

ЗОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛОВ ТИПА ФЛЮОРИТА. I

Н. В. Старостин и В. К. Захаров

Развит метод расчета валентных зон применительно к кристаллам типа флюорита, основанный на использовании теории пространственных групп в рамках многоэлектронного подхода.

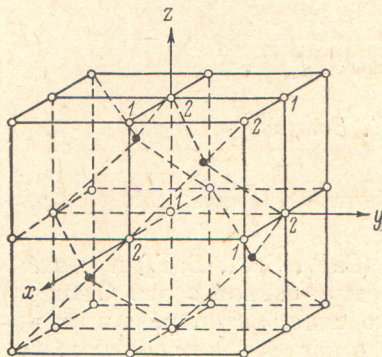
Кристаллы щелочно-земельных фторидов (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) представляют собой изоляторы с большой шириной запрещенной зоны. Спектроскопическим исследованиям кристаллов этого типа, активированных ионами редкоземельных элементов, посвящено в настоящее время большое число работ. Несравненно меньше работ посвящено исследованию спектров собственного поглощения самой кристаллической основы. Спектры электронным возбуждением, располагаются в вакуумной ультрафиолетовой области, где прямые экспериментальные исследования методом пропускания наталкиваются на значительные трудности. В этой спектральной области оптические постоянные n и k (n — показатель преломления, k — коэффициент поглощения), как правило, вычисляются на основе измеренной отражательной способности $R(\omega)$ с помощью формул Френеля или соотношений Крамерса—Кронига. К настоящему времени уже накоплен определенный экспериментальный материал [1], который необходимо осмыслить с точки зрения зонной структуры этих кристаллов. Вместе с тем структурный тип флюорита является интересным объектом с точки зрения зонной теории кристаллов, так как содержит особенности, характерные, с одной стороны, для бинарных ионных кристаллов типа NaCl (по типу связи), с другой стороны, особенности, характерные для кристаллов типа алмаза (по наличию двух эквивалентных атомов в элементарной ячейке). В ряде работ [2–5] для расчетов валентных зон ионных кристаллов типа NaCl был развит многоэлектронный подход, основанный на использовании детерминантов из одноэлектронных функций. При этом расчет энергий сводится к расчетам многоцентровых интегралов кулоновского взаимодействия электронов по атомным функциям. Имея достаточно надежные данные относительно структуры валентных зон и экспериментальные данные по спектрам зонно-зонных переходов, можно сделать определенные заключения о структуре зон проводимости [6]. В данной работе развивается метод расчета валентных зон применительно к кристаллам типа флюорита, основанный на использовании теории пространственных групп в рамках многоэлектронного подхода. В дальнейшем излагаются результаты конкретных расчетов и проводится анализ экспериментальных данных.

Базисные волновые функции

Кристаллическую решетку типа флюорита можно рассматривать как три гранецентрированные кубические решетки, при этом узлы одной заняты ионами металла (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), а двух других — ионами фтора

(F⁻). Эти решетки вдвинуты одна в другую таким образом, что возникает двенадцатикратно примитивная кубическая элементарная ячейка, изображенная на рисунке. Пространственная группа такой решетки $O_h^{\bar{h}}$. Простейшим образом группа $O_h^{\bar{h}}$ записывается в системе координат, центрированной ионом металла. В этом случае местная группа симметрии совпадает с классом O_h . В системе координат, центрированной ионом F⁻, местная группа симметрии — точечная группа симметрии тетраэдра T_d , а остальные 24 операции из класса O_h сопровождаются несобственной трансляцией на вектор, равный половине ребра основного куба.

Имеется целый ряд данных [7-11], которые свидетельствуют о высокой степени ионности кристаллов флюорита (CaF₂).¹ В частности, карта электронных плотностей CaF₂, составленная на основании рентгенографических исследований, свидетельствует, что на прямой, соединяющей катион и анион, имеется участок с нулевой плотностью [10]. Таким образом, каждый электрон в кристалле можно считать локализованным в окрестности определенного узла кристаллической решетки и характеризовать квазиатомной одноэлектронной функцией (приближение сильной связи).



