергии. Этот эффект сильнее всего проявляется в серединах рядов переходных металлов — для металлов,

в которых заполнена половина $d$-состояний. Следовательно, двигаясь в ряду переходных металлов от меди налево, мы видим, что дополнительное притяжение стремится поддержать эффективное притяжение, создаваемое электронами проводимости, по мере того как число электронов в $d$-оболочке, ответственных за потенциальный барьер, становится все меньше и меньше. В результате такие величины, как энергия связи, имеют пик в середине каждого из рядов переходных металлов (см. [12]).

Кажется, что не так уж неразумно попытаться аппроксимировать эти дополнительные взаимодействия между ионами в переходном металле некоторым центральным парным потенциалом, хотя в настоящее время мне неизвестны хорошие расчеты этого потенциала. Может быть, даже разумно считать этот потенциал не зависящим от атомного объема и короткодействующим. Однако мы должны добавить к нему вклад электронов проводимости, который дает дальнодействующий и зависящий от объема потенциал. Таким образом, у нас остались все те трудности, с которыми мы встретились в простых металлах, и еще добавилась неопределенность, связанная с атомными $d$-состояниями.

## 5. ВАЛЕНТНЫЕ И ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

В случае таких материалов, как алмаз, германий и кремний, мы снова возвращаемся к ситуации, когда энергетические зоны очень похожи на зоны свободных электронов. Поэтому представляется разумным опять воспользоваться методом псевдопотенциалов. Ведь псевдопотенциалы впервые были призваны на помощь в твердом теле именно в связи с полупроводниками [13]. Мы знаем, однако, что влияние брэгговских плоскостей в этом случае не сводится только к искажению ферми-поверхности, как показано на рис. 1: ферми-поверхность целиком сливается с этими брэгговскими плоскостями или «исчезает» на них.

Очень разумное и убедительное описание этой ситуации было дано уже в 30-х годах [14]. Идея состояла в том, что основное внимание должно быть обращено на некоторую специальную совокупность брэгговских плоскостей, образующих *зону Джонса* и играющих главную роль. Влияние остальных плоскостей можно тогда рассматривать как поправки. Для структуры алмаза зона Джонса ограничена двенадцатью брэгговскими плоскостями типа (220). Они образуют полиэдр, по форме весьма близкий к сфере, объем которого как раз достаточен, чтобы обеспечить состояниями все четыре валентных электрона, приходящихся на один атом. К тому же отвечающий таким отражениям структурный фактор имеет максимальное значение. Кажется очень убедительным считать, что ферми-поверхность «исчезает» на гранях зоны Джонса, что и приводит к наблюдаемым полупроводниковым свойствам. Таким образом, основа для понимания полупроводников почти та же, что и в случае простых металлов. Однако когда мы начинаем рассчитывать псевдопотенциалы индивидуальных ионов, оказывается, что их матричные элементы, соответствующие волновым векторам, которые отвечают брэгговским отражениям на гранях зоны Джонса, очень близки к нулю, т. е., получив больше информации, мы вынуждены, как будто, признать, что казавшаяся такой надежной картина неверна.

Однако Хейне и Джонс [15] обратили внимание на то, что когда главные члены в силу случайных причин малы, расчеты должны проводиться в более высоком порядке теории возмущений. Это можно сделать, если всюду в выражении (1) добавить к псевдопотенциалу член второго порядка. (Выражение (1) по-прежнему справедливо, просто наравне с членами второго порядка мы дополнительно учитываем некоторые избранные члены

более высоких порядков.) Таким образом, мы получаем псевдопотенциал во втором порядке теории возмущений с матричными элементами

$$\langle \mathbf{k}+\mathbf{q} \mid W' \mid \mathbf{k}\rangle = \langle \mathbf{k}+\mathbf{q} \mid W \mid \mathbf{k}\rangle + \sum_{k'} \frac{\langle \mathbf{k}+\mathbf{q} \mid W \mid \mathbf{k}'\rangle \langle \mathbf{k}'\rangle \langle \mathbf{k}' \mid W \mid \mathbf{k}\rangle}{E_k - E_{k'}}. \qquad (5)$$

Как показали Хейне и Джонс, члены второго порядка в случае отражений типа (220) действительно велики, и, следовательно, основные черты описания с помощью зоны Джонса остаются.

