

PACS numbers: 63.20.D-, 63.20.K-, 63.20.Ry, 63.70.+h, 71.15.Ap, 71.15.Mb, 71.20.Be

Вплив ангармонізму та електрон-фононої взаємодії на спектр частот кристалів з гексагональною щільнопакованою ґратницею

С. П. Репецький, В. С. Харченко*, І. Г. Вишивана

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
фізичний факультет,
просп. Акад. Глушкова, 4,
03022 Київ, Україна*

**Інститут металлофизики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

В огляді розглянуто основні методи опису енергетичного спектру електронів та спектру частот коливань атомів кристалічної ґратниці. Зроблено огляд основних метод дослідження впливу ефектів ангармонізму на фізичні властивості матеріалів та спектр частот коливань кристалічної ґратниці. Описано самоузгоджене гармонічне наближення, що базується на методі двочасових Грінових функцій. В рамках цього наближення записано рівняння руху для Грінових функцій «зміщення–зміщення», яке схоже на рівняння руху в гармонічному наближенні, але силові постійні будуть перенормованими і визначатись термодинамічним усередненням других похідних потенціалу, а не їх рівноважним значенням. Досліджено вплив ефектів ангармонізму та електронної підсистеми на спектр частот кристалічної ґратниці гексагонального щільнопакованого кристалу $\text{Ti}_{0.93}\text{Al}_{0.07}$.

In a given review, the basic methods for description of the energy spectrum of electrons and the frequency spectrum of atomic vibrations of the crystal lattice are considered. The basic methods for investigation of influence of the anharmonicity effects on the physical properties of materials and a frequency spectrum of vibrations of the crystal lattice are reviewed. The self-consistent harmonic approximation, which is based on the method of double-time Green's functions, are described. Within the scope of this approximation, the equation of motion for the 'displacements–displacements' Green's functions, which is similar to the equation of motion in the harmonic approximation, is derived, but the force constants are renormalized and are determined by the thermodynamical averaging of second derivatives of potential rather than their equilibrium values. Appearances of the anharmonicity effects in the vibrational spectrum of the $\text{Ti}_{0.93}\text{Al}_{0.07}$ hexagonal close-packed crystal lattice

as well as the electron-subsystem effects are investigated.

В обзоре рассмотрены основные методы описания энергетического спектра электронов и спектра частот колебаний атомов кристаллической решётки. Выполнен обзор основных методов исследования влияния эффектов ангармонизма на физические свойства материалов и спектр частот колебаний кристаллической решётки. Описано самосогласованное гармоническое приближение, которое базируется на методе двухвременных функций Грина. В рамках этого приближения записано уравнение движения для функций Грина «смещения–смещения», которое похоже на уравнение движения в гармоническом приближении, но силовые постоянные будут перенормированными и определяться термодинамическим усреднением вторых производных потенциала, а не их равновесным значением. Исследовано влияние эффектов ангармонизма и электронной подсистемы на спектр частот кристаллической решётки гексагонального плотноупакованного кристалла $\text{Ti}_{0,93}\text{Al}_{0,07}$.

Ключові слова: ангармонізм, Грінові функції, енергетичний спектр, фононний спектр, кристали з ГЦП-структурою.

(Отримано 11 квітня 2011 р.; остаточний варіант — 15 серпня 2011 р.)

1. ВСТУП

Серед матеріалів сучасного машинобудування важливе місце займають метали та стопи, конструкційні та функціональні характеристики яких є стійкими до дії високих температур. Одним з таких матеріалів є титан і стопи на його основі. Висока корозійна стійкість, механічна міцність, немагнетність і ряд інших фізико-механічних характеристик дозволяють розглядати титанові стопи як матеріали, що поєднують в собі необхідні конструкційні властивості різних матеріалів. Завдяки своїй низькій питомій вазі і високій міцності, що переважає міцність алюмінієвих і магнієвих стопів, титанові стопи знаходять застосування у деталях аерокосмічної техніки. Проте суттєве обмеження на застосування таких стопів накладає їх порівняно висока плазучість. Однозначного пояснення цього явища не існує.

Дослідження показали, що властивості матеріалів з гексагональною щільнопакованою (ГЦП) структурою залежать від співвідношення між періодами кристалічної ґратниці. В титані співвідношення менше ідеального ($c/a < 1,633$). Є припущення, що порівняно висока плазучість титану пов'язана з ефектами ангармонізму та анізотропією кристалу [1–4]. Експериментальні дослідження показали, що аномалії температурної плазучості співпадають з аномаліями електроопору для титану [3]. Оскільки температурна залежність електроопору визначається електрон-фононою взаємодією, то для з'ясування природи аномальної температурної залеж-

ности плазучості титану слід враховувати як ефекти ангармонізму в коливаннях кристалічної ґратниці, так і електрон-фонову взаємодію. Таким чином, можна зробити припущення, що аномальна температурна залежність плазучості титану та стопів на його основі, зумовлена проявом ефектів ангармонізму в спектрі коливань кристалічної ґратниці та зміні потенціяльних бар'єрів дифузії вакансій за високої температури.

Коливання сильноангармонічних кристалів досліджувалися Плакідіою [5] та Такено [6]; однак в їх роботах не враховувалася електрон-фоновна взаємодія.

Метою даної роботи є дослідження спектру коливань ґратниці гексагональних щільнопакованих кристалів з врахуванням як ефектів ангармонізму, так і електрон-фоновної взаємодії.

2. МЕТОДИ ОПИСУ ВПЛИВУ АНГАРМОНІЗМУ НА СПЕКТЕР ЧАСТОТ КОЛИВАНЬ КРИСТАЛІЧНОЇ ҐРАТНИЦІ ТА ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ

Добре відомо, що найпростішим моделю кристалічної ґратниці є модель *гармонічного наближення* (нехтується членами вище другого степеня в розвиненні потенціальної енергії в ряд по атомовим зміщенням [7]) або уявлення про те, що в її вузлах розміщені гармонічні осцилятори. Основними наслідками та особливостями цього наближення є [8]:

- неможливість описати теплове розширення, тому що середнє зміщення з положення рівноваги дорівнює нулю;
- адіабатичні й ізотермічні пружні сталі рівні між собою;
- пружні сталі не залежать від тиску та температури;
- у високотемпературній області теплоємність ґратниці є практично сталою, що відповідає закону Дюлонґа–Пті, згідно з яким атомова теплоємність всіх твердих тіл за високих температур наближається до одного і того ж значення [9] і дорівнює $c \cong 6$ кал/(моль·К);
- дві пружні хвилі в ґратниці не взаємодіють між собою, окрема хвиля з часом не розпадається і не змінює своєї форми.

В реальних кристалах жодному із цих наслідків немає місця. Ці протиріччя пов'язані з тим, що в *гармонічному наближенні* не враховуються ангармонічні члени розвинення вільної енергії системи по міжатомових зміщеннях. Зрозуміло, що врахування ангармонізму може призвести до якісно нових результатів.

В монографіях [8, 10] було розглянуто найпростіший випадок *ангармонізму* — теплове розширення. Причину цього явища легко зрозуміти, якщо розглянути класичний осцилятор з урахуванням ангармонічних членів у виразі для потенціальної енергії, записаного через середнє зміщення пар атомів при деякій температурі T . Позна-

чимо через x зміщення атома з його положення рівноваги при 0 К; тоді потенціальна енергія з урахуванням ангармонізму третього та четвертого порядків матиме вигляд:

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4, \quad (1)$$

де c, g, f — додатні константи. Член з x^3 описує асиметрію взаємного відштовхування атомів, член з x^4 — згладжування коливань при великих амплітудах. Мінімум функції (1) при $x = 0$ — не абсолютний, але за малих коливань вона добре описує міжатомовий потенціал [8]. Середнє значення зміщення $\langle x \rangle$ розраховували, використовуючи Больцманнову функцію розподілу, яка дозволяє врахувати всі можливі значення x у відповідності з їх термодинамічною ймовірністю, і в класичному випадку будемо мати для $\langle x \rangle$ таке значення [8]:

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} k_B T.$$

Вираз для коефіцієнта лінійного теплового розширення ($l = \langle x \rangle$) має вигляд:

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial T}.$$

Можна зауважити, що в гармонічному наближенні (при нехтуванні ангармонічними членами у виразі (1) для потенціальної енергії, тобто при $g = 0, \langle x \rangle = 0$) теплове розширення не описується ($\alpha = 0$).

Сучасні оптичні методи дозволяють одержувати достатньо точну і повну інформацію, зокрема, про такі процеси, які супроводжуються одночасним народженням або знищенням кількох (в найпростішому випадку двох) квазічастинок. Ці процеси представляють собою інтерес, оскільки в них має в тій чи іншій мірі проявлятися «залишкова» взаємодія між квазічастинками, яку не завжди можна вважати слабкою [11]. У випадку фононів в якості такої «залишкової» взаємодії виступає ангармонізм, який при розрахунку частот і амплітуд нормальних коливань кристалічної ґратниці зазвичай не приймається до уваги [7, 12]. В гармонічному наближенні збудженим станам ґратниці відповідають набори різних чисел фононів того чи іншого сорту [11]. Енергія збудженого стану ґратниці з двома фононами, що відраховується від енергії її основного стану, дорівнює

$$E_{j_1 j_2}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \hbar \omega_{j_1}(\mathbf{k}_1) + \hbar \omega_{j_2}(\mathbf{k}_2),$$

де j_1, j_2 — номери гілок фононного спектру, а \mathbf{k}_1 і \mathbf{k}_2 — хвильові вектори фононів. Розглядуваний стан, на відміну від стану з одним фононом, характеризується значеннями двох квазіімпульсів. Аналогічно можна записати енергію станів ґратниці з більшим числом

фононів. Оскільки в такого роду багаточастинкових станах фонони при нехтуванні ангармонізму не взаємодіють один з одним, ширина зони того чи іншого багаточастинкового стану виявляється рівною сумі ширин енергетичних зон окремих фононів [11].

Врахування ангармонізму коливань ґратниці призводить до взаємодії фононів один з одним. В тих випадках, коли ця взаємодія виявляється досить сильною стає можливим утворення станів зв'язаних один з одним квазічастинок, тобто станів, які відсутні у випадку гармонічного наближення. В таких станах квазічастинки рухаються по кристалу як одне ціле і тому характеризуються тільки одним значенням хвильового вектора. Зв'язані стани двох фононів називають біфононами. В роботі [11], виходячи з моделю молекулярного кристалу, записано Гамільтоніян, що описує біфонони, в такому вигляді:

$$H = H_0 + H_A + H_T,$$

де Гамільтоніян кристалу, що описує вплив міжмолекулярної взаємодії на спектр в гармонічному наближенні, —

$$H_0 = \sum_n \hbar\omega B_n^+ B_n + \sum_{n,m} V_{nm} B_n^+ B_m;$$

Гамільтоніян, що враховує внутрішньомолекулярний ангармонізм, —

$$H_A = -A \sum (B_n^+)^2 B_n^2;$$

Гамільтоніян, що відповідає переходу одразу двох коливних квантів від молекулі m до молекулі n і навпаки ($n \neq m$), —

$$H_T = \frac{1}{2} \sum_{n,m} W_{nm} (B_n^+)^2 B_m^2;$$

тут B_n^+ , B_n — Бозе-оператори народження і знищення кванта міжмолекулярних коливань з енергією $\hbar\omega$ в молекулі n , V_{nm} — матричний елемент енергії взаємодії молекул n і m , що відповідає переходу одного кванта молекулі m до молекулі n , W_{nm} — матричний елемент переходу двох квантів від молекулі m до молекулі n .

Енергія біфононів у випадку, коли ангармонізм є великим, набуває вигляду [11]

$$E_j(\mathbf{k}) = 2\hbar\omega - 2A + \sum_m W_{nm} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{m}-\mathbf{n})} + O\left(\frac{\Delta^2}{A}\right);$$

це співвідношення є «точним» для великих A ; величини W_{nm} знаходяться при врахуванні внутрішньомолекулярного ангармонізму.

При дослідженні ефектів ангармонізму також використовуються

першопринципні методи. В роботі [13] статичні й динамічні властивості A_{1P} були досліджені з використанням двох різних першопринципних метод в межах наближення функціоналу густини: методи псевдопотенціалу та лінійної методи повного потенціалу МТ-орбіталей (FPLMTO). Енергія фононів призводить до збільшення повної енергії:

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta T + \Delta E_H + \Delta E_{ei} + \Delta E_{xc} + \Delta E_{ii},$$

де є такі внески: кінетична енергія електронів (ΔT), Кулонова частина електрон-електронної взаємодії (доданок Гартрі ΔE_H), електрон-йонна енергія (ΔE_{ei}), обмінно-кореляційна частина (ΔE_{xc}) електрон-електронної взаємодії і йон-йонна взаємодія (ΔE_{ii}). У випадку м'якої $TA(X)$ -моди внесок від йонів веде до дестабілізації структури, в той час як деякі електронні внески відповідають за стабільність.

В роботі [14] було досліджено залежність ангармонічних ефектів від тиску для $TA(X)$ в GaAs і знайдено другий мінімум на кривій повної енергії $E_{\text{tot}}(u)$ в точці $u \approx 0,02a$. Це дає можливість відбутися фазовому переходу першого роду до орторомбічної структури, що близька до структури «цинкової обманки» з замороженими $TA(X)$ зміщеннями.

Теоретичні і експериментальні дослідження ефектів ангармонізму в динаміці ґратниці для A_{1g} -моди у фотозбудженому бисмуті були проведені в роботі [15]. Першопринципні розрахунки з використанням функціоналу густини показали, що внесок ангармонізму у фононну частоту при збудженні дуже малий, менший 1,25% від внеску валентних електронів, що відповідають пом'якшенню частоти від 2,9 до 2,3 ТГц. На експерименті з використанням дворового зонду для збудження когерентних фононів вдалося відокремити роль ангармонізму кристалічної ґратниці від електрон-діркової плазми і підтвердити, що ефекти ангармонізму в фононному періоді менші, ніж спостережуване пом'якшення [15].

Спостережувані різні структурні аномалії корелюють з температурою надпровідного переходу T_c , що є поштовхом для дослідження ангармонізму фонон-фононної та електрон-фононної взаємодії, та їх впливу на нормальні стани та надпровідні властивості. В роботі [16] записано Гамільтоніан системи в такому вигляді:

$$H = H_f + H_e + H_{ef}, \quad (2a)$$

$$H_f = \sum_i \left\{ \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{k_i}{2} Q_i^2 \right\} + \sum_{i,j} \frac{k_4}{4} Q_i^2 Q_j^2, \quad (26)$$

$$H_e = \sum_{i,j} t_{ij} (c_i^+ c_j + \text{H.c.}) + \sum_i V_{ii} (\rho_{i\uparrow} \rho_{i\downarrow}) + \sum_{i,j} V_{ij} (\rho_{i\downarrow} \rho_{j\uparrow}), \quad (2b)$$

$$H_{ef} = -gQ_i\rho_i - g_4Q_iQ_j(c_i^+c_j + \text{H.c.}), \quad (2\Gamma)$$

де p_i і Q_i — імпульс і координата моди з масою m_i , k_i — гармонічні силові постійні, k_4 — двофоновна нелінійна взаємодія, що враховує ангармонічні ефекти та структурну нестабільність. В H_e охоплює стрибки в площині (t_{\parallel}) та перпендикулярно до неї (t_{\perp}); c^+ , c — оператори народження та знищення електронів; $c^+c = \rho$; V_{ii} , V_{ij} — Кулонове відштовхування в площині та перпендикулярно до неї. Електрон-фоновна взаємодія притягання в площині описується лінійним зв'язком g , притягання двох фононів перпендикулярно площині описується g_4 . Рівняння (2) в наближенні розщеплення електронних і ґратницевих ступенів свободи вздовж вісі c має вигляд:

$$H_f = \sum_i \left\{ \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{k_i}{2} Q_i^2 \right\} + \sum_{i,j} \left\{ g_4 Q_i Q_j (\langle \rho_i \rangle + \langle \rho_j \rangle) + \frac{k_4}{4} \langle Q_i Q_j \rangle Q_i Q_j \right\},$$

$$H_e = \sum_{i,j} (t_{\perp} - g_4 \langle Q_i Q_j \rangle) (c_i^+ c_j + \text{H.c.}) + \sum_{i,j} V_{ij} (\rho_{i\downarrow} \rho_{j\uparrow}),$$

де $\langle \dots \rangle$ — температурне усереднення фононних або електронних густин координат. За рахунок сильних нелінійних фононних флюктуацій інтеграл t_{\perp} стає температурнозалежним і призводить до утворення при високих температурах біполяронів.

В роботі [17] розраховано внесок ангармонізму в ентропію перехідних металів. Електронну ентропію розраховано з використанням лінійних МТ-орбіталей густини електронних станів, квазігармонічну ентропію розраховано за допомогою непружного неутронного розсіяння, а потім з експериментально виміряної ентропії виділено ангармонічну ентропію.

Вираз для ентропії кристалу записано у вигляді: $S = S_H + S_A + S_E$,

де $S_E = -\int n[f \ln f - (1-f) \ln(1-f)] d\varepsilon$ — електронна ентропія, $n(\varepsilon)$ — густина електронних станів, $f(\varepsilon)$ — функція Фермі-розподілу,

$$S_H = 3 \left[\ln \left(\frac{T}{\Theta_0} \right) + 1 + \frac{1}{40} \left(\frac{T}{\Theta_2} \right)^2 + \dots \right] — \text{квазігармонічна ентропія, } \Theta_0$$

визначається виразом $\ln \langle k\Theta_0 \rangle = \langle \ln \hbar\omega \rangle_{BZ}$ (означає середнє по Бріллюеновій зоні). В результаті розрахунків було одержано, що електронна ентропія велика і має нелінійну температурну залежність. Для деяких перехідних металів (V, Nb, Ta) ангармонічна ентропія мала і від'ємна, для інших (Cr, Mo, W) велика і позитивна.

Ефекти ангармонізму зазвичай є високотемпературними і можуть відігравати значну роль у динаміці та термодинаміці ґратниці [18–21]. Експериментальні труднощі виникають через те, що при висо-

ких температурах ($T \cong T_s$, де T_s — температура топлення), коли ефекти ангармонізму стають помітними в термодинамічних властивостях, стає важко відокремити їх внесок у тепломісткість і теплове розширення від внеску вакансій та інших, термічно активованих дефектів ґратниці [18, 21, 22]. Теоретичні розрахунки, як правило, основані на грубих моделях і тому не дають якоїсь конкретної інформації для розуміння високотемпературних властивостей твердих тіл. Наприклад, важливо виявити, яка роль саме ангармонічних ефектів, пов'язаних з фонон-фононними взаємодіями, і яка роль квазігармонічних, що є викликаними зміною об'єму через термічне розширення. Прості оцінки [23] показують, що внесок ефектів ангармонізму в тепломісткість при високих температурах є величиною порядку електронного внеску і також лінійно залежить від температури; співвідношення цих двох внесків суттєво залежить від особливостей електронної структури поблизу рівня Фермі E_F .

Услід [23] Гамільтоніан фононної підсистеми запишемо у вигляді:

$$H = \sum_{\lambda} \left(\frac{P_{\lambda}^2}{2M} + \frac{M\omega_{\lambda}^2 Q_{\lambda}^2}{2} \right) + \sum_{n=3}^{\infty} H^{(n)}, \quad (3)$$

$$H^{(n)} = \sum_{\lambda_1, \dots, \lambda_n} \frac{1}{n!} \Phi^{(n)}(\lambda_1, \dots, \lambda_n) Q_{\lambda_1} \dots Q_{\lambda_n}, \quad (4)$$

де M — маса атома, ω_{λ} — фононна частота, $\lambda \equiv (\xi, \mathbf{q})$, \mathbf{q} — хвильовий вектор, ξ — номер гілки коливань, Q_{λ} , P_{λ} — нормальні координати в гармонічному наближенні та відповідно імпульси, $\Phi^{(n)}$ — амплітуда міжродової взаємодії.

Внесок ангармонізму у вільну енергію записано в наближенні першого та другого порядків [18]:

$$F_{\text{an}} = F^{(3)} + F^{(4)}, \quad (5)$$

$$F^{(3)} = -\frac{T^2}{12M^3} \sum_{\lambda, \mu, \nu} \frac{|\Phi^{(3)}(\lambda, \mu, \nu)|^2}{\omega_{\lambda}^2 \omega_{\mu}^2 \omega_{\nu}^2}, \quad (6)$$

$$F^{(4)} = \frac{T^2}{4M^2} \sum_{\lambda, \mu} \frac{\Phi^{(4)}(\lambda, \lambda, \mu, \mu)}{\omega_{\lambda}^2 \omega_{\mu}^2}, \quad (7)$$

де $\lambda \equiv (\xi, \mathbf{k})$, $\mu \equiv (\eta, \mathbf{q})$, $\nu \equiv (\zeta, \mathbf{k} + \mathbf{q})$, а $T \gg \Theta$ (Θ — Дебайова температура).

В роботі [23] одержано вираз для тепломісткості кристалу при високих температурах ($T \gg \Theta$) без гармонічного внеску $C_V^{\text{harm}} = 3R$ (де R — універсальна газова стала):

$$\Delta C = C_p - C_V^{\text{harm}} = C_p - C_V + C_V^{\text{an}} + C_V^e + C_V^d, \quad (8)$$

де через C_V^{an} позначено внесок ангармонізму в теплоємність,

$$C_V^e(T) = \frac{R}{T} \int_{-\infty}^{\infty} dE \left[-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right] (E - \mu)^2 N(E), \quad (9)$$

є електронна теплоємність ($N(E)$ — електронна густина станів, μ — хемічний потенціал, $f(E)$ — функція розподілу частинок Фермі–Дірака), C_V^d описує внесок дефектів у теплоємність; формулу для розрахунку $C_p - C_V$ представлено в роботі [18]. Електронну густину станів $N(E)$ було розраховано в роботі [24] методом FP-LMTO при локальній апроксимації функціоналу густини (LDA). Для оцінки внеску дефектів у теплоємність використано апроксимацію незалежних моновакансій:

$$C_V^d(T) = R \left(\frac{E_v}{T} \right) \exp \left(S_v - \frac{E_v}{T} \right), \quad (10)$$

де E_v , S_v — енергія і ентропія виникнення моновакансій відповідно.

В роботі [25] було проведено дослідження дисперсії у всій Брілюєновій зоні і температурну залежність ангармонічного зсуву і загасання фононів ГЦК-металів. Було виявлено різку залежність ангармонічних ефектів від хвильового вектора в напрямках Γ -X, X-W і Γ -L. Показано, що відносні зсуви частот і загасання фононів поблизу топлення не перевищують 10–20%.

В роботі [26] досліджено баричну та температурну залежності частот коливань взаємодійних сильноангармонічних поздовжньої та поперечної мод з хвильовим вектором $\mathbf{k} = 2/3(1,1,1)$ в β -Zr. Розрахунки частот коливань проводилися за методом, що базується на розв'язанні системи стохастичних диференціальних рівнянь Лянце-венового типу з термостатом у вигляді «білого» шуму. Потенціал розраховували в рамках теорії функціоналу електронної густини в моделю «заморожених» фононів з врахуванням внеску у вільну енергію електронної ентропії, що залежить від зміщення атомів. Було визначено область стабільності ОЦК-фази цирконію при тисках до 35 ГПа, яка співпадає з експериментальними даними [26].

Традиційна теорія динаміки ґратниці, започаткована Борном і ван Карманом більше, ніж 50 років тому, розглядається як одне з понять, що найбільш твердо вкоренилося в теорії твердого тіла [7, 27, 28]. Фундаментальне припущення, що використовується в даній теорії, — зміщення атомів кристалічної ґратниці з їх рівноважних положень малі у порівнянні з міжатомовою віддаллю, і тому обрізання розвинення в ряд за степенями зміщень міжатомових або міжмолекулярних потенціалів по перші ангармонічні члени (зазвичай третього і четвертого порядків) є законним, а останні можуть бути

розглянуті як малі збурення [6]. Однак, нещодавно було визнано, що таке припущення не може бути використане з самого початку для квантових кристалів, таких як твердий гелій, та деяких інших кристалів інертних газів [29, 30] і твердого молекулярного водню [31]. Наприклад, було показано, що в звичайному гармонічному наближенні (яке складає основу теорії збурень) ряд теорії збурень не існує для твердого гелію, оскільки власні частоти фононів є уявними по всій Бріллюєновій зоні [32]. У випадку твердого молекулярного водню постає схожа ситуація, але не настільки різко вираженою.

