

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 530.145

МЕТОД СИММЕТРИЗИРОВАННЫХ ФУНКЦИЙ; ЕГО  
 ПРИМЕНЕНИЕ К МОЛЕКУЛЯРНЫМ И  
 КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ СИСТЕМАМ

IV. ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН  
 РЕГУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

О. К. ДАВТЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт  
 комплексного электрооборудования (Ереван)

Поступило 24 III 1969

Даются основные положения применения метода симметризованных функций для определения энергетических зон регулярных систем. Получены уравнения, определяющие уровни энергии и полную энергию одномерного кристалла. Полученные результаты согласуются с таковыми, полученными посредством существующей теории зон. Библ. ссылок. 18.

Как известно, квантово-механическая трактовка твердых тел привела к зонной теории, разработанной и развитой Блохом, Стретом, Бриллюэном, Кронигом и Понни, Крамерсом, Таммом [1—6] и другими.

Метод Блоха основан на одноэлектронном приближении; каждый электрон движется в потенциальном поле всех атомов кристаллической системы. Одноэлектронная волновая функция Блоха, описывающая кристаллическую систему, имеет вид:

$$\psi_k = C_k(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{k} \vec{r}},$$

где  $\vec{k}$  — волновой вектор,  $\vec{r}$  — радиус-вектор. Характерная особенность этой функции состоит в том, что  $C_k(\vec{r})$  имеет периодичность решетки; таким образом, амплитуда волновой функции не локализована и имеет одинаковое значение в эквивалентных положениях кристалла. Такое свойство волновой функции и приводит к распаду энергетических уровней систем на зоны.

Плодотворность этой теории хорошо известна, однако в ней имеется целый ряд недостатков, в результате которых подход к некоторым системам, например, к переходным металлам, их окислам, валентным кристаллам и т. д., практически связан с большими (и в некоторых случаях непреодолимыми) трудностями. К числу недостатков следует отнести полное пренебрежение явлением гибридизации орбиталей, которое было показано Полингом [7] и Слейтером [8], и возможностью частичной локализации электронов. Кроме того, метод связан с большими математическими трудностями. Фактически зонная теория без дополнительных моделей не дает возможности вычислить энергию кристаллических тел. Как известно, для этой цели применяется

модель ячеек, данная Вигнером и Зейтцем [9], Шоком [10], Гервигом и Хяллом [11] и другими. Практически стало возможным вычислить энергию кристалла по методу ячеек после того, как последними авторами был предложен другой вид функции Блоха, представляющий собой конечную линейную комбинацию волновых функций свободных электронов.

В настоящей и дальнейших работах дается развитие метода симметризованных функций [12, 13, 14] и применение его к кристаллическим системам. Этот метод не противопоставляется и ни в коем случае не противоречит существующей теории зон. Он фактически является другим аспектом и вместе с тем благодаря своей простоте может быть полезным для решения многих задач. Кроме того, с учетом теории гибридизации Полинга метод позволит объяснить некоторые важные свойства переходных металлов, в частности их адсорбционные и каталитические свойства. Эти задачи являются главной целью наших дальнейших работ.

*1. Основные положения метода.* В предыдущих сообщениях этой серии [12, 13, 14] было показано, что если молекулярная или кристаллическая система состоит из  $\alpha$ -подсистем, содержащих по  $N_\alpha$  эквивалентных атомных орбиталей, то она может быть описана системой одноэлектронных симметризованных функций (СФ):

$$\Phi_{\alpha s} = \frac{1}{\sqrt{N_\alpha}} \sum_{l=0}^{N_\alpha-1} e^{\frac{2\pi i}{N_\alpha} sl} \psi_{\alpha l}; \quad (1)$$

$$\alpha = 1, \dots, n; \quad s = 0, 1, \dots, (N_\alpha - 1),$$

где  $\psi_{\alpha l}$  — ортонормированные атомные орбитали (АО);  $N_\alpha$  — число АО в  $\alpha$ -подсистеме эквивалентных орбиталей (ЭО). Если принять, что взаимноортогональны только несоседние атомы (что для регулярных систем практически справедливо), то для такого большого числа атомов, когда можно считать  $N_\alpha \approx N_\alpha - 1$ ,

$$\Phi_{\alpha s} = \frac{1}{\sqrt{N_\alpha (1 + 2\delta_{\alpha s})}} \sum_{l=0}^{N_\alpha} e^{\frac{2\pi i}{N_\alpha} sl} \psi_{\alpha l}; \quad (2)$$

$$\alpha = 1, \dots, n; \quad s = 0, 1, \dots, N_\alpha$$

где, как показано в [14],

$$\delta_{\alpha s} = \cos \frac{2\pi s}{N_\alpha} \delta'_\alpha \equiv \cos \frac{2\pi s}{N_\alpha} \int \psi_{\alpha l}^* \psi_{\alpha(l \pm 1)} d\tau. \quad (3)$$

В работе [14] было показано, что выражения (1) и (2) удобно применять к одномерным регулярным системам. Для многомерных систем они принимают другой вид.