Однако теперь фундаментальным образом меняется картина межатомного взаимодействия. Мы видели, что парное взаимодействие было обязано своим появлением второму порядку теории возмущений, когда структурный фактор входит в квадрате. Теперь же главные члены в полной энергии зависят от четвертой степени структурных факторов (поскольку мы должны возвести в квадрат выражение (5), потенциал взаимодействия должен характеризоваться четырьмя координатами атомов). Конечно, такие члены четвертого порядка отвечают также и некоторому парному взаимодействию, которое мы можем рассматривать как результат четырех последовательных актов рассеяния электрона только на двух атомах. Однако трех- и четырехчастичные взаимодействия составляют неотъемлемую часть теории. Поэтому неудивительно, когда это было обнаружено при попытках описания спектров колебаний ковалентных кристаллов, что в потенциале взаимодействия существуют члены, зависящие от направления, которыми нельзя пренебречь.

Прежде чем продолжать наш разговор о взаимодействии, имеет, вероятно, смысл обобщить описание в рамках представлений о зоне Джонса на случай ионных кристаллов. Это позволит нам выяснить связь между различными непроводниками и лучше понять металлы. Мы сможем также построить модели межатомного взаимодействия, которые окажутся полезными при изучении дефектов. Наконец, мы обсудим, каким, по нашему мнению, мог бы быть самый многообещающий априорный подход к таким системам, и установим его связь с теми моделями, которые мы уже рассмотрели выше.

Следуя Филлипсу [16], мы, чтобы постепенно приблизиться к ионным кристаллам, начнем с валентных кристаллов. В обоих случаях мы сосредоточим основное внимание на единственном параметре — ширине энергетической щели на границе зоны Джонса. Зонная структура и фактически все свойства являются функциями матричных элементов во втором порядке (5). В простых металлах первый член превалирует, и мы считаем его ответственным за металлическую связь. В ковалентных кристаллах доминирующим является второй член; он характеризует ковалентную связь. В любой реальной системе важен вклад обоих членов; в результате мы получим «смесь» двух типов связи.

Одна из величин, которую можно выразить через упоминавшийся параметр (ширину энергетической щели) — это диэлектрическая проницаемость. Пенн [17] определил диэлекрическую проницаемость как функцию волнового вектора, аппроксимируя зону Джонса сферой. Филлипс для вычисления ширины щели воспользовался статической диэлектрической постоянной и формулой Пенна. Таким образом, исходную для расчета многих свойств информацию дает непосредственно измеренная статическая диэлектрическая постоянная. Тогда можно, говоря о германии как о ковалентном материале, найти его энергетическую щель из диэлектрической постоянной.

Перейдем теперь к химическому соединению—арсениду галлия, имеющему такую же структуру, как и германий, но построенную из атомов

галлия и мышьяка — соседей германия по периодической системе. В этом случае псевдопотенциалы для двух атомов в примитивной ячейке различны, и это должно быть учтено при расчете матричных элементов, входящих в выражение (5). Определяя матричный элемент $\langle \mathbf{k}+\mathbf{q} \mid W \mid \mathbf{k}\rangle$, где $\mathbf{q}$ — вектор обратной решетки, мы положим формфактор псевдопотенциала первого атома равным $\langle \mathbf{k}+\mathbf{q} \mid w_1 \mid \mathbf{k}\rangle$, а второго атома — $\langle \mathbf{k}+\mathbf{q} \mid w_2 \mid \mathbf{k}\rangle$. Если второй атом отстоит от первого на вектор $\boldsymbol{\delta}$, то формфакторы будут входить с разными фазами, отличаясь на множитель $e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\delta}}$ Следовательно,

$$\langle \mathbf{k}+\mathbf{q} \mid W \mid \mathbf{k}\rangle = \frac{1}{2}\langle \mathbf{k}+\mathbf{q} \mid w_1 \mid \mathbf{k}\rangle + \frac{1}{2} e^{-i\mathbf{q}\boldsymbol{\delta}} \langle \mathbf{k}+\mathbf{q} \mid w_2 \mid \mathbf{k}\rangle \tag{6}$$

при условии, что $\mathbf{q}$ — вектор обратной решетки данной решетки Браве.