● — Me ○ — F

Рассмотрим дырочные зоны p -типа в кристаллах MeF₂, описывающие состояние кристалла без одного электрона в $2p$ -оболочке иона F⁻. Положение ионов F⁻ в решетке характеризуется векторами

$R_n + q_1$ для одной гранецентрированной решетки Бравэ и векторами $R_n + q_2$ — для другой. Здесь вектор R_n задает положение ячейки с номером n относительно начала координат, а векторы q_i ($i=1, 2$) — положение двух ионов F⁻ в нулевой ячейке. Обозначим посредством $\Psi_\lambda(R_n + q_i)$ слэтеровский детерминант вида

$$\Psi_x(R_n + q_i) = A \{ \varphi_{ni}^{y+}(2) \varphi_{ni}^{x+}(3) \varphi_{ni}^{x-}(4) \varphi_{ni}^{y-}(5) \varphi_{ni}^{x-}(6) \prod_{L \neq ni} S_L \}, \quad (1)$$

когда отсутствует один электрон в состоянии с волновой функцией φ^x , локализованной в окрестности узла $R_n + q_i$ («локализованная дырка»)². Два других состояния при $\lambda=y, z$ получаются отсюда циклической перестановкой индексов x, y, z . Здесь A — антисимметризирующий оператор по перестановкам координат электронов, а посредством S_L обозначено произведение волновых функций электронов, образующих замкнутые p -оболочки на ионах F⁻ в узлах $L \neq ni$. Орбитальные волновые функции φ^λ преобразуются как компоненты вектора по неприводимому представлению Γ_4 местной группы T_d . Определенные, согласно (1), слэтеровские детерминанты Ψ_λ ($\lambda=x, y, z$) обладают теми же трансформационными свойствами. От функций (1), описывающих локализованную дырку, перейдем к функциям, описывающим дырку, коллективизированную на кубических гранецентрированных подрешетках Бравэ 1 и 2

$$\Psi_{\lambda, i}(k) = N^{-1/2} \sum_n e^{ik(R_n + q_i)} \Psi_\lambda(R_n + q_i), \quad i=1, 2. \quad (2)$$

Здесь k — волновой вектор. Устремим k к нулю и составим линейные комбинации функций (2), которые могут быть классифицированы по неприводимым представлениям группы кристаллического класса O_h

$$U_\lambda^{(\pm)}(0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_{\lambda, 1}(0) \pm \Psi_{\lambda, 2}(0) \}, \quad (3)$$

¹ Постоянная решетки флюорита в гомологическом ряду является наименьшей. Поэтому допущение о ионном характере связи для кристаллов SrF₂ и BaF₂ вполне законно.

² Поскольку спин-орбитальное взаимодействие здесь не учитывается, то в дальнейшем будем рассматривать одно из двух вырожденных по спину состояний, например $|\rightarrow\rangle$.

где знаки $\pm$ отвечают соответственно нечетному (Γ_{15}) и четному (Γ'_{25}) представлениям группы O_h^3 . Обобщим выражения (3) на случай $k \neq 0$

$$\Psi_{\gamma}^{(\pm)}(k) = \sum_{\lambda} c_{\gamma\lambda}^{(\pm)}(k) U_{\lambda}^{(\pm)}(k), \quad (4)$$

при этом знаки $\pm$ отличают нечетную и четную дырочную зоны в смысле предельного перехода $k \rightarrow 0$. Коэффициенты $c_{\gamma\lambda}^{(\pm)}(k)$ могут быть найдены методом теории групп с учетом теоретико-групповых условий совместности [13]. В результате такой процедуры матрица кристаллического гамильтониана $\hat{H}$ в базисе функций (4) становится квазидиагональной — отличные от нуля недиагональные матричные элементы будут связывать лишь те состояния (4), которые принадлежат одинаковым строкам повторяющихся неприводимых представлений групп волновых векторов k .