Сильні ангармонічні ефекти зустрічаються також в системах з структурними фазовими переходами, зокрема в сегнетоелектричних матеріалах. В таких системах деякі моди поблизу фазових переходів, розраховані в гармонічному наближенні, також виявляються уявними, тому ангармонічні ефекти неможливо врахувати за допомогою теорії збурень. Крім того, деякі види домішок в кристалах, наприклад, Li в KCl, також представляють собою сильноангармонічні системи [33].

Для всіх розглянутих вище систем гармонічна теорія або найнижчі порядки теорії збурень не дають адекватного опису. Відповідно, для опису систем з сильними ангармонізмами, — ангармонічних твердих тіл, — необхідні інші підходи. Серед них основну роль відіграє *самоузгоджене гармонічне наближення*. При одержанні цього наближення і його узагальнень використовується підхід Плакіді та Шиклоша [5] (в якій одержано самоузгоджену систему рівнянь для знаходження рівноважних параметрів ґратниці, частот коливань кристалічної ґратниці та їх затухання, визначено вільну енергію і внутрішню енергію ангармонічного кристалу) і Такено [6] (в якій детально розглянуто ефективний потенціал, а також проілюстровано застосування одержаних результатів до різноманітних проблем), який ґрунтується на методі часових Грінових функцій [33].

В роботі [5] розвинуто динамічну теорію ангармонічної ґратниці без використання гармонічного наближення, одержано самоузгоджену систему рівнянь для знаходження рівноважних параметрів ґратниці, частот коливань ґратниці та їх затухання. Визначено вільну енергію і внутрішню енергію ангармонічного кристалу.

У випадку сильноангармонічного твердого тіла миттєве положення $\mathbf{r}(l)$ l -го атома можна представити у вигляді

$$\mathbf{r}(l) = \langle \mathbf{r}(l) \rangle + \mathbf{u}(l) \equiv \mathbf{r}_0(l) + \mathbf{u}(l), \quad (11)$$

де $\langle \dots \rangle$ позначає температурне усереднення, $\mathbf{r}_0(l)$ — середнє або рівноважне положення l -го атома, а $\mathbf{u}(l)$ — зміщення l -го атома із його рівноважного положення. Для набору положень $\{\mathbf{r}_0(l)\}$ вільна енергія має мінімум [33].

При розвиненні потенціальної енергії Φ за степенями атомових

зміщень Гамільтоніян ангармонічної коливної системи в *адіабатичному наближенні* набуває вигляду:

$$H = \frac{1}{2} \sum_x \frac{p^2(x)}{M(x)} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{x_1 x_2 \dots x_n} \Phi(x_1 x_2 \dots x_n) u(x_1) u(x_2) \dots u(x_n) + \text{const}. \quad (12)$$

Тут $u(x)$, $p(x)$, $M(x)$ позначають відповідно зміщення $u_\alpha(l)$, імпульс $p_\alpha(l)$ і масу $M(l)$ l -го атома, а

$$\Phi(x_1 x_2 \dots x_n) = [\nabla(x_1) \nabla(x_2) \dots \nabla(x_n) \Phi]_0 \quad (13)$$

представляє собою силову постійну n -го порядку, індекс 0 означає те, що вираз у дужках розраховується при рівноважних положеннях атомів $\{\mathbf{r}(l)\}$.

Означимо часові Грінові функції системи [33, 34]:

$$G^{r,a}(AB, t) = \mp \frac{i}{\hbar} \theta(\pm t) \langle [A(t), B(0)] \rangle = \langle \langle A(t); B(0) \rangle \rangle^{r,a}, \quad (14)$$

де верхній і нижній знаки визначають загаяну (G^r) і випередну (G^a) Грінові функції відповідно, $\theta(t)$ — Хевісайдова функція.

Диференціюючи рівність (14) за часом, одержуємо рівняння руху для Грінових функцій:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \langle A(t); B(0) \rangle \rangle = \delta(t) \langle [A(t), B(0)] \rangle + \langle \langle [A(t), H]; B(0) \rangle \rangle. \quad (15)$$

Для одержання рівняння руху для залежної від часу Грінової функції «зміщення–зміщення» ($A \rightarrow x$, $B \rightarrow x'$)

$$G^{r,a}(xx', t) = \langle \langle u(xt); u(x'0) \rangle \rangle^{r,a} \quad (16)$$

використаємо вираз (15), в якому Гамільтоніян системи описується формулою (12), а також наступні рівняння:

$$\begin{cases} [u(x), H] = \frac{i\hbar p(x)}{M(x)}, \\ [p(x), H] = -i\hbar \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{x_1 x_2 \dots x_n} \Phi(x x_1 x_2 \dots x_n) u(x_1) u(x_2) \dots u(x_n), \\ [u(x), u(x')] = [p(x), p(x')] = 0, \\ [u(x), p(x')] = i\hbar \delta_{xx'}, \end{cases} \quad (17)$$

яких було одержано з врахуванням того, що силові постійні (13) являються симетричними функціями x_1, x_2, \dots, x_n .

Таким чином, одержуємо [33]:

$$-M(x) \frac{d^2}{dt^2} G(xx', t) = \delta(t) \delta_{xx'} + \\ + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{x_1 x_2 \dots x_n} \Phi(xx_1 x_2 \dots x_n) \langle \langle u(x_1 t) u(x_2 t) \dots u(x_n t); u(x' 0) \rangle \rangle, \quad (18)$$

де $\delta_{xx'} \equiv \delta_{ll'} \delta_{\alpha\alpha'}$ і опущено індекси r та a в Грінових функціях. Зробивши Фур'є-перетвір цього рівняння, одержуємо [33]:

$$M(x) \omega^2 G(xx', \omega) = \delta_{xx'} + \\ + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{x_1 x_2 \dots x_n} \Phi(xx_1 x_2 \dots x_n) \langle \langle u(x_1) u(x_2) \dots u(x_n); u(x') \rangle \rangle_{\omega}, \quad (19)$$

де $G(xx', \omega) \equiv \langle \langle u(x); u(x') \rangle \rangle_{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} G(xx', t)$ — Фур'є-образ часової

Грінової функції. Якщо залишити лише члени з $n = 1$, то (19) співпадає з рівнянням, яке описує коливання кристалічної ґратниці в гармонічному наближенні [33].

Керуючись Віковою теоремою (див., наприклад, [33, 35]), використаємо наступне наближене розчеплення для Грінових функцій в правій частині рівняння (19) [6, 33]:

$$\langle \langle u(x_1) u(x_2) \dots u(x_n); u(x') \rangle \rangle_{\omega} = \sum_{i=1}^n \left\langle \prod_{j(i \neq j)} u(x_j) \right\rangle \langle \langle u(x_i); u(x') \rangle \rangle_{\omega} + \\ + \sum_{i < j}^n \left\langle \prod_{k(i \neq j, k)} u(x_k) \right\rangle \langle \langle u(x_i) u(x_j); u(x') \rangle \rangle_{\omega} + \\ + \sum_{i < j < k}^n \left\langle \prod_{l(i \neq j, k, l)} u(x_l) \right\rangle \langle \langle u(x_i) u(x_j) u(x_k); u(x') \rangle \rangle_{\omega} + \dots \quad (20)$$

Підставляючи наближення (20) у вираз (19), одержуємо [33]:

$$M(x) \omega^2 G(xx', \omega) = \delta_{xx'} + \\ + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{x_1 x_2 \dots x_n} \tilde{\Phi}(xx_1 x_2 \dots x_n) \langle \langle u(x_1) u(x_2) \dots u(x_n); u(x') \rangle \rangle_{\omega}, \quad (21)$$

де

$$\tilde{\Phi}(x_1 x_2 \dots x_n) = \nabla(x_1) \nabla(x_2) \dots \nabla(x_n) \langle \Phi(\mathbf{r}) \rangle. \quad (22)$$

Тут

$$\langle \Phi(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \exp \sum_x u(x) \nabla(x) \right\rangle \Phi(\mathbf{r}_0) \quad (23)$$

— «ефективний потенціал», пов'язаний з вихідним потенціалом $\Phi(\mathbf{r}_0)$, а $\tilde{\Phi}(x_1 x_2 \dots x_n)$ — «ефективні силові постійні».

При одержанні рівняння (21) були використані наступні співвідношення [6, 33]:

$$\begin{aligned} & \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{x_1 x_2 \dots x_n} \Phi(x x_1 x_2 \dots x_n) \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_m}^n \left\langle \prod_{j(\neq i_1 i_2 \dots i_m)} u(x_j) \right\rangle \times \\ & \times \left\langle \left\langle u(x_{i_1}) u(x_{i_2}) \dots u(x_{i_m}); u(x') \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\ & = \frac{1}{m!} \sum_{x'_1 x'_2 \dots x'_m} \tilde{\Phi}(x x'_1 x'_2 \dots x'_m) \left\langle \left\langle u(x'_1) u(x'_2) \dots u(x'_m); u(x') \right\rangle \right\rangle_{\omega}. \quad (24) \end{aligned}$$

Фізичний зміст ефективного потенціалу (23) і ефективних силових постійних (22) можна пояснити наступним чином. В ангармонічному твердому тілі всі атоми будуть коливатися біля середніх положень з великою амплітудою так, що атом може відчувати суттєво ангармонічні сили з боку оточуючих атомів. При розрахунку цих сил не можна вважати атоми жорстко зафіксованими, оскільки сили залежать від характеру руху оточуючих атомів. Таким чином, коливання будь-якого окремого атома визначається потенціалом, створеним іншими атомами, рух яких викликає хаотичну теплову модуляцію потенціалу окремого атома. Ми маємо вимагати, щоб рух всіх атомів був еквівалентним та самоузгодженим. Тому в ангармонічних твердих тілах рух атомів визначається ефективними потенціалами та ефективними силовими постійними, а не вихідними.

Якщо ряд у правій частині рівняння (21) обрізати при $n = 1$, одержуємо невзаємодійні перенормовані гармонічні фонони. Щоб врахувати процеси розсіяння перенормованих фононів, необхідно зробити обрізання при $n > 1$.

В наближенні невзаємодійних перенормованих фононів згідно з (21) одержуємо [33]:

$$M(x)\omega^2 G(x x', \omega) = \delta_{x x'} + \sum_{x_1} \tilde{\Phi}(x x_1) G(x_1 x', \omega), \quad (25)$$

де, як випливає з (24),

$$\tilde{\Phi}(x x') = \Phi(x x') + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{x_1 x_2 \dots x_n} \Phi(x x' x_1 x_2 \dots x_n) \langle u(x_1) u(x_2) \dots u(x_n) \rangle. \quad (26)$$

Отже, на відміну від звичайного гармонічного наближення в пе-

ренормованому гармонічному наближенні (25) силові постійні визначаються термодинамічним усередненням других похідних потенціалу, а не рівноважним значенням других похідних, яке визначається першим членом в правій частині рівняння (26).

В подальшому кореляційні функції в (26) апроксимуються у відповідності з Віковою теоремою, яка стверджує, що термодинамічне усереднення від добутку операторів може бути представлено як сума внесків від добутку усяких можливих парних середніх [5, 6, 33], наступним чином:

$$\begin{aligned} \langle u(x_1)u(x_2)...u(x_n) \rangle &\approx (n-1) \langle u(x_1)u(x_2) \rangle \langle u(x_3)...u(x_n) \rangle \approx \\ &\approx (n-1)(n-3)...1 \langle u(x_1)u(x_2) \rangle ... \langle u(x_{n-1})u(x_n) \rangle, \end{aligned} \quad (27)$$

де враховано також симетрію силових постійних по відношенню до заміни індексів.

Підставивши (27) у (26), одержуємо вираз для перенормованих силових постійних [33]:

$$\tilde{\Phi}(xx') = \nabla(x)\nabla(x') \exp \left\{ \frac{1}{2} \sum_{x_1 x_2} \langle u(x_1)u(x_2) \rangle \nabla(x_1)\nabla(x_2) \right\} \Phi(\mathbf{r}). \quad (28)$$

Тепер стає зрозумілим термін «самоузгоджене гармонічне наближення»: Грінові функції G визначаються силовими постійними Φ з виразу (28), які, в свою чергу, залежать від Грінових функцій через кореляційні функції $\langle u(x)u(x') \rangle$. Практично самоузгодженість проводять, намагаючись вгадати кореляційні функції, що входять у вираз (28). Таким чином, знаходять силові постійні, які при підстановці у (25) дозволяють вирахувати G , що в свою чергу дає можливість розрахувати кореляційні функції. Ця процедура проводиться до тих пір, поки не досягається збіжність.

При дослідженні динаміки ґратниці сегнетоелектриків виникають труднощі через далекосяжну електростатичну взаємодію і через те, що потенціал взаємодії між атомами не відомий. В роботах [36, 37] розглядалися фазові переходи в сегнетоелектриках за допомогою самоузгодженого гармонічного наближення.

Самоузгоджене гармонічне наближення використовується не лише при дослідженні коливних властивостей матеріалів, а й для вивчення магнетних систем [38, 39]. Наприклад, в роботі [40] за допомогою самоузгодженого гармонічного наближення досліджувався плаский двовимірний модель ротатора. Було показано, що дане наближення добре описує перехідні властивості цього моделю для концентрацій $p > 0,5$. В роботі [41] з використанням даного наближення був досліджений Гайзенберґів феромагнетний модель з однією площинною анізотропією і було знайдено, що при достат-

ньо великій анізотропії відбувається фазовий перехід від феромагнетної до парамагнетної фази.

3. МЕТОДИ ОПИСУ ЕНЕРГЕТИЧНОГО СПЕКТРУ ЕЛЕКТРОНІВ ТА СПЕКТРУ ЧАСТОТ КОЛИВАНЬ КРИСТАЛІЧНОЇ ҐРАТНИЦІ

Сучасна прикладна наука та багато галузей промисловости потребують широкого спектру властивостей конструкційних та функціональних матеріалів. У зв'язку з цим зберігається актуальність розгорнутого теоретичного дослідження таких систем. Значні успіхи у вивченні властивостей неупорядкованих систем пов'язані, насамперед, з розвитком їх електронної теорії. Дослідження *енергетичного спектру електронів та спектру частот коливань кристалічної ґратниці* уможливають пояснити структуру і властивості конкретних матеріалів, спрогнозувати характер їх поведінки в тих чи інших реальних умовах.

Протягом багатьох років не припинялися спроби поєднати методи розрахунку електронної структури, які розвивалися для двох принципово різних випадків будови кристалічних систем. З одного боку, є методи, які застосовні для ідеальних кристалів, наприклад, методи приєднаних плоских хвиль (ППХ), метода псевдопотенціалу, лінійна метода МТ-орбіталей (ЛМТО) та інші (див., наприклад, [42]). До цього ж класу підходів відносяться й різні варіанти метод, що розглядають не хвильові функції, а функціонали густини (наближення локальної густини (НЛГ), метода градієнтного наближення для функціоналу густини, наближення локальної спінової густини (НЛСГ) та інші) [43–46]. З другого боку, є методи, що розвивалися для неупорядкованих систем, зокрема, кластерні методи (наприклад, такі, що базуються на наближенні молекулярних орбіталей в рамках методи лінійної комбінації атомових орбіталей (МО ЛКАО)), які заміняють реальний кристал деяким кластером (див. [47]). Це також методи теорії неупорядкованих систем, які розглядають кластер в ефективному середовищі, наприклад, наближення когерентного потенціалу (НКП) (див., наприклад, [47, 48]).

Найбільш плідними виявилися комбінації метод, яких розвинуто для ідеальних кристалів, зокрема, методи функціоналу густини з кластерними підходами [49–51] та методами теорії неупорядкованих систем [49, 52–56]. Суттєву роль у здійсненні нових підходів відіграв прогрес в області обчислювальної техніки. При цьому стало можливим не тільки поєднання підходів теорії твердого тіла, а й відбулося успішне залучення останніх досягнень, наприклад, інформатики. Так, поєднання методи функціоналу густини з генетичними алгоритмами [57, 58] забезпечило зменшення часу чисельного розрахунку для різних конфігурацій великих кластерів на декілька порядків порівняно зі звичайною комбінацією функціоналу

густини та кластерних метод.

Подальшого розвитку набули й методи, що базуються на наближеннях сильного зв'язку та МТ-орбіталей [55, 59–67], які також дозволяють, окрім атомового впорядкування, дослідити й магнетні властивості металів і стопів з домішками. Важливе місце у сучасній фізиці твердого тіла займають також першопринципні методи, що базуються на прямому чисельному моделюванні фізичних властивостей великих кластерів [61], зокрема, методом Монте-Карло [51, 68]. Результати таких розрахунків часто приймаються за еталон при оцінці адекватності інших підходів.

Найбільших успіхів у дослідженні неупорядкованих систем досягнуто для стопів заміщення. При зміні зовнішніх умов у таких стопах разом з перетворенням типу лад–безлад можуть відбуватися магнетні та структурні фазові переходи. Згідно сучасної мікроскопічної теорії, ці явища в багатьох випадках пов'язані з особливостями енергетичного спектру електронів. При цьому енергетична вигідність нової структури визначається за величиною термодинамічного потенціалу.

Електронна структура неупорядкованих систем має більш складний характер, аніж, наприклад, для ідеальних кристалів. Оскільки в таких системах відсутня трансляційна симетрія, то поряд з «широкими» зонними станами, розподіленими по кристалу, існують також і локалізовані стани, хвильові функції яких зосереджені біля вузлів кристалічної ґратниці. Вперше на існування локалізованих станів у неупорядкованих системах вказав Андерсон [69]. Ним сформульовано фундаментальну теорему про вплив безладу на спектр збудження: хвильові функції локалізовані, якщо «величина» безладу перевищує деяке визначене значення. Пізніше було зроблено припущення про можливість розвитку Фермі-рідинного підходу в описі локалізованих станів [70], а згодом і побудовано відповідну теорію [71].

Відсутність трансляційної симетрії неупорядкованих стопів унеможливорює використання для них стандартних зонних метод. Аналізі теоретичних підходів, що застосовуються для розрахунку енергетичного спектру електронів і фізичних властивостей неупорядкованих систем, присвячено багато праць (див. огляди [48, 72, 73]).

Найбільш успішним є застосування формалізму, побудованого на методі Грінових функцій. Одночастинковий Грінів оператор визначає всі спектральні характеристики електронної підсистеми стопу і містить всю інформацію, необхідну для розрахунку його рівноважних властивостей [73].

Для розрахунків фізичних властивостей неупорядкованих систем використовується усереднена за різними конфігураціями атомів (конфігураційноусереднена) Грінова функція [73]:

$$\langle G(z) \rangle = \langle (z - H)^{-1} \rangle, \quad (29)$$

де $H = U + V$ — Гамільтоніян системи в одноелектронному наближенні, в якому U — оператор кінетичної енергії електрона, V — потенціальна енергія.

Грінова функція (29) визначає енергетичний спектр електронів і містить всю інформацію, необхідну для розрахунку рівноважних властивостей стопу.

Сучасний формалізм розрахунку оператора Грінової функції базується на методах теорії багатократного розсіювання. При описі основних положень теорії багатократного розсіювання використовується одностонне наближення, а також наближення діагонального безладу, в якому залежними від випадкового розподілу атомів стопу є тільки діагональні матричні елементи Гамільтоніяна. Останнє наближення виправдано лише за умови достатньо сильної локалізації атомових потенціалів на вузлах кристалічної ґратниці [73].

У цьому випадку Гамільтоніян, що описує одноелектронні стани бінарного стопу заміщення, можна представити у вигляді [48, 73]

$$H = H_0 + V, \quad H_0 = \sum_{n, n' \neq n} |n\rangle h_{nn'} \langle n'|, \quad V = \sum_n |n\rangle v_n \langle n|, \quad (30)$$

де $h_{nn'}$ — недіагональний у представленні на функціях Ваньє $\{\varphi_n(\mathbf{r})\}$ матричний елемент Гамільтоніяна (так званий інтеграл перескоку), котрий у прийнятому наближенні діагонального безладу не залежить від випадкового розподілу атомів; $|n\rangle$ — вектор Ваньє, який визначається виразом $\varphi_n(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | n \rangle$; v_n — діагональний матричний елемент, що набуває значень v^A або v^B в залежності від того, який атом, — A чи B , — знаходиться у вузлі n . У загальному випадку ортонормовані одночастинкові функції Ваньє $\varphi_{\alpha n}(\mathbf{r})$ пов'язані з Блоховими функціями $\Psi_{\alpha k}(\mathbf{r})$ співвідношенням [74]

$$\Psi_{\alpha k}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_n} \varphi_{\alpha n}(\mathbf{r}), \quad (31)$$

де \mathbf{r} , \mathbf{k} — відповідно радіус-вектор і хвильовий вектор електрона; \mathbf{r}_n — радіус-вектор вузла n кристалічної ґратниці; α — номер енергетичної зони. В наближенні сильного зв'язку [74] в якості функцій Ваньє обираються хвильові функції електронів в ізолюваному атомі, центровані на різних вузлах ґратниці.

Розсіювання електрона на атомових потенціалах описується оператором T -матриці розсіювання, який пов'язаний з оператором Грінової функції співвідношенням [48, 72]

$$G = G_0 + G_0 T G_0, \quad (32)$$

де $G_0(z) = (z - H_0)^{-1}$ — Грінова функція для Гамільтоніяна нульового наближення H_0 . Таким чином, знання T -оператора повністю визначає Грінову функцію.

Крім того, оператор T -матриці розсіювання на випадковому потенціалі системи V задовольняє рівнянню [48, 72]

$$T = V + VG_0T. \quad (33)$$

Якщо повний потенціал стопу записати у вигляді суми потенціалів у вузловому представленні (30), то, згідно з (33), повний оператор T -матриці можна подати у вигляді нескінченного ряду

$$T = \sum_n t_n + \sum_n t_n G_0 \sum_{m \neq n} t_m + \sum_n t_n G_0 \sum_{m \neq n} t_m G_0 \sum_{p \neq m} t_p + \dots, \quad (34)$$

де

$$t_n = (1 - V_n G_0)^{-1} V_n = V_n + V_n G_0 t_n \quad (35)$$

— одновузловий t -оператор, що описує розсіювання електронів на потенціалі V_n .

Беручи до уваги, що в наближенні діагонального безладу оператор G_0 є конфігураційнонезалежним, згідно з виразом (32), конфігураційноусереднений Гріновий функції можна надати вигляду:

$$\langle G \rangle = G_0 + G_0 \langle T \rangle G_0, \quad (36)$$

де, згідно з (34),

$$\langle T \rangle = \sum_n \langle t_n \rangle + \sum_n \sum_{m \neq n} \langle t_n G_0 t_m \rangle + \sum_n \sum_{m \neq n} \sum_{p \neq m} \langle t_n G_0 t_m G_0 t_p \rangle + \dots \quad (37)$$

Зазначимо також, що усереднену Грінову функцію системи можна подати ще й у вигляді [48, 73]

$$\langle G(z) \rangle = (z - H_0 - \Sigma)^{-1}, \quad (38)$$

де Σ — масовий оператор усередненої Грінової функції.

Перші дві суми у виразі (37) можна усереднити точно. При усередненні ж третього і наступних доданків виникає проблема врахування статистичних кореляцій, обумовлених багатократним розсіюванням електронів на декількох атомах.

У неупорядкованому стопі усереднений одновузловий t -оператор є трансляційно-інваріантною величиною. Таким чином, зміст одновузлового наближення полягає в моделюванні середніх по конфігураціях властивостей стопу властивостями деякого трансляційно-інваріантного ефективного середовища, тобто усереднений T -оператор $\langle T \rangle$ апроксимується оператором:

$$T_{\text{еф}} = \sum_n t_n^{\text{еф}} + \sum_n t_n^{\text{еф}} G_0 \sum_{m \neq n} t_m^{\text{еф}} + \sum_n t_n^{\text{еф}} G_0 \sum_{m \neq n} t_m^{\text{еф}} G_0 \sum_{p \neq m} t_p^{\text{еф}} + \dots \quad (39)$$

Різні методи розрахунку електронної структури неупорядкованих стопів в одновузловому наближенні відрізняються одна від одної способом введення t^{ef} . Найбільш конструктивними методами є: наближення віртуального кристалу (НВК), наближення середньої T -матриці (НСТМ) і наближення когерентного потенціалу (НКП) [72–77].