Рассмотрим специально матричные элементы, отвечающие граням зоны Джонса в структуре алмаза (или цинковой обманки), т. е. волновым векторам $\mathbf{q} = (2\pi/a)$ [220]. Расстояние между двумя атомами в примитивной ячейке равно $(a/4)$ [111], поэтому фазовый множитель в выражении (6) равен единице, а матричный элемент (6) — просто среднему формфактору. Первый член в выражении (5) определяется только этим средним значением. Во втором члене интересен вклад слагаемых с $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = (2\pi/a)$ [111] и $\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{k}' = (2\pi/a)$ [111], отвечающих одному и тому же передаваемому волновому вектору $\mathbf{q} = (2\pi/a)$ [220]. Снова можно вычислить фазовые множители, и, обозначая $\overline{w} = \frac{1}{2}\left(\langle \mathbf{k}' \mid w_1 \mid \mathbf{k}\rangle + \langle \mathbf{k}' \mid w_2 \mid \mathbf{k}\rangle\right)$ для $|\mathbf{k}'-\mathbf{k}| = 2\pi\sqrt{3}/a$, а также $\delta w = \frac{1}{2}\left(\langle \mathbf{k}' \mid w_1 \mid \mathbf{k}\rangle - \langle \mathbf{k}' \mid w_2 \mid \mathbf{k}\rangle\right)$, найдем, что вклад этих слагаемых в выражение (5) равен

$$\frac{1}{2}\,\frac{\overline{w}^2+(\delta w)^2}{E_k-E_{k'}}\,.$$

Второй вклад такого же вида возникает для другого $k'$, отвечающего передаваемому волновому вектору противоположного направления. Оба вклада одинаковы, если вектор $\mathbf{k}$ попадает в центр грани зоны Джонса. Эти члены являются главными, и, например, для арсенида галлия, мы получаем

$$\langle \mathbf{k}+\mathbf{q} \mid W' \mid \mathbf{k}\rangle = \frac{\langle \mathbf{k}+\mathbf{q} \mid w_1+w_2 \mid \mathbf{k}\rangle}{2} + \frac{\overline{w}^2}{E_k-E_{k'}} + \frac{(\delta w)^2}{E_k-E_{k'}}\,.$$

Таким образом, в выражение для энергетической щели дают вклад три члена: «металлический»: $\frac{1}{2}\langle \mathbf{k}+\mathbf{q} \mid w_1+w_2 \mid \mathbf{k}\rangle$, «ковалентный»: $\overline{w}^2/(E_k,\ E_{k'})$, и новый член $(\delta w)^2/(E_k - E_{k'})$, который можно назвать *ионным*, поскольку он появляется только в том случае, когда атомы в примитивной ячейке различны. Интересно, что эти три члена входят в выражение для энергетической щели независимо и никаких перекрестных членов нет.

Обычно «металлический» член очень мал, и Филлипс определяет «степень ионности» системы как отношение квадрата «ионного» члена к квадрату всего выражения. В арсениде галлия величина $\overline{w}$ имеет примерно такое же значение, как и в германии, и «ионный» вклад в величину энергетической щели также может быть найден из диэлектрической функции для арсенида галлия. Филлипс исследовал широкий класс свойств и показал, что существует прямая и простая корреляция между свойствами, которые мы интуитивно связываем с «ионностью», и «степенью ионности», определяемой, как говорилось выше. Из таких свойств нам наиболее интересно межатомное взаимодействие. Можно ожидать, что

силы ковалентного характера должны быть нецентральными, в то время как силы ионного характера — центральными; действительно, оценки, основанные на данных спектрах колебаний, указывают на корреляции именно такого типа.

Все это — феноменология, и она не дает нам самих потенциалов межатомного взаимодействия, которые можно было бы использовать в расчетах дефектов, хотя, если развивать ее дальше, она может подсказать нам разумный вид потенциалов. Отличие от металлов, которое подчеркивает такой подход, состоит в том, что в валентных кристаллах нельзя считать потенциал взаимодействия двухчастичным и центральным. Другое важное отличие от металлов выявляется, если рассматривать взаимодействие с точки зрения его характерных масштабов и поведения на больших расстояниях. В простых металлах основную роль играют фриделевские осцилляции, которые обязаны своим происхождением существованию ферми-поверхности свободных электронов и поэтому присущи только металлам. Амплитуда таких осцилляций убывает с расстоянием как $1/r^3$; в валентных кристаллах эти осцилляции не могут возникнуть.