Рассмотрим три наиболее симметричных направления в зоне Бриллюэна для гранецентрированной кубической решетки Δ , Λ и Σ . Для этих направлений группы волновых векторов изоморфны соответственно точечным группам C_{4v} , C_{3v} и C_{2v} , при этом теоретико-групповые условия совместности с точкой Γ (центр зоны) такие же, что и для простой кубической решетки. Коэффициенты $c_{\gamma\lambda}^{(\pm)}(k)$ для соответствующих представлений могут быть найдены путем перехода от системы координат X, Y, Z к системам X', Y', Z' , оси Z' которых направлены вдоль осей симметрии наибольшего порядка C_4, C_3, C_2 . Они приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Γ	$\Delta; k = \frac{\mu\pi}{a} l_z,$ $0 \leq \mu \leq 1$	$\Lambda; k = \frac{\mu\pi}{2a} (l_x + l_y + l_z)$	$\Sigma; k = \frac{3\mu\pi}{4a} (l_x + l_y)$
Γ'_{25}	$\Delta'_2: U_z^{(+)}(k)$	$\Delta_1: \frac{1}{\sqrt{3}} [U_x^{(+)}(k) + U_y^{(+)}(k) + U_z^{(+)}(k)]$	$\Sigma_1: U_z^{(+)}(k)$
	$\Delta_5: U_x^{(+)}(k), U_y^{(+)}(k)$	$\Delta_3: \frac{1}{\sqrt{2}} [U_x^{(+)}(k) - U_y^{(+)}(k)],$ $\frac{1}{\sqrt{6}} [2U_z^{(+)}(k) - U_x^{(+)}(k) - U_y^{(+)}(k)]$	$\Sigma_2: \frac{1}{\sqrt{2}} [U_x^{(+)}(k) - U_y^{(+)}(k)]$ $\Sigma_3: \frac{1}{\sqrt{2}} [U_x^{(+)}(k) + U_y^{(+)}(k)]$
	$\Delta_1: U_z^{(-)}(k)$	$\Delta_1: \frac{1}{\sqrt{3}} [U_x^{(-)}(k) + U_y^{(-)}(k) + U_z^{(-)}(k)]$	$\Sigma_1: \frac{1}{\sqrt{2}} [U_x^{(-)}(k) + U_y^{(-)}(k)]$
Γ_{15}	$\Delta_5: U_x^{(-)}(k), U_y^{(-)}(k)$	$\Delta_3: \frac{1}{\sqrt{2}} [U_x^{(-)}(k) - U_y^{(-)}(k)],$ $\frac{1}{\sqrt{6}} [2U_z^{(-)}(k) - U_x^{(-)}(k) - U_y^{(-)}(k)]$	$\Sigma_3: \frac{1}{\sqrt{2}} [U_x^{(-)}(k) - U_y^{(-)}(k)]$ $\Sigma_4: U_z^{(-)}(k)$

Вычисление матричных элементов

Вычислим матричные элементы гамильтониана $\hat{H}$ по состояниям (4) с коэффициентами, приведенными в табл. 1. С помощью элемента симметрии из пространственной группы O_h^5 , транспонирующего две подрешетки Бравэ ионов F^- 1 и 2, можно показать

$$\left. \begin{aligned} \int \Psi_{\lambda, 1}^*(k) \hat{H} \Psi_{\lambda', 1}(k) d\tau &= \left(\int \Psi_{\lambda, 2}^*(k) \hat{H} \Psi_{\lambda', 2}(k) d\tau \right)^*, \\ \int \Psi_{\lambda, 1}^*(k) \hat{H} \Psi_{\lambda', 2}(k) d\tau &= \left(\int \Psi_{\lambda, 2}^*(k) \hat{H} \Psi_{\lambda', 1}(k) d\tau \right)^*. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

³ Неприводимые представления группы O_h и ее подгрупп мы обозначаем согласно [12]. Следует также иметь в виду, что при расширении точечной группы T_d до группы O_h имеет место соответствие представлений $2\Gamma_4 \rightarrow \Gamma'_{25} + \Gamma_{15}$.