В наближенні когерентного потенціалу складові Гамільтоніяна системи (30) переозначаються наступним чином [73]:

$$H = \tilde{H} + \tilde{V}, \quad \tilde{H} = H_0 + \sum_n |n\rangle \sigma \langle n|, \quad \tilde{V} = V - \sum_n |n\rangle \sigma \langle n|, \quad (40)$$

де σ — потенціал деякого ефективного трансляційно-інваріантного середовища (когерентний потенціал); \tilde{H} — Гамільтоніан ефективного середовища; \tilde{V} — відхил кристалічного потенціалу V від потенціалу ефективного середовища σ . У цьому випадку система рівнянь (34) набуває вигляду:

$$T_n = t_n + t_n \tilde{G} \sum_{m \neq n} T_m, \quad (41)$$

$$t_n = (I - \tilde{V}_n \tilde{G})^{-1} \tilde{V}_n. \quad (42)$$

Тут $\tilde{G}(z) = (z - \tilde{H})^{-1}$ — Грінова функція ефективного середовища; t_n — оператор розсіювання на одному вузлі, що знаходиться в ефективному середовищі.

Якщо знехтувати в (32) внеском статистичних кореляцій, обумовлених розсіюванням електронів на декількох атомах, то для конфігураційноусередненої T -матриці одержимо $\langle T \rangle = 0$. Тобто в даному наближенні відсутні процеси розсіювання електронів у середовищі, яке описується когерентним потенціалом. Конфігураційноусереднена Грінова функція в цьому наближенні — $\langle G \rangle = \tilde{G}$ [78, 79].

Кластерні узагальнення НКП, які базуються на розгляді одиничного кластера в ефективному середовищі, не гарантують аналітичності та трансляційної інваріантності конфігураційноусередненої Грінової функції [72]. Задачу побудови самоузгодженої апроксимації, що враховує розсіювання на кластерах при збереженні аналітичності та трансляційної інваріантності усередненої по конфігураціях Грінової функції системи розв'язано в методі приєднаного простору [80–82] і наближенні «блукального кластера» [83], еквівалентність яких доведено в роботі [84]. Узагальнення методи приєднаного простору на випадок стопів з близьким порядком виконано в роботах [85–87].

В роботі [88] розвинуто методу розвинення масового оператора за малим параметром R_0^{-3} (R_0 — довжина затухання інтеграла перескоку в одиницях параметра ґратниці стопу). В роботах [90, 91] зазначену методу використано для побудови теорії електропровідності неупорядкованих стопів. Треба також вказати на розвинуту в роботах

[92, 93] методу розвинення за недіагональним матричним елементом Грінової функції ефективного середовища (метода γ -розвинення).

В роботах [94–96] запропоновано методу кластерного розвинення для одночастинкової та двохчастинкової (електропровідності) Грінової функції неупорядкованої системи. За нульове одновузлове наближення в цій методі вибрано наближення когерентного потенціалу (НКП). Потім знаходяться поправки до НКП, що пов'язані з внеском процесів розсіяння на кластерах з двох, трьох і т.д. вузлів.

Розглянемо методу кластерного розвинення для Грінових функцій неупорядкованого кристалу, в якій враховано процеси розсіяння електронів на потенціалах йонних остовів різного сорту та коливаннях кристалічної ґратниці.

Гамільтоніан системи електронів і фононів неупорядкованого кристалу в представленні Ваннє має вигляд [97, 99]:

$$H = H_0 + H_{\text{int}}, \quad (43)$$

де Гамільтоніан нульового наближення

$$H_0 = \Phi_0 + H_{f0} + H_{e0} \quad (44)$$

складається з Гамільтоніана підсистеми невзаємодійних електронів

$$H_{e0} = \sum_{\substack{l_1 l_1 \gamma_1 \\ l_2 l_2 \gamma_2}} h_{l_1 l_1 \gamma_1, l_2 l_2 \gamma_2}^{(0)} a_{l_1 l_1 \gamma_1}^+ a_{l_2 l_2 \gamma_2}, \quad (45)$$

Гамільтоніана підсистеми невзаємодійних фононів

$$H_{f0} = \sum_{li\alpha} \frac{P_\alpha^2 \binom{l}{i}}{2M_A} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l_1 l_1 \alpha_1 \\ l_2 l_2 \alpha_2}} \Phi_{\alpha_1 \alpha_2}^{(0)} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 \\ i_1 & i_2 \end{pmatrix} u_{\alpha_1} \begin{pmatrix} l_1 \\ i_1 \end{pmatrix} u_{\alpha_2} \begin{pmatrix} l_2 \\ i_2 \end{pmatrix} \quad (46)$$

і енергії електростатичної взаємодії йонів Φ_0 у положенні рівноваги.

Гамільтоніан збурення у формулі (43)

$$H_{\text{int}} = H_{ei} + H_{ef} + H_{ee} + H_{fi} + H_{ff} \quad (47)$$

складається з Гамільтоніана електрон-йонної (електрон-домішкової) взаємодії

$$H_{ei} = \sum_{\substack{l_1 l_1 \gamma_1 \\ l_2 l_2 \gamma_2}} w_{l_1 l_1 \gamma_1, l_2 l_2 \gamma_2} a_{l_1 l_1 \gamma_1}^+ a_{l_2 l_2 \gamma_2}, \quad (48)$$

Гамільтоніана парної електрон-електронної взаємодії

$$H_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{l_1 i_1 \gamma_1 \\ l_2 i_2 \gamma_2 \\ l_3 i_3 \gamma_3 \\ l_4 i_4 \gamma_4}} v_{l_3 i_3 \gamma_3, l_4 i_4 \gamma_4}^{(2) l_1 i_1 \gamma_1, l_2 i_2 \gamma_2} a_{l_1 i_1 \gamma_1}^+ a_{l_2 i_2 \gamma_2}^+ a_{l_3 i_3 \gamma_3} a_{l_4 i_4 \gamma_4}, \quad (49)$$

Гамільтоніяна фонов-йонної (фонов-домішкрової) взаємодії

$$H_{fi} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{l_1 i_1 \alpha_1 \\ l_2 i_2 \alpha_2}} \Delta M_{\alpha_1 \alpha_2}^{-1} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 \\ i_1 & i_2 \end{pmatrix} P_{\alpha_1} \begin{pmatrix} l_1 \\ i_1 \end{pmatrix} P_{\alpha_2} \begin{pmatrix} l_2 \\ i_2 \end{pmatrix} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l_1 i_1 \alpha_1 \\ l_2 i_2 \alpha_2}} \Delta \Phi_{\alpha_1 \alpha_2} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 \\ i_1 & i_2 \end{pmatrix} u_{\alpha_1} \begin{pmatrix} l_1 \\ i_1 \end{pmatrix} u_{\alpha_2} \begin{pmatrix} l_2 \\ i_2 \end{pmatrix}, \quad (50)$$

де

$$\Delta M_{\alpha_1 \alpha_2}^{-1} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 \\ i_1 & i_2 \end{pmatrix} = \left(\frac{1}{M_{l_1 i_1}} - \frac{1}{M_A} \right) \delta_{l_1 l_2} \delta_{i_1 i_2} \delta_{\lambda_1 \lambda_2}, \\ \Delta \Phi_{\alpha_1 \alpha_2} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 \\ i_1 & i_2 \end{pmatrix} = \Phi_{\alpha_1 \alpha_2} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 \\ i_1 & i_2 \end{pmatrix} - \Phi_{\alpha_1 \alpha_2}^{(0)} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 \\ i_1 & i_2 \end{pmatrix},$$

Гамільтоніяна електрон-фоновної взаємодії

$$H_{ef} = \sum_{\substack{l_1 i_1 \gamma_1 \\ l_2 i_2 \gamma_2}} v'_{l_1 i_1 \gamma_1, l_2 i_2 \gamma_2} a_{l_1 i_1 \gamma_1}^+ a_{l_2 i_2 \gamma_2} \quad (51)$$

і Гамільтоніяна фонов-фоновної взаємодії

$$H_{ff} = \frac{1}{3!} \sum_{\substack{l_1 i_1 \alpha_1 \\ l_2 i_2 \alpha_2 \\ l_3 i_3 \alpha_3}} \Phi_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ i_1 & i_2 & i_3 \end{pmatrix} u_{\alpha_1} \begin{pmatrix} l_1 \\ i_1 \end{pmatrix} u_{\alpha_2} \begin{pmatrix} l_2 \\ i_2 \end{pmatrix} u_{\alpha_3} \begin{pmatrix} l_3 \\ i_3 \end{pmatrix}. \quad (52)$$

Тут $a_{li\gamma}^+$, $a_{li\gamma}$ — оператори народження і знищення електрона в стані, що описується функцією Ваньє $\varphi_{ni\gamma}(\xi) = \langle \xi | li\gamma \rangle$, $\xi = (\mathbf{r}, s)$; індекс стану γ визначається номером енергетичної зони і проекцією спіну s на вісь z , l — номер примітивної комірки кристалу, i — номер вузла підгратниці в примітивній комірці; $h_{l_1 i_1 \gamma_1, l_2 i_2 \gamma_2}^{(0)}$ — матричні елементи одноелектронного Гамільтоніяна чистого кристалу, що складається з атомів сорту A ; $\mathbf{u} \begin{pmatrix} l \\ i \end{pmatrix}$ — оператор зміщення атома у вузлі (li) ; $P_\alpha \begin{pmatrix} l \\ i \end{pmatrix}$ —

оператор α -проекції імпульсу атома на Декартові осі координат;

$\Phi_{\alpha_1\alpha_2} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 \\ i_1 & i_2 \end{pmatrix}, \Phi_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ i_1 & i_2 & i_3 \end{pmatrix}$ — силові постійні.

Вирази (43)–(52) для Гамільтоніана неупорядкованого кристалу враховують електрон-електронну та електрон-фононну взаємодії.

Вирази для Грінових функцій неупорядкованого кристалу мають вигляд [97, 99]:

$$\begin{aligned} G^{aa^+}(\varepsilon) &= G_0^{aa^+}(\varepsilon) + G_0^{aa^+}(\varepsilon) \left(w + \Sigma_{ef}(\varepsilon) + \Sigma_{ee}(\varepsilon) \right) G^{aa^+}(\varepsilon), \\ G^{uu}(\varepsilon) &= G_0^{uu}(\varepsilon) + G_0^{uu}(\varepsilon) \left(\Delta\Phi + \Sigma_{fe}(\varepsilon) + \Sigma_{ff}(\varepsilon) \right) G^{uu}(\varepsilon) + G_0^{uP}(\varepsilon) \Delta M^{-1} G^{Pu}(\varepsilon), \\ G^{PP}(\varepsilon) &= G_0^{PP}(\varepsilon) + G_0^{PP}(\varepsilon) \Delta M^{-1} G^{PP}(\varepsilon) + G_0^{Pu}(\varepsilon) \left(\Delta\Phi + \Sigma_{fe}(\varepsilon) + \Sigma_{ff}(\varepsilon) \right) G^{uP}(\varepsilon), \\ G^{uP}(\varepsilon) &= G_0^{uP}(\varepsilon) + G_0^{uP}(\varepsilon) \Delta M^{-1} G^{PP}(\varepsilon) + G_0^{uu}(\varepsilon) \left(\Delta\Phi + \Sigma_{fe}(\varepsilon) + \Sigma_{ff}(\varepsilon) \right) G^{uP}(\varepsilon), \\ G^{Pu}(\varepsilon) &= G_0^{Pu}(\varepsilon) + G_0^{Pu}(\varepsilon) \left(\Delta\Phi + \Sigma_{fe}(\varepsilon) + \Sigma_{ff}(\varepsilon) \right) G^{uu}(\varepsilon) + G_0^{PP}(\varepsilon) \Delta M^{-1} G^{Pu}(\varepsilon), \end{aligned} \quad (54)$$

де $\varepsilon = \hbar\omega$.

Грінові функції нульового наближення визначаються виразами [97, 99] ($H_0^{(1)} = \|h_{li\gamma, l'i'\gamma'}^{(0)}\|$):

$$\begin{aligned} G_0^{aa^+}(\varepsilon) &= [\varepsilon - H_0^{(1)}]^{-1}, \\ G_{0li\alpha, l'i'\alpha'}^{uu}(\varepsilon) &= \frac{1}{NM_A} \sum_{j, \mathbf{k}} \frac{e_\alpha \begin{pmatrix} i & \mathbf{k} \\ j & \end{pmatrix} e_{\alpha'}^* \begin{pmatrix} i' & \mathbf{k} \\ j & \end{pmatrix}}{\varepsilon^2/\hbar^2 - \omega_j^2(\mathbf{k})} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_l + \mathbf{p}_l - \mathbf{r}_{l'} - \mathbf{p}_{l'})}, \\ G_{0li\alpha, l'i'\alpha'}^{PP}(\varepsilon) &= \frac{M_A}{N} \sum_{j, \mathbf{k}} \frac{\omega_j^2(\mathbf{k}) e_\alpha \begin{pmatrix} i & \mathbf{k} \\ j & \end{pmatrix} e_{\alpha'}^* \begin{pmatrix} i' & \mathbf{k} \\ j & \end{pmatrix}}{\varepsilon^2/\hbar^2 - \omega_j^2(\mathbf{k})} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_l + \mathbf{p}_l - \mathbf{r}_{l'} - \mathbf{p}_{l'})}, \\ \Phi^{(0)} G_0^{uP}(\varepsilon) &= i \frac{\varepsilon}{\hbar} G_0^{PP}(\varepsilon), \quad M_A^{-1} G_0^{Pu}(\varepsilon) = -i \frac{\varepsilon}{\hbar} G_0^{uu}(\varepsilon), \end{aligned} \quad (55)$$

де N — число примітивних комірок кристалу; $j = 1, 2, \dots, 3v$; v — число підгратниць; вектор \mathbf{k} змінюється в межах першої Бріллюєвської зони. У виразах (55) $e_\alpha \begin{pmatrix} i & \mathbf{k} \\ j & \end{pmatrix}$, $\omega_j^2(\mathbf{k})$ позначають власні вектори і власні значення динамічної матриці кристалічної ґратниці, що

задовольняють рівнянню

$$\sum_{i' \alpha'} D_{\alpha \alpha'} \begin{pmatrix} \mathbf{k} \\ i \quad i' \end{pmatrix} e_{\alpha'} \begin{pmatrix} i' \\ j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{pmatrix} = \omega_j^2(\mathbf{k}) e_{\alpha} \begin{pmatrix} i \\ j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{k} \\ j \end{pmatrix} \quad (56)$$

де

$$D_{\alpha \alpha'} \begin{pmatrix} \mathbf{k} \\ i \quad i' \end{pmatrix} = \frac{1}{M_A} \sum_{l'} \Phi_{\alpha \alpha'}^{(0)} \begin{pmatrix} 0 & l' \\ i & i' \end{pmatrix} e^{i \mathbf{k} \mathbf{r}_{l'}}.$$

Для нескінченно великого кристалу маємо [97, 99]:

$$G_0^{PP}(\varepsilon) = M_A^2 \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} G_0^{uu}(\varepsilon).$$

В цьому випадку Грінові функції матимуть вигляд [97, 99]:

$$G^{aa^+}(\varepsilon) = \left[\left[G_0^{aa^+}(\varepsilon) \right]^{-1} - (w + \Sigma_{ef}(\varepsilon) + \Sigma_{ee}(\varepsilon)) \right]^{-1},$$

$$G^{uu}(\varepsilon) = \left[\left[G_0^{uu}(\varepsilon) \right]^{-1} - \left(\frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} \Delta M + \Delta \Phi + \Sigma_{fe}(\varepsilon) + \Sigma_{ff}(\varepsilon) \right) \right]^{-1},$$

$$\Delta M^{-1} G^{PP}(\varepsilon) = \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} \Delta M G^{uu}(\varepsilon),$$

де

$$\Delta M = \|(M_A - M_{ii}) \delta_{ll'} \delta_{ii'} \delta_{\alpha \alpha'}\|.$$

Явні вирази для масових операторів Грінових функцій, що описують багаточастинкові взаємодії в системі, можна знайти, скориставшись діаграмною технікою [97], яка є узагальненням діаграмної техніки для ідеального кристалу [35, 99].

В результаті описаних вище розрахунків для масового оператора електрон-фононної взаємодії одержуємо:

$$\Sigma_{ef \, li\gamma, l'i'\gamma'}(\varepsilon) = \sum_{\substack{\lambda_1 l_1 i_1 \\ \lambda_2 l_2 i_2}} c_{l_1 i_1}^{\lambda_1} c_{l_2 i_2}^{\lambda_2} \Sigma_{ef \, li\gamma, l'i'\gamma'}^{\lambda_1 l_1 i_1, \lambda_2 l_2 i_2}(\varepsilon), \quad (57)$$

де

$$\Sigma_{ef \, li\gamma, l'i'\gamma'}^{\lambda_1 l_1 i_1, \lambda_2 l_2 i_2}(\varepsilon) = -\frac{1}{4\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' \coth\left(\frac{\varepsilon'}{2\Theta}\right) v_{li\gamma, l_3 i_3 \gamma_3}^{\lambda_1 l_1 i_1 a_1} \times$$

$$\times \left[G_{l_1 i_1 \alpha_1, l_2 i_2 \alpha_2}^{uu}(\varepsilon') - G_{l_2 i_2 \alpha_2, l_1 i_1 \alpha_1}^{uu*}(\varepsilon') \right] G_{l_3 i_3 \gamma_3, l_4 i_4 \gamma_4}^{aa^+}(\varepsilon - \varepsilon') \Gamma_{l_4 i_4 \gamma_4, l' i' \gamma'}^{-\lambda_2 l_2 i_2 \alpha_2}(\varepsilon - \varepsilon', \varepsilon; \varepsilon').$$

По індексах, що повторюються, проводиться підсумовування.

Вираз для масового оператора фонон-електронної взаємодії має вигляд

$$\Sigma_{fe\ l i \alpha, l' i' \alpha'}(\varepsilon) = \sum_{\lambda \lambda'} c_{li}^{\lambda} c_{li'}^{\lambda'} \Sigma_{fe\ l i \alpha, l' i' \alpha'}^{\lambda \lambda'}(\varepsilon), \quad (58)$$

де

$$\begin{aligned} \Sigma_{fe\ l i \alpha, l' i' \alpha'}^{\lambda \lambda'}(\varepsilon) = \\ = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' f(\varepsilon') v'_{l_2 i_2 \gamma_2, l_1 i_1 \gamma_1}{}^{\lambda l i \alpha} \left\{ \left[G_{l_1 i_1 \gamma_1, l_3 i_3 \gamma_3}^{aa^+}(\varepsilon + \varepsilon') - G_{l_3 i_3 \gamma_3, l_1 i_1 \gamma_1}^{aa^+}(\varepsilon + \varepsilon') \right] G_{l_2 i_2 \gamma_2, l_4 i_4 \gamma_4}^{aa^+}(\varepsilon') + \right. \\ \left. + G_{l_1 i_1 \gamma_1, l_3 i_3 \gamma_3}^{aa^+}(\varepsilon + \varepsilon') \left[G_{l_4 i_4 \gamma_4, l_2 i_2 \gamma_2}^{aa^+}(\varepsilon') - G_{l_2 i_2 \gamma_2, l_4 i_4 \gamma_4}^{aa^+}(\varepsilon') \right] \right\} \Gamma_{l_3 i_3 \gamma_3, l_4 i_4 \gamma_4}^{\lambda' l' i' \alpha'}(\varepsilon + \varepsilon', \varepsilon; -\varepsilon'). \end{aligned}$$

У випадку, коли нехтують перенормуванням вершинних частин діаграм для масових операторів, у виразах (57), (58) маємо покласти:

$$\Gamma_{l_4 i_4 \gamma_4, l' i' \gamma'}^{\lambda_2 l_2 i_2 \alpha_2}(\varepsilon - \varepsilon', \varepsilon; \varepsilon') = v_{l_4 i_4 \gamma_4, l' i' \gamma'}^{\lambda_2 l_2 i_2 \alpha_2}, \quad \Gamma_{l_4, l'}^{l_5, l_6}(\varepsilon_1, \varepsilon - \varepsilon_1 + \varepsilon_2; \varepsilon_2, \varepsilon) = \tilde{v}_{l_6, l'}^{(2) l_4, l_5}.$$

Вирази для густини електронних станів на один атом мають вигляд

$$g_e(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi v N} \text{Im Sp} \left\langle G^{aa^+}(\varepsilon) \right\rangle_c, \quad (59)$$

а для густини станів підсистеми фононів

$$g_f(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi v N} 2 \frac{\varepsilon}{\hbar^2} M_A \text{Im Sp} \left\langle G^{uu}(\varepsilon) \right\rangle_c. \quad (60)$$

У виразах (59), (60) дужки $\langle \dots \rangle_c$ позначають усереднювання по різних розташуваннях атомів (конфігураційне усереднювання), N — число примітивних комірок, v — число атомів у примітивній комірниці.

В багатьох підручниках і монографіях з теорії твердого тіла (див., наприклад, [7, 99]) дається детальний опис загальної *теорії коливань кристалічної ґратниці* і всіх основних властивостей фононів. Однак, якщо необхідно розрахувати, наприклад, теплопровідність алмазу, то лише одних формул буде недостатньо; необхідно підставити у формули значення деяких величин і зв'язати їх зі «спостережуваними» характеристиками кристалічного вуглецю. Розглянемо основні теоретичні та експериментальні методи, що дозволяють досліджувати коливний спектр різних речовин.

Прямий підхід. Якщо відомі сили взаємодії між окремими атомами, то можна записати потенціальну енергію всього кристалу і потім застосувати теорію [99]. Очевидно, що так можна робити в двох випадках, коли розглядаються *йонні* або *молекулярні* кристали [9]. В першому випадку є сили двох типів: електростатичні сили притягання між йонами і сили відштовхування між замкнутими електронними

оболонками. В роботах [27, 28] було оцінено незалежним чином сили відштовхування і одержано самоузгоджені вирази для енергії зв'язку і для пружних констант. В роботах [99–101] для деяких йонних кристалів був проведений детальний розрахунок частот і одержано гарне узгодження з вимірюваними значеннями питомої теплоємності. Однак, розрахунок ускладнений за рахунок наявності далекосяжних Кулонових сил, які потрібно розглядати спеціальною методою.

Найпростішим прикладом *молекулярних* кристалів, атоми (або молекули) в яких зв'язані Ван дер Ваальсовими силами, є інертні гази в твердому стані. В роботах [102–104] досліджувалися деякі властивості спектру частот в зв'язку з задачами теплоємності, стійкості ґратниці та нульової енергії. Проте, простота структури «компенсується» труднощами одержання хороших монокристалів, які б можна було досліджувати експериментально.

При розгляді *ковалентних* кристалів (наприклад, алмаз) виникають труднощі з оцінкою міжатомових силових постійних. В ковалентних кристалах міжатомові сили не є лише центральними [9]. Зв'язки тут є напрямленими, внаслідок чого важко розрахувати опір силам зсуву. Для таких речовин не виконуються *співвідношення Коші*, що пов'язують пружні константи у випадку центральних сил.

Міжатомові сили взаємодії в таких кристалах є *локальними*, тобто діють між найближчими сусідами або наступними за ними сусідами в ґратниці. У відповідності з макроскопічними пружними властивостями вибираються найбільш важливі *силові постійні* і розрахунок теплоємності і т.п. проводиться з використанням ще однієї постійної, як параметра підгонки. Таким шляхом в роботах [105, 106] було одержано чудову узгодженість з експериментом для алмазу, кремнію і германію. При цьому розрахунки проводилися з припущенням нецентральных сил для найближчих сусідів, але з центральними силами для подальших сусідів.

Найбільш принципові труднощі викликають ґратниці металів. Для них, як правило, *співвідношення Коші* не виконуються. Причиною цього є електрони провідності, які утворюють газ, що не реагує на більшість деформацій, але має великий опір стиску завдяки ефектам, пов'язаним з принципом Паулі. Після попередніх спроб обійтися лише центральними силами взаємодії [107, 108], в роботах [109, 110] різними способами враховувалася наявність електронного газу.

Експериментальне дослідження коливальних кристалічної ґратниці по взаємодії їх з будь-яким випроміненням є продуктивною методою [9]. На кристал падають монохроматичні плоскі хвилі (наприклад, електромагнетні хвилі, видиме світло і т.п.) або жмут частинок (електронів або нейтронів). Така хвиля матиме вигляд [9]:

$$\psi_{\mathbf{k}} = e^{i(\omega t + \mathbf{k}\mathbf{r})}, \quad (61)$$

де \mathbf{k} — хвильовий вектор, ω — частота.

