

вызывает отжиг и упорядочение структуры слоев. На подложках с хорошей теплопроводностью подобный отжиг происходит, по-видимому, не может. Последнее утверждение подтверждается результатами исследований фундаментального края поглощения аморфных слоев CdP_2 [4], где показано, что в результате термообработки происходит сдвиг кривых поглощения в коротковолновую область.

Так как $n \gg k$, то диэлектрическая проницаемость $\epsilon \approx n^2(\lambda)$ [5] и имеет ту же, что и показатель преломления, зависимость от толщины слоев, рода подложки и отжига. По величине ϵ при $\lambda = 2$ мкм изменяется в пределах от 9 до 16.

Литература

- [1] Б. А. Базакуца, В. Д. Кулибаба, В. А. Могилевский. В сб.: Вопросы физики полупроводников, вып. 1, Изд. КГУ, Калининград, 1975.
- [2] А. В. Раков. Спектрофотометрия тонкопленочных полупроводниковых структур. «Сов. радио», М., 1975.
- [3] П. И. Баранский, В. П. Клочков, И. В. Потыкевич. Полупроводниковая электроника. «Наукова думка», Киев, 1975.
- [4] И. В. Завалин, В. К. Максимов, И. В. Потыкевич. В сб.: Получение и свойства тонких пленок, Киев, 23, 1976.
- [5] В. С. Вавилов. Действие излучений на полупроводники. «Физматгиз», М., 1963.

Поступило в Редакцию 14 апреля 1981 г.

УДК 539.194.01

О ДВУХ МЕТОДАХ РАСЧЕТА ДИНАМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ

Ю. Б. Малыханов

Взаимодействием атомно-молекулярных систем с полем падающей световой волны обусловлен целый ряд оптических явлений, для теоретического описания которых необходимо знание тензора динамической поляризуемости $\alpha(\omega)$ системы. В квантовомеханических расчетах динамической поляризуемости многоэлектронных систем в основном используется связанная хартри-фокковская теория возмущений (СХФ) [1-3]. Формулировка уравнений СХФ в приближении ЛКАО, впервые данная в работах [2, 3], позволила применить их не только для расчета динамической поляризуемости атомов, но и многоатомных молекул [2-4]. Неэмпирические расчеты, выполненные на основе СХФ, для поляризуемостей атомов и молекул дают значения, несколько заниженные по сравнению с экспериментальными данными. Особенно это различие велико в случае молекул (иногда оно превышает 10%) [5]. Расхождение с экспериментом объясняется тем, что в расчетах поправок в теории возмущений в рамках СХФ полностью отсутствуют корреляционные вклады. Принципиальная невозможность получения в рамках СХФ достаточно точных значений для дифференциальных характеристик многоэлектронных систем (характеристик, вычисляемых на основе теории возмущений), требует применения таких вариантов теории возмущений, которые в той или иной степени учитывают корреляционные эффекты.

Если возмущенную функцию системы представить в форме суперпозиции конфигураций, построенных из хартри-фокковских орбиталей, то можно построить теорию возмущений для многоэлектронных систем, не совпадающую с СХФ. Уравнения для неизвестных коэффициентов при конфигурациях можно получить из вариационного принципа. Впервые эта идея была выдвинута Поплом [6], предложившим искать возмущенную функцию системы в виде суперпозиции основной (ОК) и одновозбужденных (ОВК) конфигураций. Однако при построении теории возмущений с такой функцией он использовал некоторые упрощаю-

щие предположения. В случае статического возмущения в первом порядке по волновой функции последовательная вариационная теория возмущений для суперпозиции ОК и ОВК была разработана в работе [7]. Обобщение метода Ребана на случай динамического возмущения, данное Местечкиным [2], позднее неоднократно обсуждалось и применялось [4]. Во всех цитируемых работах рассматривалось лишь первое приближение теории возмущений, в силу чего создавалось неверное мнение, что данный метод является неким упрощенным вариантом СХФ [8, 9]. В работе [10] впервые получены общие уравнения (статические и динамические) вариационной теории возмущений (ВТВ), в которой возмущенная функция системы ищется в виде суперпозиции ОК и ОВК, построенных из хартри-фоковских орбиталей. Такая функция даже в случае заполненной электронной оболочки не может быть свернута в один детерминант, благодаря чему в расчетах поправок в рамках ВТВ удается частично учесть корреляционный вклад. Отсюда следует, что ВТВ является вполне самостоятельным методом, выходящим за рамки СХФ ввиду частичного учета корреляции. Преимущество ВТВ перед СХФ состоит еще и в том, что СХФ приспособлена исключительно для основного состояния, в то время как с помощью ВТВ можно вычислять поправки в теории возмущений не только для основного, но и для возбужденных состояний [10]. В первом порядке ВТВ для основного состояния естественно совпадает с методом Ребана, в силу чего оказывается несостоятельной критика последнего, содержащаяся, например, в работе [8]. В связи с этим важное значение приобретает выявление возможностей ВТВ в исследовании характеристик возмущений атомов и молекул. Полуэмпирические расчеты молекул сопряженных углеводородов, выполненные в работах [4, 10], показали, что ВТВ для поляризуемости дает более высокие значения по сравнению с СХФ и лучше последней передает частотную зависимость $\alpha(\omega)$. Однако эти расчеты не могут быть использованы в качестве критерия оценки точности ВТВ. Для подобной оценки необходимы результаты неэмпирических расчетов поляризуемости атомно-молекулярных систем.