Используя, кроме того, трансформационные свойства функций (2) под действием элементов из групп волновых векторов, приходим к выражениям для диагональных матричных элементов

$$E_{\Delta_5}^{(\pm)}(\mathbf{k}) = {}^1E + \operatorname{Re} \{E_{xx}^{11}(\mathbf{k}) \pm E_{xx}^{12}(\mathbf{k})\}, \quad (6)$$

$$E_{\Delta_2}^{(+)}(\mathbf{k}), E_{\Delta_1}^{(-)}(\mathbf{k}) = {}^1E + \operatorname{Re} \{E_{xx}^{11}(\mathbf{k}) \pm E_{xx}^{12}(\mathbf{k})\}, \quad (7)$$

$$E_{\Delta_1}^{(\pm)}(\mathbf{k}) = {}^1E + \operatorname{Re} \{E_{xx}^{11}(\mathbf{k}) + 2E_{xy}^{11}(\mathbf{k}) \pm [E_{xx}^{12}(\mathbf{k}) + 2E_{xy}^{12}(\mathbf{k})]\}, \quad (8)$$

$$E_{\Delta_3}^{(\pm)}(\mathbf{k}) = {}^1E + \operatorname{Re} \{E_{xx}^{11}(\mathbf{k}) - E_{xy}^{11}(\mathbf{k}) \pm [E_{xx}^{12}(\mathbf{k}) - E_{xy}^{12}(\mathbf{k})]\}, \quad (9)$$

$$E_{\Sigma_1}^{(+)}(\mathbf{k}), E_{\Sigma_4}^{(-)}(\mathbf{k}) = {}^1E + \operatorname{Re} \{E_{xx}^{11}(\mathbf{k}) \pm E_{xx}^{12}(\mathbf{k})\}, \quad (10)$$

$$E_{\Sigma_3}^{(+)}(\mathbf{k}), E_{\Sigma_1}^{(-)}(\mathbf{k}) = {}^1E + \operatorname{Re} \{E_{xx}^{11}(\mathbf{k}) + E_{xy}^{11}(\mathbf{k}) \pm [E_{xx}^{12}(\mathbf{k}) + E_{xy}^{12}(\mathbf{k})]\}, \quad (11)$$

$$E_{\Sigma_2}^{(+)}(\mathbf{k}), E_{\Sigma_3}^{(-)}(\mathbf{k}) = {}^1E + \operatorname{Re} \{E_{xx}^{11}(\mathbf{k}) - E_{xy}^{11}(\mathbf{k}) \pm [E_{xx}^{12}(\mathbf{k}) - E_{xy}^{12}(\mathbf{k})]\}, \quad (12)$$

и к выражениям для недиагональных матричных элементов, связывающих одинаковые строки повторяющихся неприводимых представлений

$$H_{\Delta_5}^{(\pm\mp)}(\mathbf{k}) = \operatorname{Im} \{E_{xx}^{11}(\mathbf{k}) \mp E_{xx}^{12}(\mathbf{k})\}, \quad (13)$$

$$H_{\Delta_1}^{(\pm\mp)}(\mathbf{k}) = \operatorname{Im} \{E_{xx}^{11}(\mathbf{k}) + 2E_{xy}^{11}(\mathbf{k}) \mp [E_{xx}^{12}(\mathbf{k}) + 2E_{xy}^{12}(\mathbf{k})]\}, \quad (14)$$

$$H_{\Delta_3}^{(\pm\mp)}(\mathbf{k}) = \operatorname{Im} \{E_{xx}^{11}(\mathbf{k}) - E_{xy}^{11}(\mathbf{k}) \mp [E_{xx}^{12}(\mathbf{k}) - E_{xy}^{12}(\mathbf{k})]\}, \quad (15)$$