Завдяки тому, що кристал має періодичну структуру, стається дифракція, що визначається умовами [9]:

$$\omega' = \omega, \quad (62)$$

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}, \quad (63)$$

де ω' і \mathbf{k}' — частота і хвильовий вектор дифракційного жмута. Властивості ґратниці відображаються в цих співвідношеннях через вектори оберненої ґратниці \mathbf{g} .

Умова (62) виникає через те, що ґратниця знаходиться в рівноважному стані, частота ω визначає лише часові залежності в хвилі. Вона означає також те, що хвиля розсіюється зі збереженням енергії $\hbar\omega$ [9].

Умова (63) виникає в результаті інтерференції хвиль, які когерентно розсіяні періодично розташованими атомами кристалічної ґратниці. Вважатимемо, що хвилі розсіюються на потенціалі $V(\mathbf{r})$, що визначений в кожній точці кристалу. Функція $V(\mathbf{r})$ має періодичність ґратниці [9], тобто

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{l}) = V(\mathbf{r}). \quad (64)$$

Якщо в ґратниці є фонон з хвильовим вектором \mathbf{q} , то до потенціалу $V(\mathbf{r})$ потрібно додати член, пропорційний зміщенню атома в l -й комірці з положення рівноваги:

$$V'(\mathbf{r}) = A(\mathbf{r} - \mathbf{l})\mathbf{u}_l, \quad (65)$$

де вектор \mathbf{r} належить l -й комірці.

Підставляючи у (65) вектор зміщення, виражений через нормальні координати, одержуємо [9]:

$$V(\mathbf{r}) \cong A(\mathbf{r} - \mathbf{l})(a_{\mathbf{q}} + a_{-\mathbf{q}}^*)e^{-i\mathbf{q}\mathbf{l}}. \quad (66)$$

При розрахунку матричних елементів розсіяння на цьому потенціалі необхідно явно врахувати можливість вбирання і випромінювання фононів. Процеси розсіяння визначаються матричними елементами у вигляді [9]

$$\left\langle n_{\mathbf{q}} \left| \int \psi_{\mathbf{k}}^* V'(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}} d\mathbf{r} \right| n_{\mathbf{q}} \pm 1 \right\rangle \propto \left\{ \frac{\sqrt{n_{\mathbf{q}} + 1}}{\sqrt{n_{\mathbf{q}}}} \right\} A_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{l}} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{q})\mathbf{l}}. \quad (67)$$

Вираз (67) перетворюється на нуль, якщо не виконується умова

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{q} = \mathbf{g}. \quad (68)$$

Оскільки процес розсіювання пов'язаний з виникненням або зникненням фонона, то закон збереження енергії набуває вигляду

$$\hbar\omega' = \hbar\omega \pm \hbar v_q, \quad (69)$$

звідки випливає, що квант випромінювання віддає або вбирає енергію фонона.

Амплітуда *непружного розсіювання* залежить від розсіювального потенціалу при зміщенні атома, від відносної поляризації фонона і випромінювання. Вимірюючи величини \mathbf{k}' і ω' для кожного такого процесу і використовуючи рівності (68) і (69), можна знайти значення \mathbf{q} і v_q для відповідного фонона і, відповідно, відновити закон дисперсії для даного типу коливання кристалічної ґратниці [9].

Розглянемо ефективність різних метод дослідження коливань кристалічної ґратниці. Зазвичай використовують три типи випромінювання (невтронне, Рентгенових променів і видиме світло).

Дифракція *невтронів*, розглянута в огляді Шалла і Уоллена [111], дає найбільш вичерпну інформацію про ґратницю. Щоб одержати жмути, у яких довжина де Бройлевої хвилі є порівнянною з параметром ґратниці, необхідно використовувати теплові нейтрони. Тоді зміна енергії (69) за рахунок вбирання або випромінювання фононів виявляється величиною того ж порядку, що і енергія самого нейтрона, і, відповідно, легко сприймається. В роботах [112, 113] експериментально показано, що таким чином можна одержати весь закон дисперсії.

При дифракції *Рентгенових променів* непружне розсіювання набагато інтенсивніше, але енергія падаючих фотонів настільки велика, що втрати енергії в ґратниці незначні. Джеймс Джинс (1948 р.) показав, що інтенсивність розсіювання зі зміною хвильового вектора від \mathbf{k} до \mathbf{k}' за рахунок взаємодії з коливаннями ґратниці з хвильовим вектором \mathbf{q} і вектором поляризації \mathbf{e}_q є пропорційною до

$$\frac{\bar{E}_q}{v_q^2} ((\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{e}_q),$$

де \bar{E}_q — середня теплова енергія коливання типу \mathbf{q} (при високих температурах $\bar{E}_q \rightarrow k_B T$). Спостережувана інтенсивність являє собою суму по всіх векторах поляризації, але при спостереженні вздовж осей симетрії виділяють окремі коливання і одержують співвідношення між v_q і \mathbf{q} для цих виділених напрямків.

Такою методою були одержані дисперсійні криві для алюмінію [114], α -Fe [115], β -латуні [116], Zn [117]. Були проведені розрахунки (з різними силовими постійними), і для металів вдалося одержати хорошу узгодженість із спостережуваним законом дисперсії в наближенні нецентральної локальної сил. Звідси випливає, що в

металі немає необхідності розглядати електронний газ окремо від руху йонів. Хоч в такій системі і діють «далекі» Кулонові сили, але електрони, маючи малу масу, встигають екранувати будь-яку зміну електричного заряду [9]. Таким чином, остання помітна лише на віддалях порядку параметра ґратниці. Це означає, що при розрахунку потенціальної енергії, зв'язаної з даним зміщенням йонів, необхідно враховувати лише локальні умови і, відповідно, модель з локальними силами має бути придатним.

Видиме світло не може дифрагувати безпосередньо на кристалічній ґратниці, оскільки довжина хвилі його завелика, тобто значення k завжди менше g . Тим не менш, можна спостерігати деякі непружні ефекти, наприклад, *комбінаційне розсіяння* світла, за якого незначні зміни частоти світла, розсіяного кристалом, виявляються помітними. Оскільки для більшості коливань ґратниці хвильовий вектор порядку g , процеси, що визначаються рівністю (68), можуть мати місце лише тоді, коли q близьке до нуля. При такому комбінаційному розсіянні першого порядку акустичні коливання не вдається вловити, оскільки для них гранична частота ν_0 дорівнює нулю, але можна визначити частоти оптичних коливань нескінченної довжини хвилі.

Щоб дослідити основну частину спектру коливань, необхідно перейти до розсіяння другого порядку, коли одночасно народжуються (або знищуються) два фонони. В такому випадку будемо мати два хвильових вектора ґратниці, які в сумі дадуть малу добавку до k . Експериментальні дані представляються у вигляді діаграм інтенсивності в залежності від зсуву частот, але результат є сумою багатьох складних членів, який не можна безпосередньо інтерпретувати за допомогою простих дисперсійних кривих. Детальну аналізу цього питання дано, наприклад, в роботі [27].

4. ТЕМПЕРАТУРНА ТА КОНЦЕНТРАЦІЙНА ЗАЛЕЖНОСТІ СПЕКТРУ ЧАСТОТ КОЛИВАНЬ КРИСТАЛІЧНОЇ ҐРАТНИЦІ

В процесі вивчення температурних залежностей фононних частот і ширин з використанням методи *непружного розсіяння світла* можна виявити ефекти неадіабатичного перенормування спектру довгохвильових оптичних фононів (аномальна дисперсія і поріг затування Ландау) [118–120] в області $q \cong \omega_0/\nu_F$ (ω_0 — фононна частота, ν_F — швидкість Фермі електронів), які ґрунтуються на внутрішньозонному механізмі. Пошуки таких ефектів проводилися для Zn [121, 122], Cd [121], Be [123]. Експерименти в цих металах виявили збільшення енергій і звуження ширин фононних ліній при охолодженні і дозволили оцінити внески ангармонізму і електрон-фононної взаємодії в частотні зсуви і загасання фононів при низьких температурах. Але ці вимірювання були проведені у вузькій області енергій збудження (2,41–2,54 eV), що не дає можливості вивчити

залежності фононних власних енергій від величини хвильового вектора. В роботі [124] була суттєво розширена область збуджувальних енергій при дослідженні температурних залежностей фононних частот і ширин для Zn з метою одержання інформації про зміну фононних параметрів в доступній області хвильових векторів. Були виконані розрахунки температурних залежностей (5–300 К) Раманових спектрів E_{2g} -фононів і оптичних постійних. Зменшення температури призводить до збільшення частоти єдиної Раман-активної в кристалі з гексагональною щільнопакованою структурою E_{2g} -моди і звуження спектральних ліній. Частоти оптичних фононів, виміряні при різних довжинах хвиль, співпадають при високих температурах, а при самих низьких температурах фононна енергія виявляється на $0,5 \text{ см}^{-1}$ вище для більш довгохвильового збудження. В [124] було також одержано, що внески ангармонізму в залишкову ширину при низьких температурах складають $\cong 0,15\text{--}0,4 \text{ см}^{-1}$.

В сегнетоелектриках методом спектроскопії комбінаційного розсіяння світла знайдено два низькочастотних коливання з сильною температурною залежністю частот при $T \rightarrow T_c$ [125]. Відбувається виродження в спектрі поблизу T_c . Це явище використовується для побудови моделю фазових переходів за допомогою Гамільтоніяна, що описує зв'язані нелінійні коливання в околі резонансу. Енергія зв'язку мод дорівнює [125]

$$H_{\text{int}} = \sum_j V_{jk}(J_j, J_k, T) \cos(\theta_j - \theta_k). \quad (70)$$

Критична поведінка виділених мод проявляється в умовах резонансу

$$\dot{\psi} = \dot{\theta}_j - \dot{\theta}_k = \omega_j(J_j, T) - \omega_k(J_k, T) = 0. \quad (71)$$

Величина ψ характеризує відносний розлад фаз коливань, і умова (71) означає її малу зміну з часом, що називається фазовим коливанням. Розраховавши статистичну суму з врахуванням (70) і мінімізацією вільної енергії по J_k , автори одержали рівняння

$$\omega_k = \frac{\partial V}{\partial J_k} \frac{I_1\left(\frac{V}{T}\right)}{I_0\left(\frac{V}{T}\right)}, \quad (72)$$

де $V = V(J_j^{(0)}, J_k, T)$, $J_j^{(0)}$ — розв'язок рівняння (71) поблизу T_c , I_0 , I_1 — Бесселева функція уявного аргументу. Величина J_k є термодинамічним параметром порядку. При $T > T_c$ $J_k \equiv 0$ згідно з (72). При $T < T_c$ існують розв'язки $J_k \neq 0$, $J_k \propto (T_c - T)^{1/2}$. Таким чином, автори дійшли висновку, що нестійкість ґратниці, що призводить до фазового переходу, може виникати не лише в результаті перетво-

рення однієї з частот коливань ґратниці у нуль (м'яка мода [126]), але і в результаті захвату в нелінійний резонанс двох мод, близьких за частотою.

Оскільки вимірювання температурних залежностей частот і ширини фононних ліній у спектрах комбінаційного розсіяння світла високотемпературних надпровідників представляє вагомий інтерес для дослідження механізму надпровідності, в роботі [127] були виконані такі вимірювання на монокристалі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ орторомбічної структури. Температурна залежність частоти в діапазоні 1,6–296 К має немонотонний характер з широким максимумом в околі температури надпровідного переходу. Температурна залежність напівширини багатофазного керамічного зразка апроксимується ангармонічним процесом розпаду на два фонони однакової частоти: $\Delta\nu \propto 2\tilde{n} + 1$, де $\tilde{n} = \{\exp[h\nu/(2kT)] - 1\}^{-1}$, а для монокристалу напівширину представлено у вигляді суми двох доданків: ангармонічного $\Delta\nu \propto 2\tilde{n} + 1$ і температурно-незалежного $\Delta\nu_c$, який залежить від електрон-фононної взаємодії і неоднорідного розширення.

Електронні топологічні переходи є одним з найбільш цікавим явищем в фізиці металів, оскільки поблизу таких переходів можна очікувати різку зміну фізичних властивостей.

В роботі [128] експериментально виявлено аномалію теплового розширення на прикладі ГЦП-фази титану, а також дано теоретичну інтерпретацію. Коефіцієнт теплового розширення в базисній площині має звичайний вигляд: β_{\perp} — додатний, не залежить від температури при $T > 100$ К і зменшується до нуля при $T \rightarrow 0$ К. Поведінка коефіцієнта теплового розширення β_{\parallel} вздовж гексагональної осі c є аномальною: спостерігали від'ємний знак при $T < 165$ К. Результати інтерпретувалися за допомогою термодинамічних виразів для β_i в двохосних кристалах:

$$\begin{aligned}\beta_{\parallel} &= \frac{1}{3BB_{22}} \left[(B_{22} - 2B_{12}) \frac{\partial S}{\partial u_1} + (2B_{11} - B_{12}) \frac{\partial S}{\partial u_2} \right], \\ \beta_{\perp} &= \frac{1}{3BB_{22}} \left[(B_{22} + B_{12}) \frac{\partial S}{\partial u_1} - (B_{11} + B_{12}) \frac{\partial S}{\partial u_2} \right],\end{aligned}\tag{73}$$

де S — ентропія, $du_1 = d\ln(\Omega_0)$ — деформація, пов'язана зі зміною об'єму на атом Ω_0 , $du_2 = d\ln(c/a)$, $B_{ij} = (1/\Omega_0)(\partial^2 F/\partial u_i \partial u_j)$ — модулі пружності (F — вільна енергія), $B = B_{11} - B_{12}^2/B_{22}$ — модуль стиснення. Для всіх металів коефіцієнти в круглих дужках в (73) є додатними, тому β_{\parallel} і β_{\perp} мають різні знаки, якщо $|\partial S/\partial u_2| \gg |\partial S/\partial u_1|$.

При низьких температурах, коли переважає електронний внесок в ентропію, $S = (\pi^2/3)N(E_F)T$, де $N(E)$ — густина електронних станів, E_F — рівень Фермі,

$$\frac{\partial S}{\partial u_i} \propto \frac{\partial N(E_F)}{\partial u_i}. \quad (74)$$

У випадку кореневої особливості в $N(E_F)$, — $\delta N(E_F) \propto \eta_{\pm}^{1/2}$, де η — близькість до електронного топологічного переходу ($\eta_{\pm} = \pm \eta \theta(\pm \eta)$, $\theta(x > 0) = 1$, $\theta(x < 0) = 0$), — β_{\parallel} і β_{\perp} розходяться в точці електронного топологічного переходу. При помірно низьких температурах, коли переважає фоновий внесок в ентропію, визначений довгохвиловими коливаннями, $S = 12\pi^4 T^3 / (5\Theta^3)$, де Θ — Дебайова температура, вираз (71) залишається в силі, оскільки аномальні внески в B_{ij} , а відповідно, й в Θ , — порядку аномальних внесків у $N(E_F)$. При $T \geq \Theta$, коли фоновий внесок визначається частотами коливань в усій Бріллюєновій зоні, сингулярності в S послаблюються ($\eta^{1/2} \rightarrow \eta^{3/2}$). Температурні залежності сингулярних поправок до фоновий внеску в β_i записано у вигляді

$$\beta_i(T) = \begin{cases} A_0^i \eta^{-1/2} T^3, & T < T_s, \\ A_1^i \eta^{1/2} T, & T_s < T < \Theta, \\ A_2^i \eta^{1/2}, & T > \Theta, \end{cases} \quad (75)$$

де A_m^i — коефіцієнти, що залежать від η і T , $T_s \propto \Theta \eta^{1/2}$ — характерна температура. Таким чином, розбіжності $\beta_i(T)$ в точці електронного топологічного переходу мають місце лише доти, доки $\beta_i \propto T^3$. При малих η аномалії в β_i сильніші, але спостерігаються в більш вузькому інтервалі температур [128]. В результаті розрахунків для чистого титану ($E_F < E_{C3} < E_{C2}$) було одержано, що

$$\left(\frac{\partial S}{\partial u_2} \right)_2 \propto \frac{\partial E_{C_2}}{\partial u_2} (E_{C_2} - E_F)^{-1/2} < 0, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial u_2} \right)_3 \propto \frac{\partial E_{C_3}}{\partial u_2} (E_{C_3} - E_F)^{-1/2} < 0,$$

що дає з врахуванням (73) $\beta_{\parallel} < 0$, $\beta_{\perp} > 0$.

Важливим є також дослідження концентраційної залежності спектрів частот, оскільки композиційна неупорядкованість твердого розчину модифікує структурні, коливні та оптичні властивості полярних кристалів. Ці зміни призводять до появи наступних особливостей в динаміці ґратниці твердих розчинів: одно-, двомодова або проміжна поведінка поперечних (ТО) і повздовжніх (ЛО) частот [129], виникнення нових мод — локальних або резонансних збуджень, а також дефектоіндукованої густини фонових станів [35, 131]. В роботі [131] досліджено концентраційні залежності ІЧ- і Раманових спектрів великого набору кристалів $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 1$). Показано, що концентраційна залежність ZnS-подібних мод (ТО і ЛО) відхиляється від передбаченої в рамках моделю ізозміщень. Зроблено припущення, що причиною відхилення може бути Фермі-резонанс ZnS-подібних мод з лініями другого порядку поблизу

300 см^{-1} . За допомогою мікроскопічної теорії динаміки ґратниці твердих розчинів для малої кількості домішок ($x < 0,3$) показано, що ця додаткова мода є резонансною модою домішки Se в кристалі ZnS.

5. ВПЛИВ АНГАРМОНІЗМУ ТА ЕЛЕКТРОН-ФОНОННОЇ ВЗАЄМОДІЇ НА СПЕКТЕР ЧАСТОТ КОЛИВАНЬ КРИСТАЛІВ

5.1. Динамічна матриця гексагональних щільнопакованих кристалів в самоузгодженому гармонічному наближенні

Кристалічна ґратниця ГЦП-кристалу являє собою дві зсунуті одна відносно іншої взаємно проникаючі ґратниці Браве з основними періодами трансляції a_0 (в базисній площині) і c_0 (в напрямку, перпендикулярному до базисної площини). Основні вектори трансляції в Декартовій системі координат: $\mathbf{a}_1 = (a_0; 0; 0)$, $\mathbf{a}_2 = (-a_0/2; a_0\sqrt{3}/2; 0)$, $\mathbf{a}_3 = (0; 0; c_0)$. В такому кристалі містяться два атоми на елементарну комірку з радіус-векторами $\rho_1 = \mathbf{0}$, $\rho_2 = \frac{2}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{a}_3$ (рис. 1).

Миттєве положення (8) $\mathbf{r}'_i(l)$ атома у вузлі i в примітивній комірці l можна представити у вигляді

$$\mathbf{r}'_i(l) = \langle \mathbf{r}_i(l) \rangle + \mathbf{u}_i(l) \equiv \mathbf{r}_i(l) + \mathbf{u}_i(l) = \mathbf{r}(l) + \rho(i) + \mathbf{u}_i(l), \quad (76)$$

де $\mathbf{r}_i(l)$ — середнє або рівноважне положення атома у вузлі i в примі-

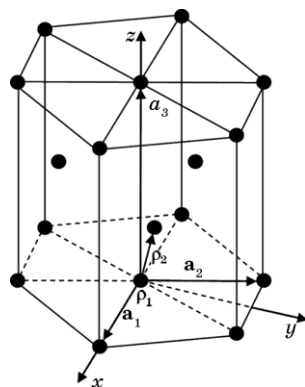


Рис. 1. Схематичне зображення гексагональної щільнопакованої ґратниці.

тивній комірці l , $\mathbf{r}(l)$ — радіус-вектор вузла кристалічної ґратниці з номером l , $\rho(i)$ — вектор, що описує середнє або рівноважне положення атома у вузлі i в примітивній комірці кристалу, а $\mathbf{u}\begin{pmatrix} l \\ i \end{pmatrix}$ — зміщен-

ня атома у вузлі i в примітивній комірці l з його рівноважного положення. Номер підґратниці i вузлів у примітивній комірці набуває значення $i = 0, 1, \dots, r-1$, де r — число сортів вузлів у кристалі.

Вирази (9)–(25), що стосуються самоузгодженого гармонічного наближення, матимуть такий же вигляд.

Потенціальна енергія чистого кристалу з гексагональною щільнопакованою ґратницею, враховуючи (76), буде мати наступний вигляд [132]:

$$\Phi^{(0)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{(ii') \neq (l'l')} \tilde{\varphi}\left(\mathbf{r}'\begin{pmatrix} l \\ i \end{pmatrix}, \mathbf{r}'\begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}\right), \quad (77)$$

$$\tilde{\varphi}\left(\mathbf{r}'\begin{pmatrix} l \\ i \end{pmatrix}, \mathbf{r}'\begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}\right) = \varphi\left(\mathbf{r}'\begin{pmatrix} l \\ i \end{pmatrix} - \mathbf{r}'\begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}\right) + \delta\varphi\left(\mathbf{r}\begin{pmatrix} l \\ i \end{pmatrix}, \mathbf{r}\begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}\right), \quad (78)$$

де $\varphi\left(\mathbf{r}'\begin{pmatrix} l \\ i \end{pmatrix} - \mathbf{r}'\begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}\right)$ — потенціал Леннард-Джонса:

$$\varphi\left(\mathbf{r}'\begin{pmatrix} l \\ i \end{pmatrix} - \mathbf{r}'\begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}\right) = \frac{b}{\left|\mathbf{r}'\begin{pmatrix} l \\ i \end{pmatrix} - \mathbf{r}'\begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}\right|^{12}} - \frac{a}{\left|\mathbf{r}'\begin{pmatrix} l \\ i \end{pmatrix} - \mathbf{r}'\begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}\right|^6}, \quad (79)$$

$\mathbf{r}'\begin{pmatrix} l \\ i \end{pmatrix}, \mathbf{r}'\begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}$ — віддалі між атомами, що описуються формулою (76),

b, a — константи Леннард-Джонса. Нецентральні сили взаємодії описуються, як добавка до потенціальної енергії пари [132, 133]:

$$\delta\varphi\left(\mathbf{r}\begin{pmatrix} l \\ i \end{pmatrix}, \mathbf{r}\begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}\right) = - \sum_{l'' \neq l, l'} \beta_{l'l''i''i} \varepsilon_{l'i'l''i''i} \varepsilon_{l'i'l''i''i} \varepsilon_{l'i'l''i''i} u_{\alpha}\begin{pmatrix} l \\ i \end{pmatrix} u_{\alpha'}\begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}, \quad (80)$$

де $\beta_{l'l''i''i}$ — константа квазіпружного зв'язку, $\varepsilon_{l'i'l''i''i}$ — одиничний вектор, перпендикулярний до віддалі між парою ll' і який лежить в рівноважній площині трикутника $ll'l''$, $u_{\alpha}\begin{pmatrix} l \\ i \end{pmatrix}, u_{\alpha'}\begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}$ — компоненти векторів зміщень атомів з положень рівноваги.

Перенормовані силові постійні [132, 133] мають вигляд:

$$\tilde{\Phi}_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} l & l' \\ i & i' \end{pmatrix} = \nabla_{\alpha} \begin{pmatrix} l \\ i \end{pmatrix} \nabla_{\alpha'} \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix} \left(1 + C_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} l & l' \\ i & i' \end{pmatrix} \nabla_{\alpha} \begin{pmatrix} l \\ i \end{pmatrix} \nabla_{\alpha'} \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix} \right) \tilde{\Phi} \left(\mathbf{r}' \begin{pmatrix} l \\ i \end{pmatrix}, \mathbf{r}' \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix} \right), \quad (81)$$

де $C_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} l & l' \\ i & i' \end{pmatrix} = \left\langle u_{\alpha} \begin{pmatrix} l \\ i \end{pmatrix} u_{\alpha'} \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix} \right\rangle$ — матриця кореляції зміщень.

Щоб виділити взаємодію нульового атома, використаємо умову на силові постійні:

$$\sum_{l'i'} \tilde{\Phi}_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} l & l' \\ i & i' \end{pmatrix} = 0 = \sum_{l'i'} \tilde{\Phi}_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} 0 & l' \\ i & i' \end{pmatrix}, \quad (82)$$

де l (l') — номер примітивної комірки, i (i') — номер вузла підґратниці в примітивній комірці кристалу, $i = 0, 1, \dots, r-1$, де r — число сортів вузлів у кристалі.