Каким образом осцилляции исчезают, можно проследить, если постепенно превращать металл в полупроводник. Мы, как это сделал и Пенн, при расчете диэлектрической постоянной заменим зону Джонса сферой, которая фактически является для валентных электронов сферой свободных электронов. Если ввести на поверхности сферы энергетическую щель, появится экспоненциальное затухание фриделевских осцилляций (на этом этапе мы предполагаем, что индивидуальные ионные псевдопотенциалы остаются сильно локализованными). Можно ожидать, что затухание будет иметь вид $\exp(-\mu r)$, где величина $\mu$ связана с энергетической щелью соотношением $\hbar^2\mu^2/2m = E_g$. К тому моменту, когда величина щели достигнет 1 *эв*, характерная длина затухания упадет примерно до 2Å. Таким образом, можно ожидать, что взаимодействие станет весьма короткодействующим (если, конечно, псевдопотенциалы были достаточно локализованы). Однако введение энергетической щели приводит также к тому, что диэлектрическая проницаемость оказывается при больших длинах волн конечной, а не бесконечной, как это было в металле. Экранирование становится неполным, и между различными частями кристалла может возникнуть дальнодействующее кулоновское или дипольное взаимодействие.

На этой стадии «металлическое» описание становится довольно искусственным. Если действительно рассматривать смещенный атом как смещенный заряд, учитывая, что поле должно быть уменьшено за счет диэлектрической проницаемости, то оказывается, что результирующие поля приводят к колебаниям типа плазменных (конечная частота при бесконечной длине волны), а не типа звуковых (частота обратно пропорциональна длине волны). Этой трудности можно избежать только ценой значительного усложнения диэлектрической проницаемости, характеризующей отклик системы на поле [18].

## 6. МОДЕЛИ И ТЕОРИЯ НЕПРОВОДНИКОВ

Вместо того чтобы усложнять описание диэлектрического отклика, можно было бы воспользоваться другой исходной моделью, которая с самого начала частично содержала бы экранирование. Такой как раз является предложенная Филлипсом [19] модель, использующая понятие «заряд на связи». В этой модели для кремния, например, посередине между каждой парой соседних ионов (заряд каждого из которых равен 4), помещается отрицательный заряд, равный —2. Тогда смещение одного иона

не меняет *среднего* заряда, и мы получаем акустические волны, которые ведут себя так, как и следовало ожидать. Эта модель вместе с простым диэлектрическим экранированием и дополнительными короткодействующими центральными силами позволяет правильно описать наблюдаемый спектр колебаний кремния [20]. Нецентральные силы в такой модели возникают благодаря зарядам, локализованным посередине между ионами. Полный заряд двух электронов не входит в эти силы; взаимодействие понижается за счет статической диэлектрической постоянной (равной в случае кремния примерно 12).

В металлах, наоборот, экранирующий заряд распределен изотропно вокруг ионов и соответствующие электростатические силы взаимодействия атомов являются центральными. Причина такого различия лежит не в том, что сами псевдопотенциалы различны, а связана с кристаллической структурой. Если из атомов кремния построить плотно упакованную структуру, то они образуют металл, и межатомное взаимодействие будет также металлическим. В структуре валентных кристаллов симметрично расположенные псевдопотенциалы способны локализовать заряд в области между ними, которую можно назвать областью связи.

Когда кристалл становится ионным, асимметрия псевдопотенциала сдвигает заряд из области связи в направлении атома с более высокой валентностью и нецентральные силы становятся меньше по сравнению с центральными. При достаточно высокой степени ионности их уже недостаточно, чтобы стабилизовать структуру типа алмаза, и в результате образуется более характерная ионная структура, подобная структуре NaCl. Эта корреляция была качественно подмечена Филлипсом [16].

Такого рода рассмотрение позволяет построить простую модель межатомного взаимодействия для ряда непроводящих твердых тел. В этой модели дальнодействующие силы возникают вследствие кулоновского взаимодействия между зарядами на связи и ионными зарядами. Для любого сложного соединения необходимо знать две величины: заряд на связи и заряд, который переходит с одного иона на другой; обе они, разумеется, связаны со степенью ионности, но на данном этапе их лучше рассматривать как подгоночные параметры. Кроме того, чтобы предотвратить коллапс решетки, необходимо еще добавить центральные силы отталкивания. Расчеты для кремния, выполненные Мартином [20], по-видимому, говорят о том, что достаточно в последнем потенциале учесть взаимодействие лишь ближайших соседей.