$$H_{\Sigma_1}^{(+ -)}(\mathbf{k}) = \sqrt{2} \operatorname{Im} \{E_{xx}^{11}(\mathbf{k}) - E_{xx}^{12}(\mathbf{k})\}; H_{\Sigma_1}^{(- +)}(\mathbf{k}) = \sqrt{2} \operatorname{Im} \{E_{xx}^{11}(\mathbf{k}) + E_{xx}^{12}(\mathbf{k})\}, \quad (16)$$

$$H_{\Sigma_3}^{(\pm\mp)}(\mathbf{k}) = 0, \quad (17)$$

где Re и Im — знаки реальной и мнимой частей. Входящие сюда величины 1E , $E_{\lambda\lambda'}^{11}(\mathbf{k})$ и $E_{\lambda\lambda'}^{12}(\mathbf{k})$ имеют следующий смысл:

$${}^1E = \int \Psi_x(0) \hat{H} \Psi_x(0) d\tau - E_0 \quad (18)$$

энергия удаления одного электрона из 2p-оболочки иона F^- в кристалле в вакуум, E_0 — энергия основного состояния;

$$E_{\lambda\lambda'}^{11,2}(\mathbf{k}) = \sum_{p,q,r} e^{i\mathbf{k}(pai+qaj+rak)} E_{\lambda\lambda'}(pqr), \quad (19)$$

где

$$E_{\lambda\lambda'}(pqr) = \int \Psi_{\lambda'}^*(0) \hat{H} \Psi_{\lambda}(pai+qaj+rak) d\tau. \quad (20)$$

Здесь $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ — единичные векторы вдоль осей X, Y, Z ; a — половина ребра основного куба решетки; p, q, r — целые числа, сумма которых $p+q+r$ четная для случая 1, 1 (когда оба узла в выражении (20) принадлежат одной подрешетке Бравэ) и нечетная для случая 1, 2 (интерференционный член, связанный с наличием двух фторных подрешеток). При суммировании по p, q и r в выражении (19) ограничимся ближайшим окружением типа (110) для случая 1, 1 [13] и типа (100) для случая 1, 2 (см. рисунок). В результате приходим к выражениям:

$$E_{xx}^{11}(\mathbf{k}) = 4E_{xx}(110) (\cos \xi \cos \eta + \cos \xi \cos \zeta) + 4E_{xx}(011) \cos \eta \cos \zeta, \quad (21)$$

$$E_{xy}^{11}(\mathbf{k}) = -4E_{xy}(110) \sin \xi \sin \eta + 4i [E_{xy}(101) \cos \xi \sin \zeta + E_{xy}(011) \cos \eta \sin \zeta], \quad (22)$$

$$E_{xx}^{12}(\mathbf{k}) = 2E_{xx}(100) \cos \xi + 2E_{xx}(001) (\cos \eta + \cos \zeta), \quad (23)$$

$$E_{xy}^{12}(\mathbf{k}) = 2i \sin \zeta E_{xy}(001), \quad (24)$$

где $\xi = ak_x$, $\eta = ak_y$, $\zeta = ak_z$. Другие выражения типа $E_{\lambda\lambda'}^{11,2}(\mathbf{k})$ могут быть получены из (21)–(24) циклической перестановкой индексов ξ, η, ζ .

Решение секулярных уравнений

Из выражений (13) при учете (21), (23) непосредственно следует $H_{\Delta_5}^{(\pm\mp)}(\mathbf{k}) = 0$. Это означает, что диагональные матричные элементы (6) непосредственно дают энергии состояний симметрии Δ_5 . То же самое

имеет место и для повторяющихся состояний симметрии Σ_3 в силу формулы (18). В ряде других случаев для нахождения энергий необходимо решать секулярные уравнения второго порядка. В качестве примера рассмотрим состояния Λ_1 . Используя выражения (8), (14) и (21) ÷ (24), находим

$$E_{1,2}(\Lambda_1) = E_{xx}^{11}(\Lambda) + 2E_{xy}^{11}(\Lambda) \pm \{[E_{xx}^{12}(\Lambda)]^2 - 4([lm E_{xy}^{11}(\Lambda)]^2 - [E_{xy}^{12}(\Lambda)]^2)\}^{1/2}. \quad (25)$$