Таким чином, можна записати силову постійну нульового атома:

$$\tilde{\Phi}_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ i & i \end{pmatrix} = - \sum_{(l'i') \neq (0i)} \tilde{\Phi}_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} 0 & l' \\ i & i' \end{pmatrix}, \quad (83)$$

де перенормовані силові постійні (81) визначаються формулою [133]

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} 0 & l' \\ i & i' \end{pmatrix} = & -\alpha_{l'l'i} \frac{r_{\alpha} \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix} r_{\alpha'} \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}}{r^2 \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}} - \sum_{l'' \neq 0, l'} \beta_{l'l'l''i} \varepsilon_{l'l'l''i\alpha} \varepsilon_{l'l'l''i\alpha'} - C_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} 0 & l' \\ i & i' \end{pmatrix} \times \\ & \times \left(\gamma_{1l'} \left(\frac{r_{\alpha} \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix} r_{\alpha'} \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}}{r^2 \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}} \right)^2 + \gamma_{2l'} \frac{r_{\alpha} \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix} r_{\alpha'} \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}}{r^2 \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}} + \gamma_{3l'} \left(\frac{r_{\alpha}^2 \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}}{r^2 \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}} + \frac{r_{\alpha'}^2 \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}}{r^2 \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}} \right) + \gamma_{4l'} \right). \quad (84) \end{aligned}$$

В розрахунках матриці кореляції зміщень вважали, що елементи матриці не залежать від номера вузла кристалічної ґратниці, а залежать лише від номера координаційної сфери. Таким чином, одержуємо вираз [132, 133]:

$$C_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} 0 & l' \\ i & i' \end{pmatrix} = C_n \delta_{\alpha\alpha'},$$

де $C_n = \frac{\hbar\Omega_0}{4\pi M r_1 r_n} \sum_j \frac{1}{v_j} \int_0^1 \coth \left(\frac{\pi \hbar v_j k'}{k_B T r_1} \right) \sin \left(\frac{2\pi r_n}{r_1} k' \right) dk'; M$ — маса атома,

Ω_0 — об'єм одного атома, n — номер координаційної сфери, на якій розташований вузол (l') відносно вузла ($0i$), r_n — радіус координаційної сфери n , v_j — швидкість поширення звуку. Також вважали, що постійна квазіпружнього зв'язку ($\alpha_{l'i}$) та коефіцієнти ангармонічності ($\gamma_{1l'}, \gamma_{2l'}, \gamma_{3l'}, \gamma_{4l'}$) не залежать від номера вузла кристалічної ґратниці.

В такому наближенні перенормовані силові постійні (84) мають вигляд

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} 0 & l' \\ i & i' \end{pmatrix} = -\alpha_n \frac{r_{\alpha} \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix} r_{\alpha'} \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}}{r_n^2} - \sum_{l' \neq 0, l'} \beta_{l'l'l'i} \varepsilon_{l'l'l'i\alpha} \varepsilon_{l'l'l'i\alpha'} - C_n \times \\ \times \left(\gamma_{1n} \left(\frac{r_{\alpha} \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix} r_{\alpha'} \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}}{r_n^2} \right)^2 + \gamma_{2n} \frac{r_{\alpha} \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix} r_{\alpha'} \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}}{r_n^2} + \gamma_{3n} \left(\frac{r_{\alpha}^2 \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}}{r_n^2} + \frac{r_{\alpha'}^2 \begin{pmatrix} l' \\ i' \end{pmatrix}}{r_n^2} \right) + \gamma_{4n} \right) \delta_{\alpha\alpha'}. \end{aligned} \quad (85)$$

Відомо, що динамічна матриця є Фур'є-перетвором силових постійних (див., наприклад, [7, 99]); тому динамічна матриця кристала з кількома сортами атомів матиме вигляд [133] (див. (82), (83)):

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \mathbf{k} \\ i & i' \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{M_i M_{i'}}} \left[- \left\{ \sum_{l' \neq 0} \sum_{i' \neq i} \tilde{\Phi}_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} 0 & l' \\ i & i' \end{pmatrix} \right\} \delta_{i'i'} + \right. \\ \left. + \sum_{l' \neq 0} \tilde{\Phi}_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} 0 & l' \\ i & i' \end{pmatrix} \{ \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}(l')) - \delta_{i'i'} \} \right]. \end{aligned} \quad (86)$$

Елементи динамічної матриці (86), для яких $i = i'$, мають вигляд:

$$\tilde{D}_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \mathbf{k} \\ i & i \end{pmatrix} = \frac{1}{M_i} \left[- \sum_{l' \neq 0} \sum_{i' \neq i} \tilde{\Phi}_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} 0 & l' \\ i & i' \end{pmatrix} + \sum_{l' \neq 0} \tilde{\Phi}_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} 0 & l' \\ i & i \end{pmatrix} \{ \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}(l')) - 1 \} \right]. \quad (87)$$

Елементи динамічної матриці, для яких $i \neq i'$, мають вигляд:

$$\tilde{D}_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \mathbf{k} \\ i & i' \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{M_i M_{i'}}} \sum_{l' \neq 0} \tilde{\Phi}_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} 0 & l' \\ i & i' \end{pmatrix} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}(l')) \quad (i \neq i'). \quad (88)$$

Кристал з гексагональною щільнопакованою ґратницею має 2 сорти вузлів ($r = 2$); тому динамічну матрицю можна записати в блочному вигляді (з врахуванням ефектів ангармонізму):

$$\tilde{D}(\mathbf{k}) = \begin{vmatrix} \tilde{D}_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \mathbf{k} \\ 1 & 1 \end{pmatrix} & \tilde{D}_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \mathbf{k} \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \\ \tilde{D}_{\alpha\alpha'}^* \begin{pmatrix} \mathbf{k} \\ 1 & 2 \end{pmatrix} & \tilde{D}_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \mathbf{k} \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \end{vmatrix}, \quad (89)$$

де $\tilde{D}_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \mathbf{k} \\ i & i' \end{pmatrix} = D_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \mathbf{k} \\ i & i' \end{pmatrix} + \Delta D_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \mathbf{k} \\ i & i' \end{pmatrix}$, $D_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \mathbf{k} \\ i & i' \end{pmatrix}$ — динамічна матриця, яка залежить як від парних сил, так і нецентральных сил взаємодії, $\Delta D_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \mathbf{k} \\ i & i' \end{pmatrix}$ — враховує ефекти ангармонізму.

Для знаходження спектру частот коливань кристалічної ґратниці (залежності частоти від хвильового вектора) необхідно розв'язати рівняння руху (22), або використати умову існування ненульового розв'язку

$$\det \left| \tilde{D}_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \mathbf{k} \\ i & i' \end{pmatrix} - \omega_j^2(\mathbf{k}) \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{ii'} \right| = 0, \quad (90)$$

де j — номер гілки коливань ($j = 3r$; в даному випадку $j = 6$), ω^2 складається з гармонічної частоти ω_0^2 , яка залежить як від парних, так і нецентральных сил взаємодії, а також добавки до частоти $\Delta\omega^2$, пов'язаної з ангармонізмом теплових коливань атомів кристалічної ґратниці. Отже, частота має вигляд $\omega^2 = \omega_0^2 + \Delta\omega^2$, $\omega_0^2 = \omega_p^2 + \omega_{\text{ур}}^2$.

5.2. Фононний спектр кристалу з гексагональною щільнопакованою структурою

В наближенні 4-х координаційних сфер були проведені розрахунки впливу ангармонізму та нецентральных сил взаємодії між атомами кристалічної ґратниці на фононний спектр α -Ті для симетрійних напрямків хвильового вектора.

На рисунку 2 зображено першу Бріллюєнову зону ГЦП-кристалу (Γ, A, H, L, K, M — симетрійні точки оберненої ґратниці кристалу, $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ — основні вектори оберненої ґратниці).

На рисунках 3–5 приведено частоти коливань кристалічної ґратниці для симетрійних напрямків хвильового вектора в межах першої Бріллюєнової зони (рис. 2), в яких існують чисто поздовжні та чисто поперечні коливання [134, 135].

В результаті чисельних розрахунків фононного спектру α -Ті було одержано, що внесок ефектів ангармонізму та нецентральных сил взаємодії проявляється у зменшенні частот коливань атомів кристалічної ґратниці, при цьому вплив ангармонізму є суттєвим для

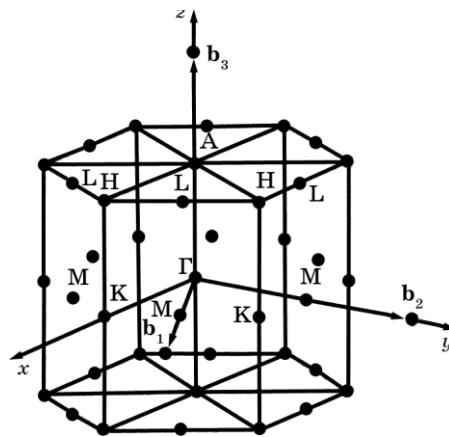


Рис. 2. Перша Бріллюєнова зона оберненої ґратниці гексагональних кристалів (Γ , A , H , L , K , M — її симетрійні точки).

більшості гілок коливань.

На рисунку 3, *a* зображено залежність частот поздовжніх акустичних (LA) і оптичних (LO) коливань ($\nu = \omega/2\pi$) від хвильового вектора, напрямленого вздовж симетрійного напрямку по осі x при кімнатній температурі. В результаті розрахунку одержали, що частоти поздовжніх акустичних (LA) коливань в K -точці Бріллюєнової зони за рахунок нецентральної сил міжатомової взаємодії зменшуються на $\cong 7,2\%$, а за рахунок ефектів ангармонізму — на $\cong 5\%$. Частоти оптичних поздовжніх (LO) коливань за рахунок нецентральної сил міжатомової взаємодії зменшуються на $\cong 6\%$, а за рахунок ефектів ангармонізму — на $\cong 3,3\%$.

На рисунку 3, *б* зображено залежність частот поперечних акустичних (TA_1 , TA_2) і оптичних (TO_1 , TO_2) коливань від хвильового вектора, напрямленого вздовж симетрійного напрямку по осі x . З рисунку 3, *б* бачимо, що для гілки TA_1 частота в K -точці Бріллюєнової зони зменшується за рахунок нецентральної сил на $\cong 5,2\%$, а за рахунок ефектів ангармонізму — на $\cong 3,5\%$. Для гілки TO_1 частота зменшується за рахунок нецентральної сил на $\cong 4,2\%$, а за рахунок ефектів ангармонізму — на $\cong 3,9\%$. Частота поперечних акустичних коливань (TA_2) за рахунок нецентральної сил взаємодії між атомами кристалічної ґратниці зменшується на $\cong 10,7\%$, а за рахунок ефектів ангармонізму — на $\cong 5\%$. Для гілки TO_2 частота зменшується за рахунок нецентральної сил на $\cong 6,7\%$, а за рахунок ефектів ангармонізму — на $\cong 5\%$.

На рисунку 4, *a* зображено залежність частот поздовжніх акустичних (LA) і оптичних (LO) коливань від хвильового вектора, напрямленого вздовж симетрійного напрямку по осі z . В результаті розрахунків одержали, що частоти поздовжніх акустичних (LA) коливань

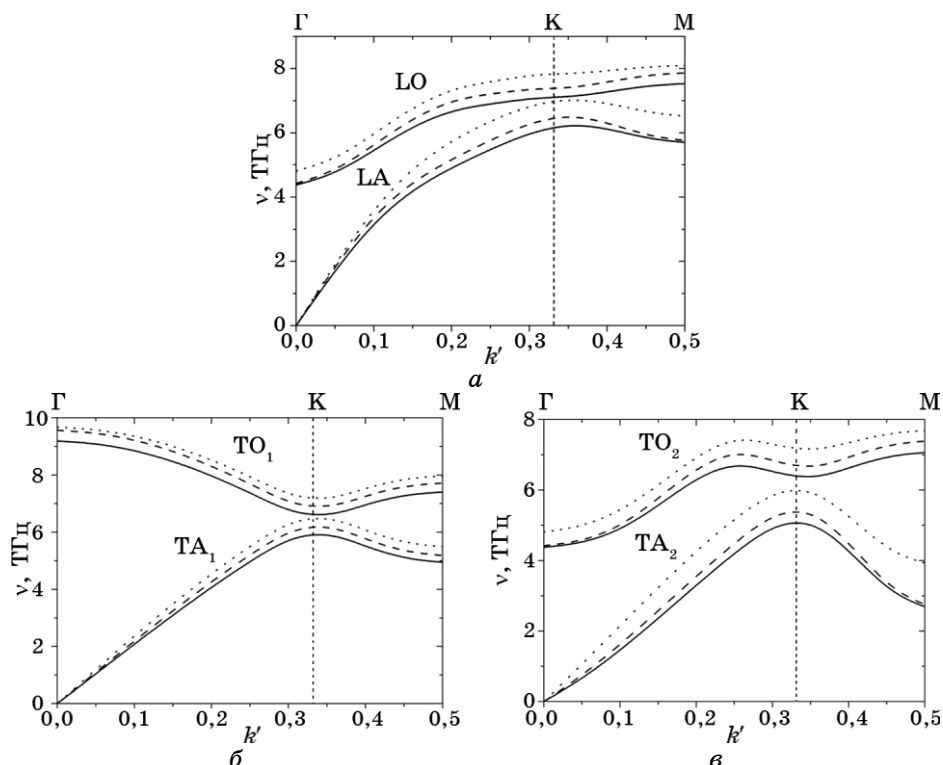


Рис. 3. Залежність частот коливань при температурі 295 К від хвильового вектора $k' = (a/4\pi)k_x$, напрямленого вздовж осі x , що лежить в базисній площині: *a* — частот поздовжніх акустичних (LA) та оптичних (LO) коливань; *б* — частот поперечних акустичних (TA_1) і оптичних (TO_1) коливань; *в* — частот поперечних акустичних (TA_2) і оптичних (TO_2) коливань. Пунктирною кривою зображені значення частоти, одержані з використанням парних сил взаємодії, штриховою — з врахуванням нецентральної сил міжатомової взаємодії, суцільною — з врахуванням нецентральної сил міжатомової взаємодії та ефектів ангармонізму.

за рахунок нецентральної сил міжатомової взаємодії зменшуються на $\cong 1\%$, а за рахунок ефектів ангармонізму — на $\cong 4\%$. Частоти оптичних поздовжніх (LO) коливань за рахунок нецентральної сил міжатомової взаємодії зменшуються на $\cong 1\%$, а за рахунок ефектів ангармонізму — на $\cong 4,2\%$. Отже, внесок до частоти поздовжніх коливань, пов'язаний з ефектами ангармонізму переважає внесок, пов'язаний з нецентральними силами міжатомової взаємодії.

На рисунку 4, б зображено залежність частот поперечних акустичних (TA_1 , TA_2) і оптичних (TO_1 , TO_2) коливань від хвильового вектора, напрямленого вздовж симетричного напрямку по осі z . В результаті розрахунків одержали, що частоти поперечних акустичних

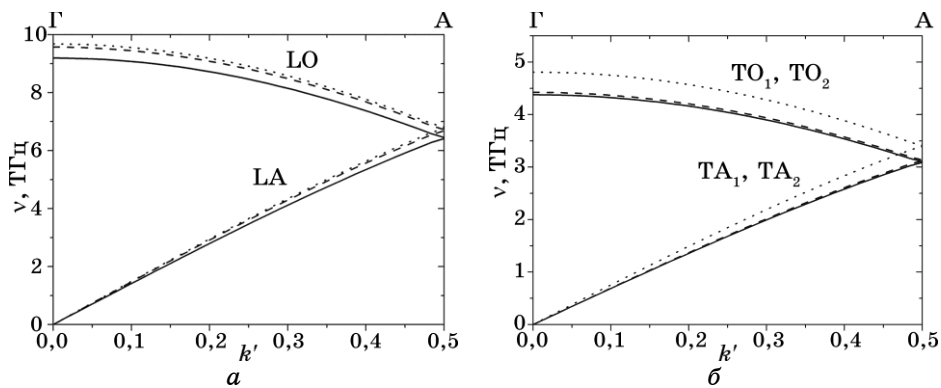


Рис. 4. Залежність частот коливань при температурі 295 К від хвильового вектора $k' = (c/2\pi)k_z$, напрямленого вздовж осі z , що перпендикулярна базисній площині: *a* — частот повздовжніх акустичних (LA) та оптичних (LO) коливань; *б* — частот поперечних акустичних (TA_1 , TA_2) і оптичних (TO_1 , TO_2) коливань. Пунктирною кривою зображені значення частоти, одержані з використанням парних сил взаємодії, штриховою — з врахуванням нецентральної сил міжатомової взаємодії, суцільною — з врахуванням нецентральної сил міжатомової взаємодії та ефектів ангармонізму.

(TA_1 , TA_2) і оптичних (TO_1 , TO_2) коливань зменшуються за рахунок нецентральної сил взаємодії на $\cong 8\%$, а за рахунок ефектів ангармонізму — на $\cong 1\%$. Отже, внесок до частоти поперечних коливань, пов'язаний з нецентральними силами міжатомової взаємодії переважає внесок, пов'язаний з ефектами ангармонізму.

На рисунку 5 зображено дисперсійні криві частот власних коливань α -Ті з врахуванням ефектів ангармонізму та нецентральної сил взаємодії між атомами кристалічної ґратниці у порівнянні з експериментальними даними, одержаними за допомогою техніки непружного нейтронного розсіяння [135]. Наявність щілини між відповідними акустичними і оптичними гілками коливань в симетричному напрямку вздовж осі x (рис. 5) доводить, що в ГЦП-ґратниці в базисній площині положення атомів нееквівалентні.

В K -точці Бріллюєнової зони виникає виродження по частоті для акустичної (LA) і оптичної (TO_2) гілок коливань (рис. 5, *a*), що узгоджується з експериментом. Також частоти в K -точці задовольняють правилу сум для частот ($2v_{k_5}^2 = v_{k_1}^2 + v_{k_3}^2$) [136], що вказує на те, що нецентральної сили взаємодії у випадку α -Ті не такі сильні, як у берилію, який досліджувався в [137].

Розбіжність з експериментальними даними зумовлена врахуванням лише взаємодії атомів на 4-х координаційних сферах. В той же час, завдяки внеску опосередкованої взаємодії через вільні електрони, потенціали міжатомової взаємодії в металі можуть бути значними на багато більших віддалях [138, 139].

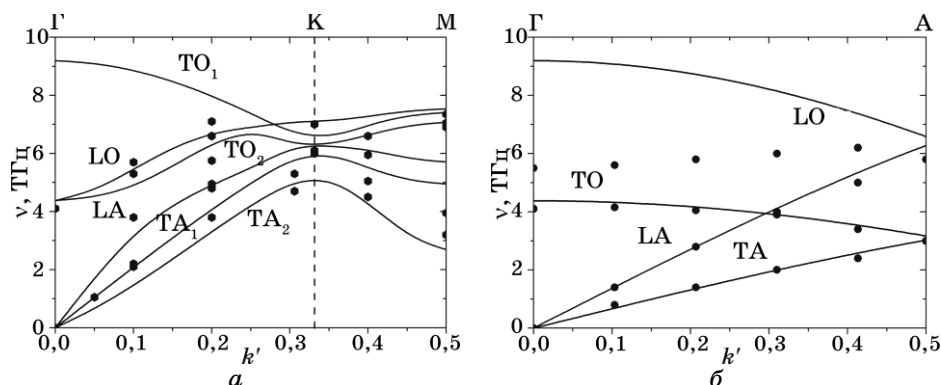


Рис. 5. Дисперсійні криві для спектру частот ($\nu = \omega/2\pi$) власних коливань α -Ті при температурі 295 К: *a* — хвильовий вектор $k' = (a/4\pi)k_x$, напрямлений вздовж осі x , що лежить в базисній площині; *б* — хвильовий вектор $k' = (c/2\pi)k_z$, напрямлений вздовж осі z , що перпендикулярна базисній площині (суцільні лінії — розрахунок з врахуванням ефектів ангармонізму та нецентральної сил взаємодії, точки — експериментальні дані [135]).

5.3. Температурна залежність фононного спектру титану

В гармонічному наближенні динамічна матриця не залежить від температури, тому частота коливань атомів кристалічної ґратниці залишається не змінною. В самоузгодженому гармонічному наближенні добавка до динамічної матриці, що враховує ефекти ангармонізму, містить температурну залежність в матриці кореляції зміщень (див. розд. 5.1). Тому можна дослідити зміну частоти коливань кристалічної ґратниці з температурою. Ефекти ангармонізму будуть більшими в точці фазового переходу [140], але самоузгоджене гармонічне наближення можна застосовувати при температурах, менших за температуру фазового переходу ($T_{\text{пп}} = 1155$ К — температура поліморфного переходу ГЦП→ОЦК в титані); тому дослідження температурної залежності частоти коливань проводилося за температур $< T_{\text{пп}}$ (вплив ангармонізму в межах однієї фази).

На рисунку 6 зображено температурну залежність частот поздовжніх акустичних (LA) і оптичних (LO) коливань α -Ті вздовж симетрійних напрямків. З результату розрахунків бачимо, що з підвищенням температури частота коливань атомів кристалічної ґратниці зменшується за рахунок ефектів ангармонізму. В *K*-точці Бріллюєнової зони, коли хвильовий вектор напрямлений вздовж осі x , що лежить в базисній площині, відносне зменшення частоти акустичних поздовжніх коливань (LA) за рахунок ефектів ангармонізму становить $\approx 14\%$, а для частоти поперечних коливань (LO) — $\approx 11\%$ (рис. 6, *a*), а відносне зменшення частот акустичних коли-

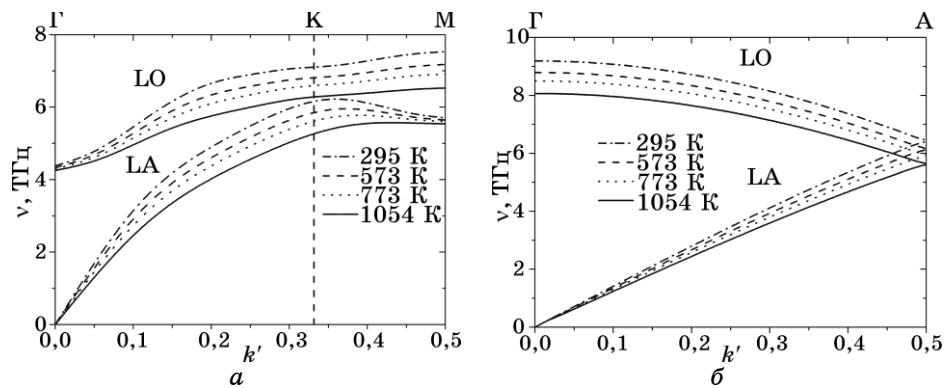


Рис. 6. Температурна залежність частот поздовжніх акустичних (LA) і оптичних (LO) коливань α -Ті: *a* — хвильовий вектор $k' = (a/4\pi) \cdot k_x$, напрямлений вздовж осі x , що лежить в базисній площині; *б* — хвильовий вектор $k' = (c/2\pi)k_z$, напрямлений вздовж осі z , що перпендикулярна базисній площині.

вань (LA, LO) на межі зони для хвильового вектора, напрямленого вздовж осі z , що перпендикулярна базисній площині, становить $\cong 13\%$ (рис. 6, б).

На рисунку 7 зображено температурну залежність фонованого спектру α -Ті вздовж симетричного напрямку по осі z в порівнянні з даними, одержаними з використанням техніки непружного нейтронного розсіяння [141]. З рисунку 7 видно, що частоти поперечних акустичних коливань слабо залежать від температури, оскільки ефекти ангармонізму дають малий внесок (див. рис. 4, б). Розбі-

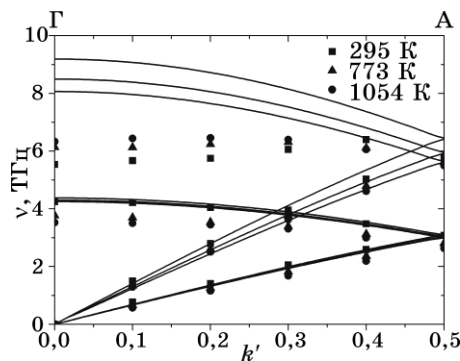


Рис. 7. Температурна залежність спектру частот α -Ті, коли хвильовий вектор $k' = (c/2\pi)k_z$, напрямлений вздовж осі z , що перпендикулярна базисній площині (суцільні лінії — розрахунок з врахуванням ефектів ангармонізму та нецентральної взаємодії, точки — дані роботи [135]).