Подобным образом мы можем рассчитать спектры колебаний, но при описании дефектов все еще остается неопределенность. В присутствии дефекта некоторые заряды на связях могут изменяться или исчезать; может изменяться также и величина передаваемого заряда. Такие неопределенности вполне способны сделать результаты любого расчета, связанного с дефектами, совершенно ненадежными. Верный ответ можно получить, только если сделать правильные предположения относительно этих новых особенностей, которые не возникают при изучении спектров колебаний, когда параметры моделей уже выбраны.

Эта трудность присуща феноменологическому подходу. Ее можно полностью избежать, только построив более полную теорию, типа той, которую мы имели для металлов. «Метод орбитальных поправок» (orbital correction method), который мы недавно развили [21], может быть как раз такой теорией, необходимой для описания непроводников. Этот метод следует из теории псевдопотенциалов, которую я уже описывал. Тогда нам нужно было найти энергии состояний $d$-типа. Для этого мы считали сначала такие состояния равными в низшем порядке линейным комбинациям атомных $d$-состояний и затем «подмешали» к ним ортогонализованные

плоские волны (мы назвали это *гибридизацией*). Аналогично в валентных или ионных кристаллах мы могли бы выбрать в качестве исходных состояний подходящие линейные комбинации атомных орбиталей и затем подправить их, добавляя плоские волны, ортогонализованные к этим орбиталям. Такой подход сводится к систематическому разложению по ошибкам в начальных линейных комбинациях атомных орбиталей. Чтобы получить главные члены в межатомном взаимодействии, достаточно ограничиться вторым порядком по этим поправкам. Некоторые члены в таком разложении соответствуют феноменологической теории, описанной выше, но есть еще и другие члены, и все входящие в разложение параметры могут быть определены в рамках теории. Такую теорию можно проверить, например, на спектрах колебаний, но, как и теория псевдопотенциалов в металлах, она будет в равной мере применимой и к системе с дефектами. Таким образом, хотя перспективы развития теории весьма радужны, но в настоящее время мы все еще должны удовлетворяться для таких систем неопределенными моделями.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. Harrison, Pseudopotentials in the Theory of Metals, N.Y., Benjamin, 1966 (см. перевод: У. Харрисон, Псевдопотенциалы в теории металлов, М., «Мир», 1968).
2. W. A. Harrison, Phys. Rev. **126**, 497 (1962).
3. W. A. Harrison, ibid. **129**, 2503 (1963).
4. M. H. Cohen, сборник «Metallic Solid Solutions», ed. by J. Friedel and A. Guinier, N.Y., Benjamin, 1962.
5. K. S. Singwi et al., Phys. Rev. **B1**, 1044 (1970).
6. R. W. Shaw, Jr., ibid. **174**, 769 (1968).
7. V. Heine, I. Abarenkov, Phil. Mag. **9**, 451 (1964).
8. R. W. Shaw, Jr., R. Pynn, J. Phys. **C2**, 2071 (1969).
9. Wei-Mei Shyu et al., Phys. Rev. **B4**, 1802 (1971).
10. W. A. Harrison, ibid. **181**, 1036 (1969).
11. J. M. Moriarty (не опубликовано).
12. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 3rd ed., N.Y., J. Willey, 1967, p. 78.
13. J. C. Phillips, L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
14. N. F. Mott, H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, N. Y., Dover, 1958, p. 159.
15. V. Heine, R. O. Jones, J. Phys. **C2**, 719 (1969).
16. J. C. Phillips, Rev. Mod. Phys. **42**, 317 (1970).
17. D. R. Penn, Phys. Rev. **128**, 2093 (1962).
18. R. M. Pick et al., ibid. **B1**, 910 (1970).
19. J. C. Phillips, Covalent Bonding in Crystals and Molecules, Chicago, University of Chicago Press, 1969.
20. R. M. Martin, Phys. Rev. **186**, 871 (1969).
21. W. A. Harrison (в печати).