Подстановка сюда выражений (21) ÷ (24) при $\xi = \eta = \zeta = \mu\pi/2$ ($0 \leq \mu < 1$) дает

$$\begin{aligned} E_{1,2}(\Lambda_1) = & 4(2E_{xx}(110) + E_{xx}(011)) \cos^2(\mu\pi/2) - 8E_{xy}(110) \sin^2(\mu\pi/2) \pm \\ & \pm \{4(E_{xx}(100) + 2E_{xx}(001))^2 \cos^2(\mu\pi/2) - 16E_{xy}^2(001) \sin^2(\mu\pi/2) + \\ & + 16(E_{xy}(101) + E_{xy}(011))^2 \sin^2(\mu\pi)\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (26)$$

Аналогичные выражения могут быть получены для повторяющихся состояний Λ_3 и Σ_1 . Состояния Δ_2 , Λ_1 и Σ_2 , Σ_4 встречаются по одному разу, при этом соответствующие энергии непосредственно даются выражениями (7), (10) и (12).

Двухцентровое приближение

Выражения (21)–(24) содержат в общем случае восемь независимых параметров типа (20). Их число можно уменьшить, если допустить, что гамильтониан $\hat{H}$ в формуле (20) содержит лишь координаты электронов, локализованных на двух узлах (000) и (pqr). В этом случае, переходя к системе координат, ось z' которой ориентирована вдоль линии, соединяющей эти два узла, найдем

$$E_{xx} = l^2 J_\sigma + (1 + l^2) J_\pi, \quad E_{xy} = lm J_\sigma - lm J_\pi, \quad E_{xz} = ln J_\sigma - ln J_\pi, \quad (27)$$

где l , m , n — направляющие косинусы z' относительно осей X , Y , Z . Подстановка выражений (27) в формулы (21)–(24) дает

Таблица 2

E	$0 \leq \mu \leq 1$	μ^*
$E_{\Delta_3}^{(\mp)}$	$1E + 2(J_\pi^{11} \pm J_\pi^{12} + J_\sigma^{11} \pm J_\sigma^{12}) + 2(3J_\pi^{11} \pm J_\pi^{12} + J_\sigma^{11}) \cos(\mu\pi)$	} 0; 1
$E_{\Delta_1}^{(-)}, E_{\Delta_2}^{(+)}$	$1E + 4(J_\pi^{11} \pm J_\pi^{12}) + 2(2J_\pi^{11} + 2J_\sigma^{11} \pm J_\sigma^{12}) \cos(\mu\pi)$	
$E_{\Lambda_1}^{(\mp)}$	$1E + 4(J_\sigma^{11} + 2J_\pi^{11}) \cos^2\left(\frac{\mu\pi}{2}\right) + 4(J_\pi^{11} - J_\sigma^{11}) \sin^2\left(\frac{\mu\pi}{2}\right) \pm$ $\pm 2(2J_\pi^{12} + J_\sigma^{12}) \cos\left(\frac{\mu\pi}{2}\right)$	} 0
$E_{\Delta_3}^{(\mp)}$	$1E + 4(J_\sigma^{11} + 2J_\pi^{11}) \cos^2\left(\frac{\mu\pi}{2}\right) - 2(J_\pi^{11} - J_\sigma^{11}) \sin^2\left(\frac{\mu\pi}{2}\right) \pm$ $\pm 2(2J_\pi^{12} + J_\sigma^{12}) \cos\left(\frac{\mu\pi}{2}\right)$	
$E_{\Sigma_1}^{(-)}, E_{\Sigma_2}^{(+)}$	$1E \pm 2J_\sigma^{12} + 4J_\pi^{11} \cos^2\left(\frac{3\pi\mu}{4}\right) + 4(J_\pi^{11} \pm J_\pi^{12} + J_\sigma^{11}) \cos\left(\frac{3\pi\mu}{4}\right)$	} 0
$E_{\Sigma_1}^{(-)}, E_{\Sigma_3}^{(+)}$	$1E + 2(J_\pi^{11} \pm J_\pi^{12}) + 2J_\sigma^{11} \cos\left(\frac{3\pi\mu}{2}\right) +$ $+ 2(3J_\pi^{11} \pm J_\pi^{12} + J_\sigma^{11} \pm J_\sigma^{12}) \cos\left(\frac{3\pi\mu}{4}\right)$	
$E_{\Sigma_3}^{(-)}, E_{\Sigma_2}^{(+)}$	$1E + 2(J_\sigma^{11} \pm J_\pi^{12}) + 2J_\pi^{11} \cos\left(\frac{3\pi\mu}{2}\right) +$ $+ 2(3J_\pi^{11} \pm J_\pi^{12} + J_\sigma^{11} \pm J_\sigma^{12}) \cos\left(\frac{3\pi\mu}{4}\right)$	