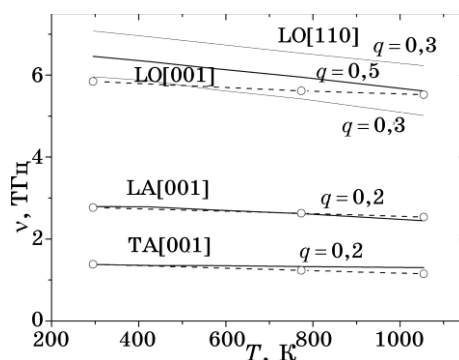


Рис. 8. Температурна залежність частот деяких нормальних коливань α -Ті (суцільні лінії — розрахунок в рамках самоузгодженого гармонічного наближення, точки — дані роботи [135], $q = k/\max|k|$).

жність з експериментальними даними, можна пояснити таким чином, що в даній роботі ефекти ангармонізму враховувалися наближено в рамках самоузгодженого гармонічного наближення і матриця силових постійних залежить лише лінійно від матриці кореляції зміщень, оскільки обмежувалися лінійними доданками при розвиненні експоненти в ряд (81), а також не враховано взаємодію фононів з електронами.

На рисунку 8 зображено температурну залежність деяких частот нормальних коливань α -Ті в порівнянні з даними, одержаними за допомогою техніки непружного неутронного розсіяння [141]. З рисунку 8 бачимо, що розрахунок температурної залежності фононного спектру α -Ті в рамках самоузгодженого гармонічного наближення добре узгоджується з даними роботи [141], в якій залежність частоти від температури описується лінійною апроксимацією:

$$\omega_{\sigma}(T) \cong \omega_{\sigma}(T_1)[1 - A(T - T_1)] \equiv \omega_{\sigma}(T_1)f(T),$$

де $T_1 = 295$ К — вибрана температура, $\sigma \equiv (\mathbf{k}, j)$, де \mathbf{k} — хвильовий вектор, j — індекс гілки коливань, A — визначається з експериментально виміряних спектрів частот.

5.4. Електрон-фононна взаємодія і силові постійні кристалів

Розглянемо методу кластерного розвинення для Грінових функцій неупорядкованого кристалу, в якому враховано процеси розсіяння електронів на потенціалах йонних остовів різного сорту та коливаннях кристалічної ґратниці, а також враховано ефекти ангармонізму в рамках самоузгодженого гармонічного наближення.

Гамільтоніян системи електронів і фононів неупорядкованого

кристалу в представленні Ваннє має вигляд (43) [95, 97]:

$$H = H_0 + H_{\text{int}}, \quad (91)$$

де Гамільтоніян нульового наближення

$$H_0 = \Phi_0 + H_{f0} + H_{e0} \quad (92)$$

складається з Гамільтоніяна підсистеми невзаємодійних електронів

$$H_{e0} = \sum_{\substack{n_1 i_1 \gamma_1 \\ n_2 i_2 \gamma_2}} h_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{(0)} a_{n_1 i_1 \gamma_1}^+ a_{n_2 i_2 \gamma_2}, \quad (93)$$

Гамільтоніяна нульового наближення підсистеми фононів, що враховує члени, пов'язані з ефектами ангармонізму, і визначається в рамках самоузгодженого гармонічного наближення (див. розділ 2):

$$H_{f0} = \sum_{n i \alpha} \frac{P_\alpha^2 \binom{n}{i}}{2M_A} + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l!} \sum_{\substack{n_1 i_1 \alpha_1 \\ n_2 i_2 \alpha_2 \\ \dots \\ n_l i_l \alpha_l}} \Phi_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_l}^{(0)} \begin{pmatrix} n_1 & n_2 & \dots & n_l \\ i_1 & i_2 & \dots & i_l \end{pmatrix} u_{\alpha_1} \begin{pmatrix} n_1 \\ i_1 \end{pmatrix} u_{\alpha_2} \begin{pmatrix} n_2 \\ i_2 \end{pmatrix} \dots u_{\alpha_l} \begin{pmatrix} n_l \\ i_l \end{pmatrix}, \quad (94)$$

і енергії електростатичної взаємодії йонів Φ_0 у положенні рівноваги.

Гамільтоніян збурення у формулі (91)

$$H_{\text{int}} = H_{ei} + H_{ef} + H_{ee} + H_{fi} \quad (95)$$

складається з Гамільтоніяна електрон-йонної (електрон-домішкової) взаємодії

$$H_{ei} = \sum_{\substack{n_1 i_1 \gamma_1 \\ n_2 i_2 \gamma_2}} w_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2} a_{n_1 i_1 \gamma_1}^+ a_{n_2 i_2 \gamma_2}, \quad (96)$$

Гамільтоніяна електрон-фононної взаємодії

$$H_{ef} = \sum_{\substack{n_1 i_1 \gamma_1 \\ n_2 i_2 \gamma_2}} v'_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2} a_{n_1 i_1 \gamma_1}^+ a_{n_2 i_2 \gamma_2}, \quad (97)$$

Гамільтоніяна парної електрон-електронної взаємодії H_{ee} , Гамільтоніяна фонон-йонної (фонон-домішкової) взаємодії H_{fi} [97]. Тут $a_{ni\gamma}^+$, $a_{ni\gamma}$ — оператори народження і знищення електрона в стані,

що описується функцією Ваннє $\varphi_{ni\gamma}(\xi) = \langle \xi | ni\gamma \rangle$, $\xi = (\mathbf{r}, s)$; індекс стану γ визначається номером енергетичної зони і проєкцією спіну s на вісь z , n — номер примітивної комірки кристалу, i — номер вузла підґратниці в примітивній комірці; $h_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{(0)}$ — матричні елементи одноелектронного Гамільтоніяна чистого кристалу, що складається з атомів сорту A ; $\mathbf{u} \begin{pmatrix} n \\ i \end{pmatrix}$ — оператор зміщення атома у вузлі (ni) ; $P_\alpha \begin{pmatrix} n \\ i \end{pmatrix}$ — оператор α -проєкції імпульсу атома на Декартові осі координат; $\Phi_{\alpha_1 \alpha_2} \begin{pmatrix} n_1 & n_2 \\ i_1 & i_2 \end{pmatrix}$ — силові постійні.

Оператор потенціальної енергії електрона в полі йонних остовів кристалу $V(\mathbf{r})$ можна представити у вигляді:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{ni} v^{ni}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'_{ni}), \quad \mathbf{r}'_{ni} = \mathbf{r}_{ni} + \mathbf{u} \begin{pmatrix} n \\ i \end{pmatrix},$$

де \mathbf{r} — радіус-вектор електрона, $\mathbf{r}_{ni} = \mathbf{r}_n + \boldsymbol{\rho}_i$ — радіус-вектор рівноважного положення атома у вузлі (ni) кристалічної ґратниці. Випадкова добавка до матричного елемента одноелектронного Гамільтоніяна чистого кристалу, пов'язана з наявністю домішки, є такою:

$$w_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{ni} = \sum_{ni} w_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{ni}, \quad (98)$$

де

$$\begin{aligned} w_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{ni} &= \sum_{\lambda} c_{ni}^{\lambda} w_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{\lambda ni}, \\ w_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{\lambda ni} &= v_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{\lambda ni} - v_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{Ani}, \\ v_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{\lambda ni} &= \int \varphi_{n_1 i_1 \gamma_1}^* (\xi) v^{\lambda}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ni}) \varphi_{n_2 i_2 \gamma_2} (\xi) d\xi. \end{aligned}$$

Тут c_{ni}^{λ} — випадкові числа, що набувають значення 1 або 0 залежно від того, знаходиться атом сорту λ у вузлі (ni) чи ні.

Величини $\Delta v_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{\lambda ni}$ у формулі (98) описують розсіяння електронів на статичних зміщеннях атомів і визначаються виразом [97]

$$\Delta v_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{\lambda ni} = \sum_{\alpha} v_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{\lambda ni \alpha} u_{\alpha}^s \begin{pmatrix} n \\ i \end{pmatrix}.$$

Для розрахунку енергетичного спектру електронів і фононів нев-

порядкованого кристалу використовують двочасові Грінові функції (11), в яких замість операторів $A(t)$, $B(t')$ стоять оператори в Гайзенберговому зображенні

$$\tilde{A}(t) = e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar},$$

де $H = H - \mu_e N_e$, μ_e , N_e — відповідно хемічний потенціал і оператор числа електронів.

Рівняння руху для Грінових функцій (12) матиме вигляд [6]:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle \langle \tilde{A}(t) | \tilde{B}(t') \rangle \rangle = \\ = \delta(t' - t) \langle [\tilde{A}(0), \tilde{B}(0)] \rangle + \langle \langle (\tilde{A}(t)H - H\tilde{A}(t)) | \tilde{B}(t') \rangle \rangle. \end{aligned} \quad (99)$$

Для розрахунку температурних Грінових функцій невідповідного кристалу в роботі [97] побудовано діаграмну техніку, що аналогічна діаграмній техніці для однорідної системи [35]. Одержано наступну систему зв'язаних рівнянь для загаяних Грінових функцій (індекс r тут і надалі опускаємо) [97, 98]:

$$\begin{aligned} G^{aa^+}(\varepsilon) &= \left[G_0^{aa^+}(\varepsilon) \right]^{-1} - \left(w + \Sigma_{ef}(\varepsilon) + \Sigma_{ee}(\varepsilon) \right)^{-1}, \\ G^{uu}(\varepsilon) &= \left[G_0^{uu}(\varepsilon) \right]^{-1} - \left(\frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} \Delta M + \Sigma_{fe}(\varepsilon) \right)^{-1}, \end{aligned} \quad (100)$$

де $\Delta M = \|(M_A - M_{ni})\delta_{nn'}\delta_{ii'}\delta_{\alpha\alpha'}\|$, $\varepsilon = \hbar\omega$, $G^{aa^+}(\varepsilon)$, $G^{uu}(\varepsilon)$ — спектральні представлення одночастинкової Грінової функції підсистеми електронів і Грінової функції «зміщення-зміщення» підсистеми фонових; $\Sigma_{ef}(\varepsilon)$, $\Sigma_{fe}(\varepsilon)$, $\Sigma_{ee}(\varepsilon)$ — масові оператори, що описують відповідно електрон-фонову, фонову-електронну та електрон-електронну взаємодії.

Із рівнянь руху (99) для Грінових функцій нульового наближення $G_0^{aa^+}(\varepsilon)$ одержимо:

$$G_0^{aa^+}(\varepsilon) = [\varepsilon - H_0^{(1)}]^{-1}, \quad H_0^{(1)} = \|h_{ni\gamma, n'i'\gamma'}^{(0)}\|. \quad (101)$$

Із рівнянь руху для Грінових функцій нульового наближення $G_0^{uu}(\varepsilon)$ з врахуванням в Гамільтоніані членів ангармонізму в самоузгодженому гармонічному наближенні, аналогічно роботам [5, 6, 33], можна одержати:

$$G_0^{uu}(\varepsilon) = [\omega^2 M_A - \Phi^{(0)}]^{-1}, \quad \Phi^{(0)} = \|\Phi_{li\alpha, l'i'\alpha'}^{(0)}\|. \quad (102)$$

При одержанні системи рівнянь (100) нехтувалося членами, що

пропорційні другій і більш високій степеням малого параметра:

$$\left(\frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} \Delta M + \Sigma_{fe}(\varepsilon) \right)_{n\alpha, n'i'\alpha'} \bigg/ \Phi_{\alpha\alpha'}^{(0)} \left(\begin{matrix} n & n' \\ i & i' \end{matrix} \right) \ll 1.$$

Використовуючи діаграмну техніку, яка є узагальненням діаграмної техніки для ідеального кристалу [35], в роботах [97, 98] знайдено явні вирази для масових операторів Грінових функцій, що описують багаточастинкові взаємодії в системі.

Для масового оператора, що описує електрон-фононну взаємодію, маємо:

$$\begin{aligned} \Sigma_{ef \, n\gamma, n'i'\gamma'}(\varepsilon) &= \sum_{\substack{\lambda_1 n_1 i_1 \\ \lambda_2 n_2 i_2}} c_{n_1 i_1}^{\lambda_1} c_{n_2 i_2}^{\lambda_2} \Sigma_{ef \, n\gamma, n'i'\gamma'}^{\lambda_1 n_1 i_1, \lambda_2 n_2 i_2}(\varepsilon), \\ \Sigma_{ef \, n\gamma, n'i'\gamma'}^{\lambda_1 n_1 i_1, \lambda_2 n_2 i_2}(\varepsilon) &= -\frac{1}{4\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' \coth\left(\frac{\varepsilon'}{2\Theta}\right) v_{n\gamma, n_3 i_3 \gamma_3}^{\lambda_1 n_1 i_1 \alpha_1} \left[G_{n_1 i_1 \alpha_1, n_2 i_2 \alpha_2}^{uu}(\varepsilon') - \right. \\ &\quad \left. - G_{n_2 i_2 \alpha_2, n_1 i_1 \alpha_1}^{uu*}(\varepsilon') \right] G_{n_3 i_3 \gamma_3, n_4 i_4 \gamma_4}^{aa+}(\varepsilon - \varepsilon') \Gamma_{n_4 i_4 \gamma_4, n' i' \gamma'}^{\lambda_2 n_2 i_2 \alpha_2}(\varepsilon - \varepsilon', \varepsilon; \varepsilon'). \quad (103) \end{aligned}$$

По індексах, що повторюються, проводиться підсумовування. Масовий оператор, що описує фонон-електронну взаємодію має вигляд:

$$\begin{aligned} \Sigma_{fe \, n\alpha, n'i'\alpha'}(\varepsilon) &= \sum_{\lambda\lambda'} c_{ni}^{\lambda} c_{n'i'}^{\lambda'} \Sigma_{fe \, n\alpha, n'i'\alpha'}^{\lambda\lambda'}(\varepsilon), \\ \Sigma_{fe \, n\alpha, n'i'\alpha'}^{\lambda\lambda'}(\varepsilon) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' f(\varepsilon') v_{n_2 i_2 \gamma_2, n_1 i_1 \gamma_1}^{\lambda\lambda' n\alpha} \times \\ &\quad \times \left\{ \left[G_{n_1 i_1 \gamma_1, n_3 i_3 \gamma_3}^{aa+}(\varepsilon + \varepsilon') - G_{n_3 i_3 \gamma_3, n_1 i_1 \gamma_1}^{aa+*}(\varepsilon + \varepsilon') \right] G_{n_2 i_2 \gamma_2, n_4 i_4 \gamma_4}^{aa+*}(\varepsilon') + \right. \\ &\quad \left. + G_{n_1 i_1 \gamma_1, n_3 i_3 \gamma_3}^{aa+}(\varepsilon + \varepsilon') \left[G_{n_4 i_4 \gamma_4, n_2 i_2 \gamma_2}^{aa+}(\varepsilon') - G_{n_2 i_2 \gamma_2, n_4 i_4 \gamma_4}^{aa+*}(\varepsilon') \right] \right\} \Gamma_{n_3 i_3 \gamma_3, n_4 i_4 \gamma_4}^{\lambda\lambda' n' i' \alpha'}(\varepsilon + \varepsilon', \varepsilon; -\varepsilon'). \quad (104) \end{aligned}$$

Масовий оператор, що описує електрон-електронну взаємодію, дорівнює:

$$\begin{aligned} \Sigma_{ee \, n\gamma, n'i'\gamma'}(\varepsilon) &= \Sigma_{ee \, n\gamma, n'i'\gamma'}^{(1)} + \Sigma_{ee \, n\gamma, n'i'\gamma'}^{(2)}, \\ \Sigma_{ee \, n, n'}^{(1)} &= -\frac{1}{4\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' f(\varepsilon') \tilde{v}_{n_1, n'}^{(2) \, n, n_2} \left[G_{n_1, n_2}^{aa+}(\varepsilon') - G_{n_2, n_1}^{aa+*}(\varepsilon') \right], \\ \Sigma_{ee \, n, n'}^{(2)}(\varepsilon') &= -\left(\frac{1}{2\pi i} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon_2 \tilde{v}_{n_2, n_1}^{(2) \, n_1, n_3} \{ f(\varepsilon_1) f(\varepsilon_1) \times \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[G_{n_5, n_2}^{aa^+ *}(\varepsilon - \varepsilon_1 + \varepsilon_2) G_{n_1, n_4}^{aa^+}(\varepsilon_1) - G_{n_2, n_5}^{aa^+}(\varepsilon - \varepsilon_1 + \varepsilon_2) G_{n_4, n_1}^{aa^+ *}(\varepsilon_1) \right] \times \\
& \times \left[G_{n_6, n_3}^{aa^+}(\varepsilon_2) - G_{n_3, n_6}^{aa^+ *}(\varepsilon_2) \right] + f(\varepsilon_1) f(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon) \left[G_{n_2, n_5}^{aa^+}(\varepsilon_2) - G_{n_5, n_2}^{aa^+ *}(\varepsilon_2) \right] \times \\
& \times \left[G_{n_1, n_4}^{aa^+}(\varepsilon_1) G_{n_6, n_3}^{aa^+}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon) - G_{n_4, n_1}^{aa^+ *}(\varepsilon_1) G_{n_3, n_6}^{aa^+ *}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon) \right] \Big\} \times \\
& \times \Gamma_{n_4, n'}^{n_5, n_6}(\varepsilon_1, \varepsilon - \varepsilon_1 + \varepsilon_2; \varepsilon_2, \varepsilon), \tag{105}
\end{aligned}$$

$$\tilde{v}_{n_1, n'}^{(2) n, n_2} = v_{n_1, n'}^{(2) n, n_2} - v_{n', n_1}^{(2) n, n_2}, \quad (n \equiv ni\gamma).$$

У випадку, коли нехтується перенормуванням вершинних частин діаграм для масових операторів, у виразах (103)–(105) необхідно покласти:

$$\Gamma_{n_4 i_4 \gamma_4, n' i' \gamma'}^{\lambda_2 n_2 i_2 \alpha_2}(\varepsilon - \varepsilon', \varepsilon; \varepsilon') = v_{n_4 i_4 \gamma_4, n' i' \gamma'}^{\lambda_2 n_2 i_2 \alpha_2}, \quad \Gamma_{n_4, n'}^{n_5, n_6}(\varepsilon_1, \varepsilon - \varepsilon_1 + \varepsilon_2; \varepsilon_2, \varepsilon) = \tilde{v}_{n_6, n'}^{(2) n_4, n_5}.$$

У виразах (104), (105) $f(\varepsilon)$ — функція Фермі. Рівень Фермі $\varepsilon_F \equiv \mu_e$ системи визначається рівнянням:

$$\langle Z \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(\varepsilon, \varepsilon_F) g_e(\varepsilon) d\varepsilon, \tag{106}$$

де $g_e(\varepsilon)$ дається формулою:

$$g_e(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi v N} \text{Im Sp} \left\langle G^{aa^+}(\varepsilon) \right\rangle_c. \tag{107}$$

У виразі (107) дужки $\langle \dots \rangle_c$ позначають усереднення по різних розташуваннях атомів (конфігураційне усереднення), N — число примітивних комірок, v — число вузлів у примітивній комірці. Для скорочення запису надалі індекс c біля дужки $\langle \dots \rangle_c$ опускатиметься.

У формулі (106) $\langle Z \rangle = \langle N_e \rangle / vN = xZ^A + yZ^B$ — середнє число електронів на атом; Z^A, Z^B — число валентних електронів атомів сорту $\lambda = A, B$ двокомпонентної системи.

Вирази (100) відрізняються від відповідних виразів для Грінової функції одночастинкових Гамільтоніанів неупорядкованої системи лише виглядом масових операторів. У зв'язку з цим для розрахунку Грінової функції (100) скористаємося добре відомими методами теорії неупорядкованих систем [73, 94].

Виконаємо кластерне розвинення для Грінових функцій $G^{aa^+}(\varepsilon)$, $G^{uu}(\varepsilon)$ у виразах (100), представивши масові оператори (103)–(105) у вигляді суми одновузлових операторів і вибравши як нульове одновузлове наближення Грінові функції ефективного середовища [73, 94].

Використовуючи запропоновану в роботі [97] методу кластерного розвинення для Грінових функцій $G(\varepsilon)$ (100) та нехтуючи внесками

процесів розсіяння електронів на кластерах з трьох і більше атомів, які є малими за деяким малим параметром [97], для густини електронних станів одержимо:

$$g_e(\varepsilon) = \frac{1}{v} \sum_{i,\gamma,s,\lambda} P_{i0}^\lambda g_{i0\gamma s}^\lambda(\varepsilon),$$

$$g_{i0\gamma s}^\lambda(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \tilde{G}_{i0,i0} + \tilde{G}_{i0,i0} t_{i0}^\lambda \tilde{G}_{i0,i0} + \sum_{\lambda', (jl) \neq (i0)} P_{jl,i0}^{\lambda'/\lambda} \times \right.$$

$$\times [\tilde{G}_{i0,i0} [I - t_{i0}^\lambda \tilde{G}_{i0,jl} t_{jl,i0}^{\lambda'} \tilde{G}_{i0,i0} \Gamma^{-1} t_{i0}^\lambda \tilde{G}_{i0,jl} t_{jl,i0}^{\lambda'} \times$$

$$\times (\tilde{G}_{jl,i0} + \tilde{G}_{jl,i0} t_{i0}^\lambda \tilde{G}_{i0,i0}) + \tilde{G}_{i0,jl} [I - t_{jl}^{\lambda'} \tilde{G}_{jl,i0} t_{i0}^\lambda \tilde{G}_{i0,jl} \Gamma^{-1} t_{jl}^{\lambda'} \times$$

$$\times \tilde{G}_{jl,i0} t_{i0}^\lambda (\tilde{G}_{i0,i0} + \tilde{G}_{i0,jl} t_{jl,i0}^{\lambda'} \tilde{G}_{i0,i0})] \Big\}^{\gamma s, \gamma s}. \quad (108)$$

Грінова функція підсистеми електронів ефективного середовища у формулі (108) дається виразом:

$$\tilde{G}^{aa^+}(\varepsilon) = \left[\left[G_0^{aa^+}(\varepsilon) \right]^{-1} - \left(\Sigma_{ef}^A(\varepsilon) + \tilde{\Sigma}_{ee}(\varepsilon) + \sigma_e(\varepsilon) \right) \right]^{-1}, \quad (109)$$

де масовий оператор електрон-фононної взаємодії чистого кристалу

$$\Sigma_{ef}^A(\varepsilon) = \sum_{\substack{n_1 i_1 \\ n_2 i_2}} \Sigma_{ef}^{An_1 i_1, An_2 i_2}(\varepsilon).$$

Величини $\Sigma_{ef}^{An_1 i_1, An_2 i_2}(\varepsilon)$ визначаються виразом (103), в якому Грінові функції невідпорядкованого кристалу замінені Гріновими функціями ефективного середовища.

Грінова функція підсистеми фононів ефективного середовища дається виразом:

$$\tilde{G}^{uu}(\varepsilon) = \left[\left[G_0^{uu}(\varepsilon) \right]^{-1} - \left(\Sigma_{fe}^A(\varepsilon) + \sigma_f(\varepsilon) \right) \right]^{-1}. \quad (110)$$

Величини $\tilde{\Sigma}_{ee}(\varepsilon)$, $\Sigma_{fe}^A(\varepsilon)$ у виразах (109), (110) означені аналогічно $\Sigma_{ef}^A(\varepsilon)$.

У виразах (109), (110) $\sigma_e(\varepsilon)$, $\sigma_f(\varepsilon)$ — потенціали підсистем електронів і фононів ефективного середовища (когерентні потенціали).