Автором данного сообщения разработаны алгоритмы, позволяющие проводить неэмпирические расчеты $\alpha(\omega)$ атомов и молекул для любых значений частоты падающего излучения в рамках СХФ и ВТВ. Систематические расчеты $\alpha(\omega)$ будут опубликованы позднее. Здесь же мы приведем результаты расчета $\alpha(\omega)$ для атома гелия (He), достаточно наглядно демонстрирующие возможности СХФ и ВТВ. Выбор объекта исследования обусловлен тем, что для атома He с высокой точностью известны экспериментальные значения динамической поляризуемости для целого ряда частот [11]. В связи с тем что экспериментальные значения $\alpha(\omega)$ атома гелия известны для низких частот излучения ω (весьма удаленных от первой собственной частоты), поляризуемость можно искать в виде разложения $\alpha(\omega) = \sum_{k=0} \omega^{2k} \alpha(k)$. В табл. 1 приведены значения в ат. ед. моментов Коши ($\alpha(k)$) атома He, вычисленные в рамках СХФ и ВТВ в приближении ЛКАО в базисе шести слетеровских функций, дающих для невозмущенной энергии хартри-фоковский предел.

Используя данные табл. 1, вычислены значения $\alpha(\omega)$ атома He для целого ряда длин волн падающего излучения. В табл. 2 результаты этих расчетов сопоставляются с экспериментальными данными [11]. Из табл. 2 видно, что $\alpha(\omega)$,

Таблица 1
Моменты Коши ($\alpha(k)$) атома гелия, вычисленные (в ат. ед.)
в рамках методов СХФ и ВТВ

Метод	$\alpha(0)$	$\alpha(1)$	$\alpha(2)$	$\alpha(3)$	$\alpha(4)$
СХФ	1.3216	1.3743	1.7008	2.3426	3.4011
СХФ [12]	1.3222	1.3862	1.7290	2.3467	3.3398
ВТВ	1.3978	1.4385	1.7681	2.4260	3.5150

Примечание. Во второй строке таблицы приведены моменты Коши, вычисленные в работе [12] путем численного решения интегро-дифференциальных уравнений для поправок к орбиталям в методе СХФ.

Таблица 2

Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений динамической поляризуемости атома гелия для различных длин волн падающего излучения

Длина волны, Å	Эксперимент [11]	ВТВ	СХФ	СХФ [12]
20587.0	1.3868	1.3985	1.3223	1.3225
15300.0	1.3873	1.3991	1.3228	1.3228
14756.0	1.3876	1.3992	1.3229	1.3229
10142.0	1.3892	1.4007	1.3244	1.3244
9227.0	1.3899	1.4013	1.3249	1.3249
8266.8	1.3908	1.4022	1.3258	1.3258
7247.2	1.3923	1.4035	1.3270	1.3271
5462.2	1.3971	1.4078	1.3313	1.3313
4801.3	1.4004	1.4108	1.3341	1.3342
4359.0	1.4009	1.4137	1.3368	1.3369
4074.0	1.4037	1.4163	1.3393	1.3394
3907.0	1.4052	1.4177	1.3406	1.3407
3664.0	1.4082	1.4204	1.3433	1.3434
3342.0	1.4133	1.4251	1.3477	1.3479
3132.0	1.4175	1.4289	1.3515	1.3517
3022.0	1.4200	1.4314	1.3537	1.3540
2968.0	1.4215	1.4327	1.3549	1.3552
2926.0	1.4226	1.4336	1.3559	1.3562
2894.0	1.4236	1.4346	1.3567	1.3570
2753.0	1.4279	1.4385	1.3605	1.3609

вычисленная в СХФ, ниже опытных значений почти на 5%. В рамках ВТВ $\alpha(\omega)$ отличается от опытных значений менее чем на 1% во всем рассмотренном интервале частот. Принимая во внимание надежность экспериментальных значений $\alpha(\omega)$ для He, выполненные расчеты свидетельствуют о более высокой точности ВТВ по сравнению с СХФ. Если при этом учесть, что с вычислительной точки зрения уравнения ВТВ не сложнее уравнений СХФ [4, 10], то преимущества ВТВ перед СХФ в расчетах динамической поляризуемости становятся вполне очевидны.

Литература

- [1] A. Dalgaard, G. A. Victor. Proc. Roy. Soc., *A291*, 291, 1965.
- [2] М. М. Местечкин. В сб.: Строение молекул и квантовая химия, 111. «Наукова Думка», Киев, 1970.
- [3] Ю. Б. Малыханов, М. М. Местечкин. Опт. и спектр., *33*, 469, 1972.
- [4] Ю. Б. Малыханов, М. А. Кукунов. Опт. и спектр., *45*, 232, 1978; Ж. структ. химии, *20*, 390, 1979.
- [5] A. J. Sadlej. Chem. Phys. Lett., *47*, 50, 1977.
- [6] J. A. Pople. Proc. Roy. Soc., *A233*, 233, 1955.
- [7] Т. К. Ребане. Опт. и спектр., *8*, 458, 1960.
- [8] P. Lazzeretti, B. Cadioli, V. Pincelli. Int. J. Quant. Chem., *10*, 771, 1976.
- [9] T. C. Cavas, M. Karplus. J. Chem. Phys., *50*, 3649, 1969.
- [10] Ю. Б. Малыханов. Теор. и эксп. химия, *15*, 627, 1979.
- [11] C. R. Mansfield, E. R. Peck. J. Opt. Soc. Am., *59*, 199, 1969; C. Cuthbertson, M. Cuthbertson. Proc. Roy. Soc., *135*, 40, 1932.
- [12] В. Ф. Братчев, Н. В. Ходырева. Вестн. ЛГУ, № 4, 66, 1978.
- [13] P. H. S. Martin, W. H. Henneker, V. McKoy. J. Chem. Phys., *62*, 69, 1975.

Поступило в Редакцию 11 мая 1981 г.