$$E_{xx}^{11}(\mathbf{k}) = 2J_{\sigma}^{11}(\cos \xi \cos \eta + \cos \xi \cos \zeta) + 2J_{\pi}^{11}(\cos \xi \cos \eta + \cos \xi \cos \zeta + 2 \cos \eta \cos \zeta), \quad (28)$$

$$E_{xy}^{11}(\mathbf{k}) = -2 [J_{\sigma}^{11} - J_{\pi}^{11}] \sin \xi \sin \eta, \quad (29)$$

$$E_{xx}^{12}(\mathbf{k}) = 2J_{\sigma}^{12} \cos \xi + 2J_{\pi}^{12}(\cos \eta + \cos \zeta), \quad (30)$$

$$E_{xy}^{12}(\mathbf{k}) = 0. \quad (31)$$

В двухцентровом приближении имеется, таким образом, всего четыре независимых параметра J_{σ}^{11} , J_{σ}^{12} , J_{π}^{11} , J_{π}^{12} . Отметим, что выражения (29)–(31) вещественны. Поэтому все недиагональные матричные элементы (13)–(17) обращаются в ноль. Выражения для энергий в этом случае даются диагональными матричными элементами (6)–(12) при подстановке в них соотношений (28)–(31). Они приведены в табл. 2. Там же приведены координаты точек нулевого наклона. Отметим, что граница зоны Бриллюэна в направлении Λ ($\mu=1$) не является точкой нулевого наклона. Это противоречие является следствием уменьшения числа энергетических параметров в двухцентровом приближении. Действительно, точные выражения (26) (и аналогичные для Λ_3) обнаруживают нулевой наклон при $\mu=1$.

Литература

- [1] Н. В. Старостин. ФТТ, 11, 6, 1624, 1969.
- [2] С. И. Пекар. ЖЭТФ, 18, 525, 1948.
- [3] Т. И. Кучер. ЖЭТФ, 34, 394, 1958.
- [4] Т. И. Кучер, К. Б. Толпыго. ФТТ, 2, 2001, 1960.
- [5] L. P. Howland. Phys. Rev., 109, 1927, 1958.
- [6] Дж. Филиппс. Оптические спектры твердых тел в области собственного поглощения. Изд. «Мир», 1958.
- [7] J. Sherman. Chem. Rev., 11, 93, 1932.
- [8] A. D. Francklin. J. Phys. Chem. Sol., 26, 933, 1965.
- [9] R. W. Ure. J. Chem. Phys., 26, 1363, 1957.
- [10] H. Witte, E. Wölfel. Rev. Mod. Phys., 30, 51, 1958.
- [11] J. D. Axe. Phys. Rev., 139, 1215, 1965.
- [12] L. Bouckoret, R. Smoluchowski, E. Wigner. Phys. Rev., 50, 58, 1936.
- [13] J. Slater, G. F. Koster. Phys. Rev., 94, 1498, 1954.

Поступило в Редакцию 18 марта 1971 г.