У формулі (108) $t^{n_1 i_1}$ — оператор розсіяння на одному вузлі:

$$t^{n_1 i_1} = \left[I - (\Sigma^{n_1 i_1} - \sigma^{n_1 i_1}) \tilde{G} \right]^{-1} (\Sigma^{n_1 i_1} - \sigma^{n_1 i_1}), \quad (111)$$

де для підсистеми електронів

$$w + \Sigma_{ef}(\varepsilon) + \Sigma_{ee}(\varepsilon) - \Sigma_{ef}^A(\varepsilon) - \tilde{\Sigma}_{ee}(\varepsilon) = \sum_{(n_{i_1})} \Sigma_e^{n_{i_1}}(\varepsilon),$$

а для підсистеми фононів

$$\frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} \Delta M + \Sigma_{fe}(\varepsilon) - \Sigma_{fe}^A(\varepsilon) = \sum_{(n_{i_1})} \Sigma_f^{n_{i_1}}(\varepsilon).$$

Когерентний потенціал для підсистеми електронів дається формулою [98]

$$\begin{aligned} \sigma_e^{0i_1}(\varepsilon) = & \left\langle \left[1 - \left(\Sigma_e^{0i_1}(\varepsilon) - \sigma_e^{0i_1}(\varepsilon) \right) \tilde{G}^{aa^+}(\varepsilon) \right]^{-1} \right\rangle^{-1} \times \\ & \times \left\langle \left[1 - \left(\Sigma_e^{0i_1}(\varepsilon) - \sigma_e^{0i_1}(\varepsilon) \right) \tilde{G}^{aa^+}(\varepsilon) \right]^{-1} \Sigma_e^{0i_1}(\varepsilon) \right\rangle, \end{aligned} \quad (112)$$

а для підсистеми фононів — формулою

$$\begin{aligned} \sigma_f^{0i_1}(\varepsilon) = & \left\langle \left[1 - \left(\Sigma_f^{0i_1}(\varepsilon) - \sigma_f^{0i_1}(\varepsilon) \right) \tilde{G}^{uu}(\varepsilon) \right]^{-1} \right\rangle^{-1} \times \\ & \times \left\langle \left[1 - \left(\Sigma_f^{0i_1}(\varepsilon) - \sigma_f^{0i_1}(\varepsilon) \right) \tilde{G}^{uu}(\varepsilon) \right]^{-1} \Sigma_f^{0i_1}(\varepsilon) \right\rangle. \end{aligned} \quad (113)$$

Виконуючи Фур'є-перетвір у виразах (109), (110), Грінову функцію підсистеми електронів ефективного середовища можна подати у вигляді

$$\tilde{G}_{ni\gamma, n'i'\gamma'}^{aa^+}(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} [\varepsilon - H^{(1)}(\mathbf{k})]_{i\gamma, i'\gamma'}^{-1} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_n + \mathbf{r}_{n'} - \mathbf{r}_{n'} - \mathbf{r}_n)}, \quad (114)$$

де

$$H^{(1)}(\mathbf{k}) = H_0^{(1)}(\mathbf{k}) + \Sigma_{ef}^A(\mathbf{k}, \varepsilon) + \tilde{\Sigma}_{ee}(\mathbf{k}, \varepsilon) + \sigma_e(\mathbf{k}, \varepsilon),$$

а Грінову функцію підсистеми фононів — у вигляді

$$\tilde{G}_{ni\alpha, n'i'\alpha'}^{uu}(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} [\omega^2 M_A - \Phi(\mathbf{k})]_{i\alpha, i'\alpha'}^{-1} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_n + \mathbf{r}_{n'} - \mathbf{r}_{n'} - \mathbf{r}_n)}, \quad (115)$$

де

$$\Phi(\mathbf{k}) = \Phi^{(0)}(\mathbf{k}) + \Sigma_{fe}^A(\mathbf{k}, \varepsilon) + \sigma_f(\mathbf{k}, \varepsilon).$$

У формулах (114), (115) N — число примітивних комірок кристалу; вектор \mathbf{k} змінюється в межах першої Бріллюєнової зони.

Складова матриці силових постійних $\Phi^{(0)}$ чистого кристалу у виразі (115), що зумовлена прямим Кулоновим відштовхуванням йонів, має вигляд

$$\Phi_{\alpha\alpha'}^{(0)} \begin{pmatrix} n & n' \\ i & i' \end{pmatrix} = \Phi_{\alpha\alpha'}^{(0)\text{harm}} \begin{pmatrix} n & n' \\ i & i' \end{pmatrix} + \Phi_{\alpha\alpha'}^{(0)\text{an}} \begin{pmatrix} n & n' \\ i & i' \end{pmatrix} \quad (116)$$

і складається з гармонічної складової

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\alpha'}^{(0)\text{harm}} \begin{pmatrix} n & n' \\ i & i' \end{pmatrix} = & - \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_n + \boldsymbol{\rho}_i - \mathbf{r}_{n'} - \boldsymbol{\rho}_{i'}|^5} \times \\ & \times \left[3(r_{n\alpha} + \rho_{i\alpha} - r_{n'\alpha} - \rho_{i'\alpha})(r_{n\alpha'} + \rho_{i\alpha'} - r_{n'\alpha'} - \rho_{i'\alpha'}) - \right. \\ & \left. - |\mathbf{r}_n + \boldsymbol{\rho}_i - \mathbf{r}_{n'} - \boldsymbol{\rho}_{i'}|^2 \delta_{\alpha\alpha'} \right] \end{aligned} \quad (117)$$

та ангармонічної

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\alpha'}^{(0)\text{an}} \begin{pmatrix} n & n' \\ i & i' \end{pmatrix} = & \sum_{\alpha_1\alpha_2} \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_n + \boldsymbol{\rho}_i - \mathbf{r}_{n'} - \boldsymbol{\rho}_{i'}|^9} C_{\alpha_1\alpha_2} \begin{pmatrix} n & n' \\ i & i' \end{pmatrix} \times \\ & \times \left\{ 35(r_{n\alpha} + \rho_{i\alpha} - r_{n'\alpha} - \rho_{i'\alpha})(r_{n\alpha'} + \rho_{i\alpha'} - r_{n'\alpha'} - \rho_{i'\alpha'}) \times \right. \\ & \times \left[3(r_{n\alpha_1} + \rho_{i\alpha_1} - r_{n'\alpha_1} - \rho_{i'\alpha_1})(r_{n\alpha_2} + \rho_{i\alpha_2} - r_{n'\alpha_2} - \rho_{i'\alpha_2}) - \right. \\ & \left. - |\mathbf{r}_n + \boldsymbol{\rho}_i - \mathbf{r}_{n'} - \boldsymbol{\rho}_{i'}|^2 \delta_{\alpha_1\alpha_2} \right] - 5|\mathbf{r}_n + \boldsymbol{\rho}_i - \mathbf{r}_{n'} - \boldsymbol{\rho}_{i'}|^2 \times \\ & \times (r_{n\alpha'} + \rho_{i\alpha'} - r_{n'\alpha'} - \rho_{i'\alpha'}) [3(r_{n\alpha_1} + \rho_{i\alpha_1} - r_{n'\alpha_1} - \rho_{i'\alpha_1}) \delta_{\alpha_2\alpha} + \\ & \left. + 3(r_{n\alpha_2} + \rho_{i\alpha_2} - r_{n'\alpha_2} - \rho_{i'\alpha_2}) \delta_{\alpha_1\alpha} - 2(r_{n\alpha} + \rho_{i\alpha} - r_{n'\alpha} - \rho_{i'\alpha}) \delta_{\alpha_1\alpha_2} \right] \Big\}, \end{aligned} \quad (118)$$

де Z — валентність йонів.

У виразах (117), (118) наведено недіагональні за номером вузла (ni) елементи матриці силових постійних кристалу. У виразі (118) враховано лише лінійні відносно матриці кореляції зміщень

$$C_{\alpha_1\alpha_2} \begin{pmatrix} n & n' \\ i & i' \end{pmatrix} \text{ складові.}$$

Масовий оператор $\Sigma_{fe}^A(\mathbf{k}, \epsilon)$ у виразі (115) описує опосередковану міжатомову взаємодію притягання через валентні електрони.

Величина $\tilde{\Sigma}_{ee\ i\gamma, i'\gamma'}(\mathbf{k}, \epsilon)$ у виразі (114) дає поправку до енергії електрона в ефективному середовищі $h_{i\gamma, i'\gamma'}^{(0)}(\mathbf{k}) + \Sigma_{ef\ i\gamma, i'\gamma'}^A(\mathbf{k}, \epsilon) + \sigma_{e\ i\gamma, i'\gamma'}(\mathbf{k}, \epsilon)$, що зумовлена розсіянням електронів на динамічних флуктуаціях електронної густини (плазмонах).

У виразі (108) $P_{i0}^\lambda = \langle c_{i0}^\lambda \rangle$ — ймовірність заповнення вузла ($i0$) атомом сорту λ , $P_{jl\ i0}^{\lambda'/\lambda}$ — умовна ймовірність знайти у вузлі (jl) атом сорту λ' за умови, що у вузлі ($i0$) знаходиться атом сорту λ , а t_{in}^λ — значення матричних елементів одноцентрових операторів розсіяння для випадку, коли у вузлі (in) знаходиться атом сорту λ . Умовні ймовірності $P_{jl\ i0}^{\lambda'/\lambda}$ у формулі (108) визначаються наступними виразами: $P_{jl\ i0}^{\lambda'\lambda} = P_{i0}^\lambda P_{jl\ i0}^{\lambda'/\lambda} = \langle c_{jl}^{\lambda'} c_{i0}^\lambda \rangle$.

Проілюструємо застосування розвиненої в роботі методи розрахунку енергетичного спектру електронів і фононів кристалу титану з домішкою алюмінію.

Матричні елементи Гамільтоніяна (91) в s - p - d -моделю сильного зв'язку розраховувались з використанням хвильових функцій і потенціалів ізольованих атомів за методом Слетера–Костера [142, 143]. Ортогоналізація базису виконана за методом Льовдіна [144]. Оскільки в якості базису вибрані хвильові функції неутральних ізольованих атомів, то валентності йонів у формулах (117), (118) слід покласти рівними $Z=1$. В розрахунках нехтується внеском статичних зміщень атомів. Розрахунки проведено для температури $T = 300$ К. В розрахунках вважалось, що атоми алюмінію повністю розупорядковано заміщують атоми титану на вузлах ґратниці. В цьому випадку $P_{i0}^{\lambda'} = P_{jl\ i0}^{\lambda'/\lambda} = c$, c — концентрація атомів алюмінію.

На рисунку 9 наведено густину електронних станів неупорядкованого стопу $\text{Ti}_{0.93}\text{Al}_{0.07}$ за різних температур. Вертикальною лінією на рис. 9 показано положення рівня Фермі ε_F стопу.

На рисунках 10, 11 зображено залежність частоти коливань кри-

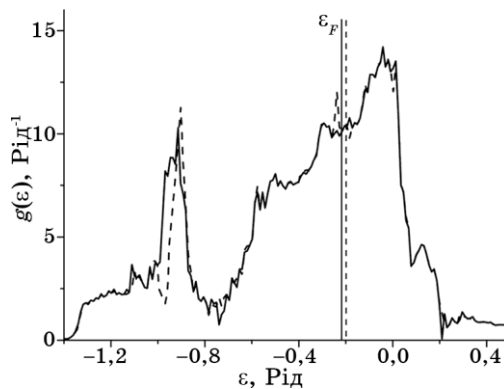


Рис. 9. Густина електронних станів неупорядкованого стопу $\text{Ti}_{0.93}\text{Al}_{0.07}$ при температурах 500 К (—) і 923 К (---).

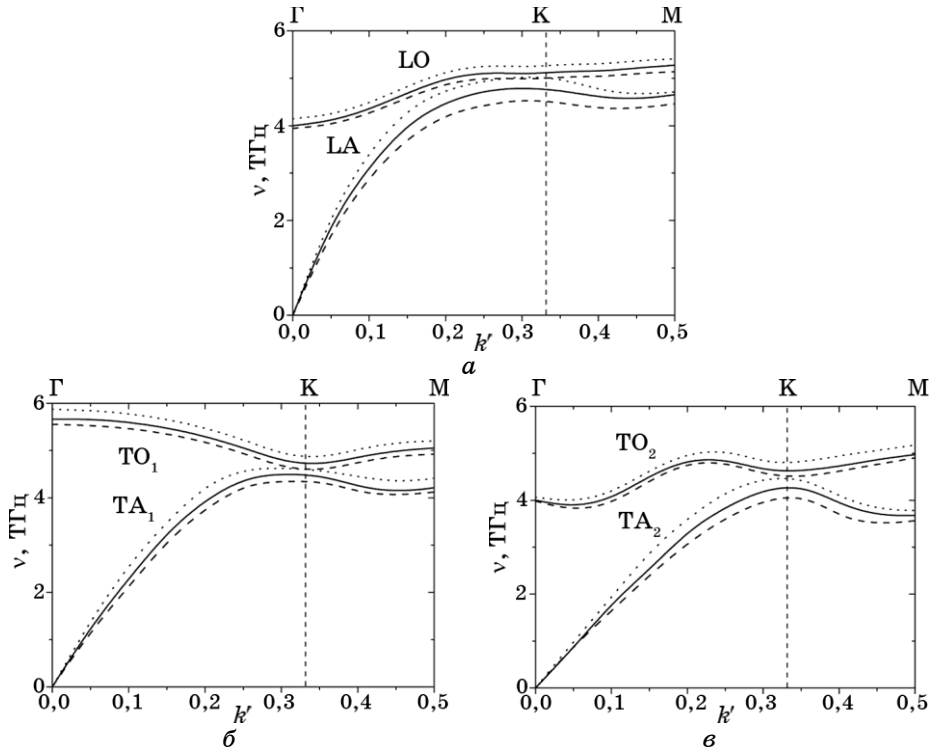


Рис. 10. Залежність частот коливань неупорядкованого ступу $\text{Ti}_{0.93}\text{Al}_{0.07}$ при температурі 923 К від хвильового вектора $k' = (a/4\pi)k_x$, напрямленого вздовж осі x , що лежить в базисній площині: *a* — повздовжніх акустичних (LA) та оптичних (LO) частот коливань; *б* — поперечних акустичних (TA_1) і оптичних (TO_1) частот коливань; *в* — поперечних акустичних (TA_2) і оптичних (TO_2) частот коливань. Пунктирною кривою зображені значення частоти, одержані в гармонічному наближенні, штриховою — з врахуванням ефектів ангармонізму, суцільною — з врахуванням ефектів ангармонізму та електрон-фононної взаємодії.

сталісної ґратниці від хвильового вектора для неупорядкованого ступу $\text{Ti}_{0.93}\text{Al}_{0.07}$, яку одержано з умови для полюсів Грінової функції підсистеми фононів ефективного середовища (115):

$$\det |\omega^2 M_A - \Phi(\mathbf{k})| = 0,$$

де $\sigma_f(\mathbf{k}, \varepsilon)$ покладено рівним $\sigma_f(\mathbf{k}, \varepsilon) = -i\delta$ при $\omega > 0$ і $\sigma_f(\mathbf{k}, \varepsilon) = +i\delta$ при $\omega < 0$, $\delta \rightarrow +0$.

Розрахунки проводилися з врахуванням двох координаційних сфер.

Як видно з рис. 10, максимальна частота (в *K*-точці Бріллюєнової

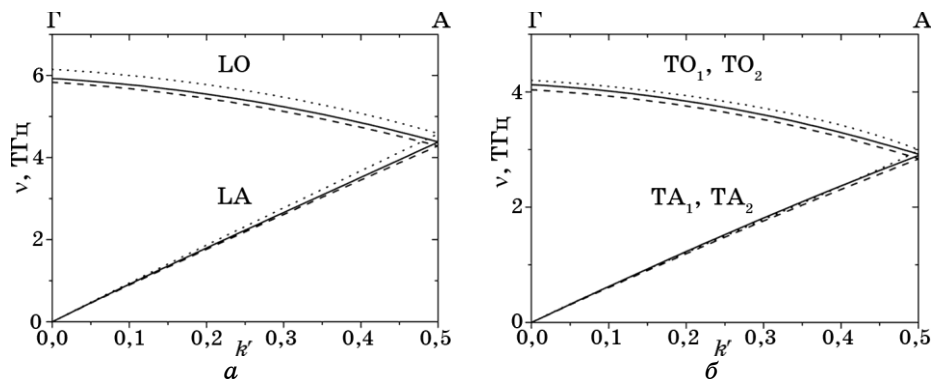


Рис. 11. Залежність частот коливань неупорядкованого ступу $\text{Ti}_{0.93}\text{Al}_{0.07}$ при температурі 923 К від хвильового вектора $k' = (c/2\pi)k_z$, напрямленого вздовж осі z , що перпендикулярна базисній площині: *a* — повздовжніх акустичних (LA) та оптичних (LO) частот коливань; *б* — поперечних акустичних (TA_1 , TA_2) і оптичних (TO_1 , TO_2) частот коливань. Пунктирною кривою зображені значення частоти, одержані в гармонічному наближенні, штриховою — з врахуванням ефектів ангармонізму, суцільною — з врахуванням ефектів ангармонізму та електрон-фоновної взаємодії.

зони) повздовжніх акустичних коливань (LA) за рахунок ефектів ангармонізму зменшується на $\cong 9,7\%$, а за рахунок електрон-фоновної взаємодії збільшується на $\cong 5,69\%$. Частота поперечних акустичних (TA_1) коливань за рахунок ефектів ангармонізму зменшується на $\cong 5,7\%$, а за рахунок електрон-фоновної взаємодії збільшується на $\cong 3,2\%$. Частота поперечних акустичних (TA_2) коливань в K -точці Бріллюєнової зони за рахунок ефектів ангармонізму зменшується на $\cong 9,31\%$, а за рахунок електрон-фоновної взаємодії збільшується на $\cong 5,4\%$. Частота повздовжніх оптичних коливань (LO) за рахунок ефектів ангармонізму зменшується на $\cong 5,03\%$, а за рахунок електрон-фоновної взаємодії збільшується на $\cong 2,35\%$. Частота поперечних оптичних (TO_1) коливань за рахунок ефектів ангармонізму зменшується на $\cong 5,28\%$, а за рахунок електрон-фоновної взаємодії збільшується на $\cong 2,56\%$. Частота поперечних оптичних (TO_2) коливань в K -точці Бріллюєнової зони за рахунок ефектів ангармонізму зменшується на $\cong 6,09\%$, а за рахунок електрон-фоновної взаємодії збільшується на $\cong 2,59\%$.

Як видно з рис. 11, зменшення частот повздовжніх коливань (LA, LO) кристалічної ґратниці для хвильового вектора, напрямленого вздовж осі z , за рахунок ефектів ангармонізму становить $\cong 6,5\%$, а збільшення за рахунок впливу електрон-фоновної взаємодії становить $\cong 2,22\%$. Зменшення частот поперечних коливань (TA, TO) кристалічної ґратниці за рахунок ефектів ангармонізму становить $\cong 4,78\%$, а збільшення за рахунок впливу електрон-фоновної взає-

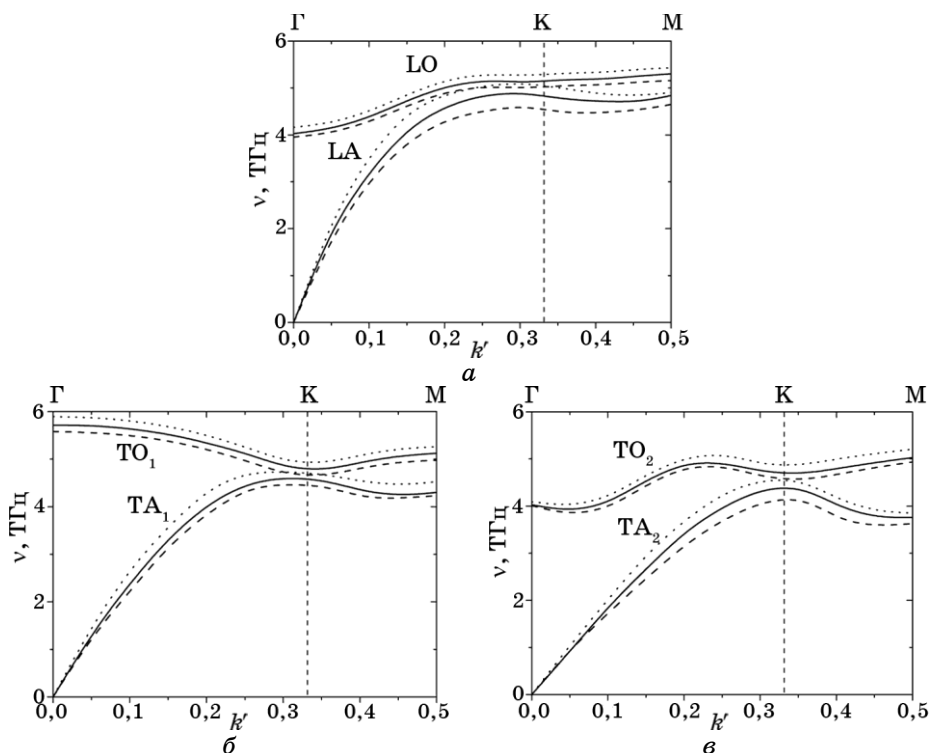


Рис. 12. Залежність частот коливань неупорядкованого ступу при температурі 923 К від хвильового вектора $k' = (a/4\pi)k_x$, напрямленого вздовж осі x , що лежить в базисній площині (див. підпис до рис. 10).

модії становить $\cong 2,23\%$.

Дослідимо залежність частот коливань кристалічної ґратниці від електронної концентрації, тобто положення рівня Фермі в енергетичному спектрі.

Збільшуємо спочатку рівень Фермі на 10% ($E_f = -0,1654$ Рід). Частоти коливань кристалічної ґратниці для цього значення рівня Фермі зображено на рис. 12, 13.

Як видно з рис. 10–13, максимальна частота коливань кристалічної ґратниці при збільшенні положення рівня Фермі на 10% збільшилася приблизно на 2,5%.

Зменшуємо рівень Фермі на 10% ($E_f = -0,204$ Рід). Частоти коливань кристалічної ґратниці для цього значення рівня Фермі зображено на рис. 14, 15.

Як видно з рис. 10–15, максимальна частота коливань кристалічної ґратниці при зменшенні положення рівня Фермі на 10% зменшилася приблизно на 3%.

При збільшенні рівня Фермі на 10% відносно зменшення частоти

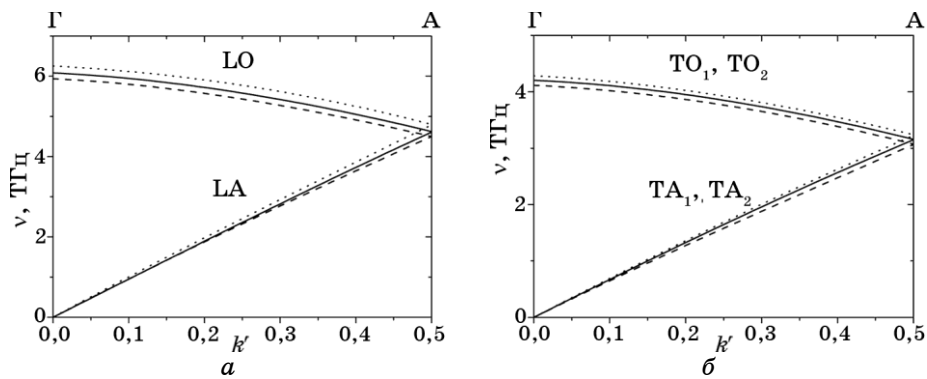


Рис. 13. Залежність частот коливань неупорядкованого стопу при температурі 923 К від хвильового вектора $k' = (c/2\pi)k_z$, напрямленого вздовж осі z , що перпендикулярна базисній площині (див. підпис до рис. 11).

коливань за рахунок ефектів ангармонізму становить $\cong 0,5\%$ (ефекти ангармонізму стають меншими), а відносне збільшення за рахунок електрон-фоновної взаємодії становить $\cong 0,2\%$ (вплив електрон-фоновної взаємодії стає більшим). При зменшенні рівня Фермі на 10% відносне збільшення частоти коливань за рахунок ефектів ангармонізму становить $\cong 0,6\%$ (ефекти ангармонізму стають більшими), а відносне зменшення за рахунок електрон-фоновної взаємодії становить $\cong 0,4\%$ (вплив електрон-фоновної взаємодії стає меншим).

6. ВИСНОВКИ

У роботі зроблено аналіз різних підходів щодо опису енергетичного спектру електронів, електропровідності неупорядкованих систем та метод опису спектру коливань кристалічної ґратниці. Зроблено огляд літературних джерел, присвячених опису впливу ефектів ангармонізму на фізичні властивості функціональних матеріалів та частотні спектри коливань кристалічної ґратниці. Описані в літературі методи розрахунку електронної структури та електропровідності стопів з довільним ступенем впорядкованості системи не враховують одночасно процеси розсіяння електронів на теплових коливаннях атомів кристалічної ґратниці, які можуть відігравати важливу роль у формуванні фізичних властивостей матеріалів.

Представлено методу самоузгодженого гармонічного наближення, яка використовується для дослідження сильноангармонічних твердих тіл, коли вже гармонічна теорія або найнижчі порядки теорії збурень не дають адекватного опису, що базується на часових Грінових функціях. Розглянуто роботи, присвячені дослідженню температурної та концентраційної залежностей спектрів коливань

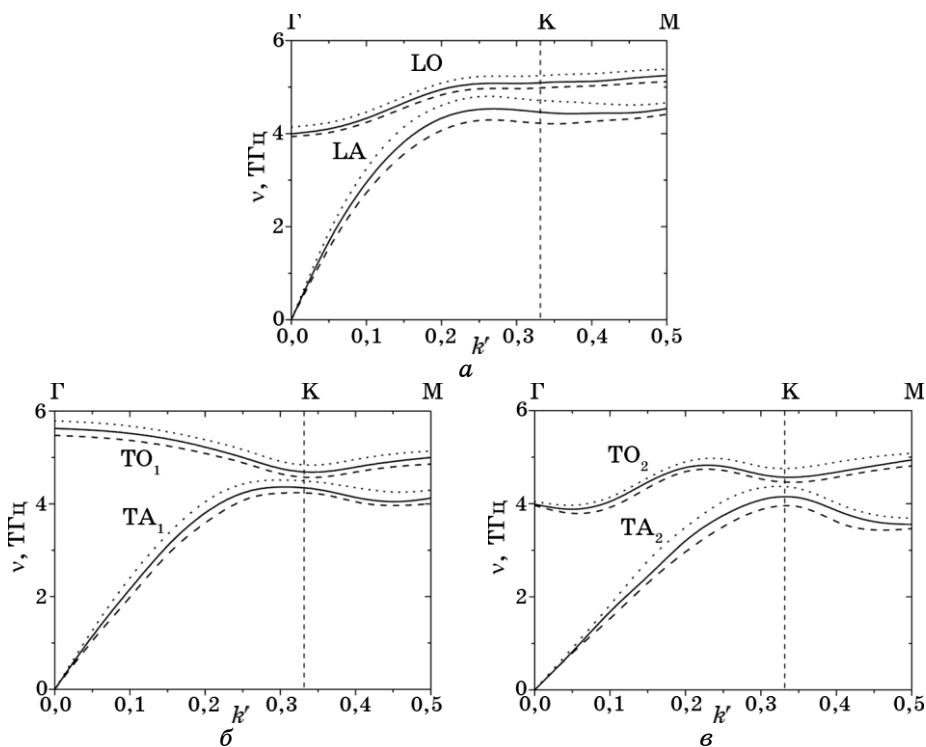


Рис. 14. Залежність частот коливань неупорядкованого стопу при температурі 923 К від хвильового вектора $k' = (a/4\pi)k_x$, напрямленого вздовж осі x , що лежить в базисній площині (див. підпис до рис. 10).

кристалічної ґратниці.

Розвинено теорію коливань кристалічної ґратниці кристалів з гексагональною щільнопакованою структурою, яка описує ефекти ангармонізму та електрон-фононної взаємодії.

Досліджено ефекти ангармонізму та внесок нецентральных сил взаємодії в коливному спектрі анізотропного кристалу. Одержано вираз для перенормованих силових постійних з явно виділеними внесками як від парних, так і нецентральных сил взаємодії між атомами кристалічної ґратниці, а також ефектів ангармонізму. Показано, що вплив ефектів ангармонізму і нецентральных сил взаємодії проявляється у зменшенні частот коливань атомів кристалічної ґратниці.

Показано, що для симетрійного напрямку хвильового вектора вздовж осі x (в базисній площині) відносне зменшення частот коливань за рахунок нецентральных сил сягає 10%, а за рахунок ефектів ангармонізму при температурі $T = 295$ К сягає 5%. Для симетрійного напрямку вздовж осі z (перпендикулярна базисній площині)

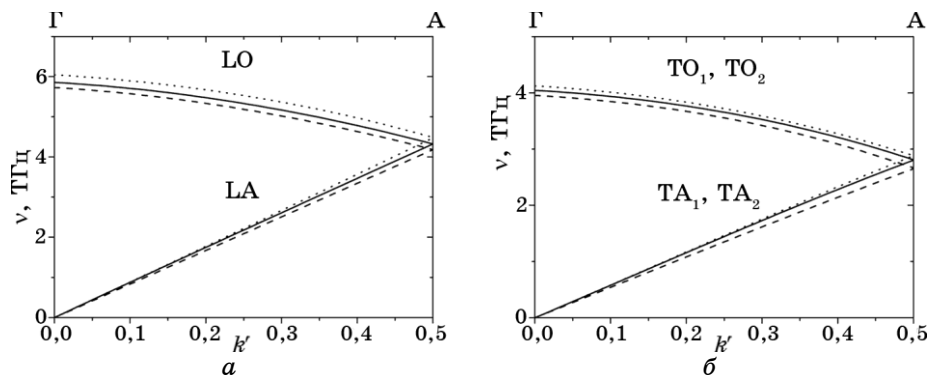


Рис. 15. Залежність частот коливань неупорядкованого стопу при температурі 923 К від хвильового вектора $k' = (c/2\pi)k_z$, напрямленого вздовж осі z , що перпендикулярна базисній площині (див. підпис до рис. 11).

відносне зменшення частот коливань за рахунок нецентральної сил сягає 8%, а за рахунок ефектів ангармонізму при температурі $T = 295$ К сягає 4%.

В області температур від 295 К до 923 К для хвильового вектора, напрямленого вздовж осі x , що лежить у базисній площині, відносне зменшення частот коливань кристалічної ґратниці стопу $\text{Ti}_{0.93}\text{Al}_{0.07}$ за рахунок ефектів ангармонізму збільшується із збільшенням температури від $\cong 5\%$ до $\cong 16\%$. Відносне збільшення частот коливань за рахунок впливу електрон-фоновної взаємодії із збільшенням температури збільшується і досягає при $T = 923$ К приблизно 5%. Для хвильового вектора напрямленого вздовж осі z , що перпендикулярна базисній площині, відносне зменшення частот коливань за рахунок ефектів ангармонізму збільшується із збільшенням температури в цій області температур від $\cong 4\%$ до $\cong 14\%$. Відносне збільшення частот коливань за рахунок впливу електрон-фоновної взаємодії в цій області температур досягає 2%.

З результатів числових розрахунків випливає, що, змінюючи рівень Фермі (шляхом внесення домішок), можна збільшити чи зменшити вплив ефектів ангармонізму на частоти коливань атомів кристалічної ґратниці.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. P. M. Sargent and M. F. Ashby, *Scr. Metall.*, **16**, No. 12: 1415 (1982).
2. О. М. Ивасишин, В. К. Пищак, *Вопросы атомной науки и техники* (Харьков: НЦФТИ: 2000), с. 67.
3. В. К. Пищак, И. В. Моисеева, П. Н. Окраинец, *Металлофиз. новейшие технол.*, **23**, № 9: 1243 (2001).
4. П. Н. Окраинец, В. К. Пищак, *Металлофизика*, **72**: 31 (1978).

5. N. M. Plakida and T. Siklos, *phys. status solidi*, **33**: 103 (1969).
6. S. Takeno, *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, No. 45: 137 (1970).
7. А. Марадудин, Э. Монтролл, Дж. Вейсс, *Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении* (Москва: Мир: 1965).
8. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела* (Москва: Наука: 1978).
9. Дж. Займан, *Электроны и фононы. Теория явлений переноса в твердых телах* (Москва: ИЛ: 1962).
10. А. А. Кацнельсон, *Введение в физику твердого тела* (Москва: Из-во МГУ: 1984).
11. В. М. Агранович, И. Й. Лалов, *Успехи физ. наук*, **146**, № 6: 267 (1985).
12. С. П. Репецкий, *Теорія твердого тіла. Невпорядковані середовища* (Київ: Наукова думка: 2008).
13. С. О. Rodriguez, R. A. Casali, E. L. Peltzer et al., *Phys. Rev. B*, **40**, No. 6: 3975 (1989).
14. K. Kunc and R. M. Martin, *Phys. Rev. B*, **24**, No. 4: 2311 (1981).
15. E. D. Murray, D. M. Fritz, J. K. Wahlstrand et al., *Phys. Rev. B*, **72**, No. 6: 060301 (2005).
16. A. Bussmann-Holder and A. R. Bishop, *Phys. Rev. B*, **51**, No. 10: 6640 (1995).
17. O. Eriksson, J. M. Wills, and D. Wallace, *Phys. Rev. B*, **46**, No. 9: 5221 (1992).
18. V. G. Vaks, S. P. Kravchuk, and A. V. Trefilov, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **10**: 2325 (1980).
19. M. Zoli, *Phys. Rev. B*, **41**, No. 11: 7497 (1990).
20. E. R. Cowley and R. C. Shukla, *Phys. Rev. B*, **58**, No. 5: 2596 (1998).
21. M. I. Katsnelson and A. V. Trefilov, *Phys. Metal. Metallogr.*, **91**, No. 2: 109 (2001).
22. S. A. Kats, V. Ya. Chekhovskii, and N. L. Koryakovski, *Rare Metals and Alloys with Single-Crystal Structure* (Moscow: Nauka: 1981) (in Russian).
23. M. I. Katsnelson, A. F. Maksyutov, and A. V. Trefilov, *Phys. Lett. A*, **295**: 50 (2002).
24. S. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B*, **54**, No. 23: 16470 (1996).
25. М. И. Кацнельсон, А. В. Трефилов, К. Ю. Хромов, *Письма в ЖЭТФ*, **69**, № 9: 649 (1999).
26. В. Ю. Трубицын, Е. Б. Долгушева, *Физ. твердого тела*, **49**, № 1: 121 (2007).
27. М. Борн, Хуань Кунь, *Динамическая теория кристаллических решеток* (Москва: Иностр. лит.: 1958).
28. G. Leibfried, *Handbuch der Physik*, **7/1**: 104 (1955).
29. N. R. Werthamer, *Am. J. Phys.*, **37**: 763 (1969).
30. R. A. Guyer and L. I. Zane, *Phys. Rev.*, **188**, No. 1: 445 (1969).
31. J. Noolandi and J. van Kranendonk, *Can. J. Phys.*, **48**: 675 (1970).
32. F. W. de Wette and B. R. A. Nijboer, *Phys. Lett.*, **18**, No. 1: 19 (1965).
33. Х. Бётгер, *Принципы динамической теории решетки* (Москва: Мир: 1986).
34. Д. Н. Зубарев, *Неравновесная статистическая термодинамика* (Москва: Наука: 1971).
35. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, *Методы квантовой теории поля в статистической физике* (Москва: Физматгитиз: 1962).
36. N. S. Gillis and T. R. Kochler, *Phys. Rev. B*, **4**, No. 11: 3971 (1971).
37. K. S. Gilroy and W. A. Phillips, *Philos. Mag. B*, **43**: 735 (1981).
38. A. S. T. Pires, *Phys. Rev. B*, **53**: 235 (1996).
39. G. M. Wysin, M. E. Gouvea, and A. S. T. Pires, *Phys. Rev. B*, **62**: 11585 (2000).

40. L. M. Castro, A. S. T. Pires, and J. A. Plascak, *J. Magn. Magn. Mater.*, **248**, No. 1: 62 (2002).
41. D. V. Spirin and Yu. A. Fridman, *Physica B*, **325**: 410 (2003).
42. В. В. Немошкालенко, В. Н. Антонов, *Методы вычислительной физики в теории твердого тела* (Київ: Наукова думка, 1985).
43. В. Кон, *Успехи физ. наук*, **172**, № 3: 336 (2002).
44. R. M. Dreizler and E. K. Gross, *Density Functional Theory: an Approach to the Quantum Many-Body Problem* (Berlin: Springer-Verlag: 1990).
45. R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (New York: Oxford Univ. Press: 1989).
46. A. B. Shick and O. N. Mryasov, *Phys. Rev. B*, **67**, No. 17: 172407 (2003).
47. В. В. Немошкालенко, Ю. Н. Кучеренко, *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронные состояния в неидеальных кристаллах* (Київ: Наукова думка: 1986).
48. Г. Эрнрейх, Л. Шварц, *Электронная структура сплавов* (Москва: Мир: 1979).
49. V. Blum and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **70**, No. 15: 155108 (2004).
50. A. Bergman, E. Holmström, A. Niklasson et al., *Phys. Rev. B*, **70**, No. 17: 174446 (2004).
51. N. M. Rosengaard and B. Johansson, *Phys. Rev. B*, **55**, No. 22: 14975 (1997).
52. E. Bruno, F. Mammanno, A. Fiorino et al., *Phys. Rev. B*, **77**, No. 15: 155108 (2008).
53. I. A. Abrikosov, A. E. Kissavos, F. Liot et al., *Phys. Rev. B*, **76**, No. 1: 014434 (2007).
54. D. A. Rowlands, A. Ernst, B. L. Györfy et al., *Phys. Rev. B*, **73**, No. 16: 165122 (2006).
55. D. A. Biava, S. Ghosh, D. D. Johnson et al., *Phys. Rev. B*, **72**, No. 11: 113105 (2005).
56. M. Lüders, A. Ernst, M. Däne et al., *Phys. Rev. B*, **71**, No. 20: 205109 (2005).
57. M. d'Avezac and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **78**, No. 6: 064102 (2008).
58. V. Blum, G. L. W. Hart, M. J. Walorski et al., *Phys. Rev. B*, **72**, No. 16: 165113 (2005).
59. M. Häfner, J. K. Viljas, D. Frustaglia et al., *Phys. Rev. B*, **77**, No. 10: 104409 (2008).
60. Y. D. Kim, Yia-Chung Chang, M. V. Klein, *Phys. Rev. B*, **48**, No. 24: 17770 (1993).
61. S. K. Bose, O. Jepsen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*, **48**, No. 7: 4265 (1993).
62. A. Diaz-Ortiz, R. Drautz, M. Fahnle et al., *Phys. Rev. B*, **73**, No. 22: 224208-1 (2006).
63. R. Drautz, A. Diaz-Ortiz, M. Fahnle et al., *Phys. Rev. Lett.*, **93**, No. 6: 067202 (2004).
64. A. V. Ruban, S. Khmelevskiy, P. Mohn et al., *Phys. Rev. B*, **76**, No. 1: 014420 (2007).
65. A. V. Ruban and H. L. Skriver, *Phys. Rev. B*, **66**, No. 2: 024201 (2002).
66. B. Ujfalussy, J. S. Faulkner, N. Y. Moghadam et al., *Phys. Rev. B*, **61**, No. 18: 12005 (2000).
67. P. James, O. Eriksson, B. Johansson et al., *Phys. Rev. B*, **59**, No. 1: 419 (1999).
68. И. К. Камиров, А. К. Муртазаев, Х. К. Алиев, *Успехи физ. наук*, **169**, № 7: 773 (1999).

69. P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, **109**, No. 5: 1492 (1958).
70. P. W. Anderson, *Comments Solid State Phys.*, **2**, No. 6: 193 (1970).
71. R. Freedman and I. A. Alertz, *Phys. Rev.*, **15**, No. 4: 2384 (1977).
72. Р. Эллиот, Дж. Крамхансл, П. Лис, *Теория и свойства случайно неупорядоченных кристаллов и связанных с ними физических систем* (Москва: Мир: 1977).
73. В. Ф. Лось, С. П. Репецкий, *Методы теории неупорядоченных систем* (Киев: Наукова думка: 1995).
74. В. Е. Егорушкин, Ю. А. Хон, *Электронная теория сплавов переходных металлов* (Новосибирск: Наука. Сиб. отд.: 1985).
75. R. J. Elliott and D. W. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, **A296**, No. 1445: 161 (1967).
76. J. Korringa, *J. Phys. Chem. Sol.*, **7**, No. 2: 252 (1958).
77. J. L. Beeby, *Phys. Rev.*, **A135**, No. 1: 130 (1964).
78. D. W. Taylor, *Phys. Rev.*, **156**, No. 3: 1017 (1967).
79. P. Soven, *Phys. Rev.*, **156**, No. 3: 809 (1967).
80. A. A. Mookerjee, *J. Phys. C*, **6**, No. 10: L205 (1973).
81. S. S. A. Razee, A. Mookerjee, and R. Prasad, *J. Phys.: Condens. Matter*, **3**, No. 19: 3301 (1991).
82. S. S. A. Razee, S. S. Rajput, R. Prasad et al., *Phys. Rev. B*, **42**, No. 15: 9391 (1990).
83. R. Mills and P. Ratanavararaksa, *Phys. Rev. B*, **18**, No. 10: 5291 (1978).
84. H. W. Diehl and P. L. Leath, *Phys. Rev. B*, **19**, No. 2: 587 (1979).
85. T. Kaplan and L. J. Gray, *Rhys. Rev. B*, **15**, No. 6: 3260 (1977).
86. L. J. Gray and T. Kaplan, *Phys. Rev. B*, **24**, No. 4: 1872 (1981).
87. V. Kumar, A. Mookerjee, and V. K. Srivastava, *J. Phys. C*, **15**, No. 9: 1939 (1982).
88. М. П. Фатеев, *Теор. матем. физика*, **90**, № 1: 128 (1992).
89. А. В. Ведяев, *Теор. матем. физика*, **31**, № 3: 392 (1977).
90. А. В. Ведяев, А. Б. Грановский, Е. И. Кондорский и др., *Физ. твердого тела*, **21**, № 4: 961 (1979).
91. А. В. Ведяев, А. Б. Грановский, Е. И. Кондорский и др., *Физ. твердого тела*, **20**, № 1: 166 (1978).
92. В. И. Токарь, И. В. Масанский, *Физ. мет. металловед.*, **64**, № 6: 1207 (1987).
93. И. В. Масанский, В. И. Токарь, *Докл. АН УССР. Сер. А*, № 1: 52 (1987).
94. V. F. Los' and S. P. Repetsky, *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**: 1707 (1994).
95. S. P. Repetsky, Ye. G. Len, and N. V. Chubinsky, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **17**: 867 (1999).
96. Н. П. Кулиш, С. П. Репецкий, Е. Г. Лень и др., *Физ. твердого тела*, **39**, № 3: 401 (1997).
97. С. П. Репецкий, Т. Д. Шатний, *Теор. и матем. физика*, **131**, № 3: 456 (2002).
98. С. П. Репецкий, Т. Д. Шатний, *Физ. мет. металловед.*, **96**, № 1: 18 (2003).
99. R. H. Lyddane and K. F. Herzfeld, *Phys. Rev.*, **54**, No. 10: 846 (1938).
100. E. W. Kellermann, *Proc. Roy. Soc.*, **A178**: 17 (1941).
101. E. V. Sayre and J. J. Beaver, *J. Chem. Phys.*, **18**, No. 5: 584 (1950).
102. C. Domb and L. Salter, *Philos. Mag.*, **43**: 1083 (1952).
103. L. Salter, *Philos. Mag.*, **45**, No. 363: 360 (1954).
104. T. H. K. Barron and C. Domb, *Proc. Roy. Soc. London*, **A227**, No. 1171: 447 (1955).
105. H. M. J. Smith, *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, **A241**, No. 829: 105 (1948).

106. Y. C. Hsieh, *J. Chem. Phys.*, **22**, No. 2: 306 (1954).
107. P. C. Fine, *Phys. Rev.*, **56**, No. 4: 355 (1939).
108. W. V. Houston, *Rev. Mod. Phys.*, **20**, No. 1: 161 (1948).
109. E. Bauer, *Phys. Rev.*, **92**, No. 1: 58 (1953).
110. A. B. Bhatia and G. K. Horton, *Phys. Rev.*, **98**, No. 6: 1715 (1955).
111. C. G. Shull and E. O. Wollan, *Solid State Phys.*, **2**: 138 (1956).
112. B. N. Brockhouse and A. T. Stewart, *Phys. Rev.*, **100**, No. 2: 756 (1955).
113. B. N. Brockhouse and A. T. Stewart, *Rev. Mod. Phys.*, **30**, No. 1: 236 (1958).
114. P. Olmer, *Acta Crystallogr.*, **1**: 57 (1948).
115. H. Curien, *Acta Crystallogr.*, **5**: 393 (1952).
116. H. Cole and B. E. Warren, *J. Appl. Phys.*, **23**, No. 3: 335 (1952).
117. R. E. Joynson, *Phys. Rev.*, **94**, No. 4: 851 (1954).
118. И. П. Ипатова, М. И. Каганов, А. В. Субашиев, *ЖЭТФ*, **84**: 1830 (1983).
119. S. Engelsberg and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **131**, No. 3: 993 (1963).
120. И. П. Ипатова, А. В. Субашиев, *ЖЭТФ*, **66**, № 2: 722 (1974).
121. W. B. Grant, H. Schultz, and S. Hufner, *phys. stat. sol. (b)*, **60**, No. 1: 331 (1973).
122. И. И. Баптизманский, И. И. Новак, А. Ф. Найденов, *Физ. твердого тела*, **21**, № 9: 2584 (1979).
123. Ю. С. Поносов, Г. А. Болотин, *Физ. твердого тела*, **27**, № 9: 2636 (1985).
124. Г. А. Болотин, Ю. И. Кузьмин, Ю. В. Князев и др., *Физ. твердого тела*, **43**, № 10: 1729 (2001).
125. К. С. Александров, И. П. Александрова, Г. М. Заславский и др., *ЖЭТФ*, **21**, № 1: 58 (1975).
126. В. Л. Гинзбург, *Успехи физ. наук*, **77**, № 4: 621 (1962).
127. Д. Н. Мирлин, И. И. Решина, *ЖЭТФ*, **47**, № 6: 315 (1988).
128. В. И. Нижанковский, М. И. Кацнельсон, Г. В. Песчанских, А. Ф. Трефилов, *ЖЭТФ*, **59**, № 10: 693 (1994).
129. L. Genzel, T. P. Martin, and C. H. Perry, *phys. stat. sol. (b)*, **62**, No. 1: 83 (1974).
130. M. Zigone, M. Vandevyver, and D. N. Talwar, *Phys. Rev. B*, **24**, No. 10: 5763 (1981).
131. Е. А. Виноградов, Б. Н. Маврин, Н. Н. Новикова, В. А. Яковлев, *Физ. твердого тела*, **48**, № 10: 1826 (2006).
132. С. П. Репецкий, В. С. Кокайло, *Металлофиз. новейшие технол.*, **31**, № 6: 749 (2009).
133. В. С. Кокайло, *Вплив ангармонізму на коливний спектр та повзучість гексагональних щільноупакованих сплавів на основі Ti* (Дис. ... канд. фіз.-мат. н.; 01.04.07) (Київ: КНУ ім. Тараса Шевченка: 2010).
134. О. М. Ивасишин, Н. С. Косенко, С. В. Шевченко, В. А. Татаренко, К. Л. Цинман, *Металлофиз. новейшие технол.*, **19**, № 1: 8 (1997); О. М. Ivasishin, M. S. Kosenko, S. V. Shevchenko, V. A. Tatarenko, and C. L. Tsinman, *Metal Phys. Adv. Technologies*, **17**, No. 1: 13 (1998).
135. C. Stassis, D. Arch, B. N. Harmon, and N. Wakabayashi, *Phys. Rev. B*, **19**, No. 1: 181 (1979).
136. M. S. Kushwaha and S. S. Kushwaha, *Il Nuovo Cimento*, **48B**, No. 2: 167 (1978).
137. J. L. Warren, *Rev. Mod. Phys.*, **40**, Iss. 1: 38 (1968).
138. У. Харрисон, *Псевдопотенциалы в теории металлов* (Москва: Мир: 1968).

- 139. J. A. Moriarty, *Phys. Rev. B*, **38**, No. 5: 3199 (1988).
- 140. E. S. Fisher and M. H. Manghnani, *J. Phys. Chem. Solids*, **32**: 657 (1971).
- 141. Y. P. Varshni and P. S. Yuen, *Phys. Rev.*, **174**, No. 3: 766 (1967).
- 142. J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.*, **94**, No. 6: 1498 (1954).
- 143. R. R. Sharma, *Phys. Rev. B*, **19**, No. 6: 2813 (1979).
- 144. P. O. Löwdin, *J. Chem. Phys.*, **18**, No. 3: 365 (1950).