В том случае, когда все АО эквивалентны, СФ являются собственными функциями энергии электрона — молекулярными орбиталями (МО); в случае же, когда числа АО в подсистемах ЭО равны, т. е.

$N_1 = N_2 = \dots = N_n$ , что вообще характерно для регулярных систем. то такая система может быть описана системой МО:

$$\varphi_s = \sum_{\alpha=1}^n C_{\alpha s} \Phi_{\alpha s}, \quad s = 0, 1, \dots, N_n. \quad (4)$$

Число членов этих линейных комбинаций равно числу подсистем ЭО. Системы вековых уровней, соответствующих МО (4), должны быть представлены в следующей форме:

$$\begin{vmatrix} H_{s11} - S_{s11} \varepsilon_s & \dots & H_{s1n} - S_{s1n} \varepsilon_s \\ \dots & \dots & \dots \\ H_{s n1} - S_{s n1} \varepsilon_s & \dots & H_{s nn} - S_{s nn} \varepsilon_s \end{vmatrix} = 0, \quad s = 0, 1, \dots, N_n, \quad (5)$$

где

$$H_{s\alpha\alpha'} = \int H_{\alpha s}^* H \Phi_{\alpha' s} d\tau; \quad S_{s\alpha\alpha'} = \int \Phi_{\alpha s}^* \Phi_{\alpha' s} d\tau. \quad (6)$$

В приближении Хартри оператор энергии  $H$  можно определить как

$$H = H_0 + V \equiv H_0 - \sum_l^N \frac{Z' e_0^2}{r_l} + e_0 \Sigma' v_s,$$

где

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta^2 - \frac{Z' e_0^2}{r_0},$$

есть оператор энергии электронов изолированного атома;

$$v_s = \int \frac{e_0 |\Phi_s(\mu)|^2}{r_{\nu\mu}} d\tau -$$

потенциал, созданный  $\mu$ -электроном, находящимся на  $s$  энергетическом уровне;  $Z' e_0$  — эффективный заряд. Штрих у суммы означает, что один из членов, относящийся к рассматриваемому электрону ( $\nu$ ), должен быть исключен.

Если в качестве подсистем ЭО взять группы АО, относящиеся к различным энергетическим уровням изолированного атома, то нетрудно видеть, что в системе вековых уровней (5) проявляется вся зонная картина энергетических уровней.

Для определения энергетических уровней можно пользоваться методом Хьюккеля [15]. Несмотря на грубую приближенность его, он позволит найти целый ряд важных закономерностей в кристаллах. Для большей точности желательно исходить из основных положений метода МО. Как известно, согласно этому методу, потенциальное поле электрона можно получить посредством суперпозиции полей Хартри или Хартри-Фока. Точно по такому принципу определяется поле в отмеченном методе ячеек. И это не случайно. Как известно, метод МО берет начало из теории Блоха.

Характерная особенность рассматриваемого метода состоит в том, что для определения потенциальной энергии в операторе  $H$  для любого случая  $\alpha > 1$  используется СФ типа (1) или (2) (и для многомерных кристаллов используются СФ, приведенные в [14]). Причем в случае, когда  $\alpha > 1$ , на первом этапе вычислений все АО принимаются эквивалентными. Тогда грубоприближенная МО будет определяться системой СФ. Полученное значение потенциала позволяет определить матричные элементы (6). Далее, исходя из этих данных, определяются более точные значения МО типа (4). На втором этапе вычислений, исходя из новых МО, определяется более точное значение потенциальной энергии, а затем МО и т. д.—принципиально до самоогласования поля.

Более подробно эти вопросы будут обсуждаться в следующих сообщениях.

2. *Энергетические уровни одномерного кристалла.* Для простоты здесь будем рассматривать одномерную решетку с одним валентным электроном в каждом атоме. Полученные результаты могут быть обобщены для двух- и трехмерных систем. Считаем, что все атомы трансляционно и энергетически эквивалентны. Будем также считать, что соблюдается граничное условие Борна и Кармана [16].

В сообщении [14] было показано, что систему СФ (2) (для одномерной решетки) удобно представить в виде:

$$\Phi_{\alpha k} = \frac{1}{\sqrt{N_{\alpha}(1 + 2\delta_{\alpha k})}} \sum_{l=0}^{N_{\alpha}} e^{iknl} \psi_{\alpha l}, \quad (7)$$

$$\alpha = 1, \dots, n; \quad k = \frac{2\pi}{L} (0, 1, \dots, N_{\alpha}),$$

где  $L = \alpha N_{\alpha}$  — длина решетки ( $\alpha$  — постоянная решетки). Возникает вопрос, какие типы эквивалентных орбиталей могут встречаться в рассматриваемой системе, если все атомы эквивалентны. Если мы будем рассматривать также и возбужденные состояния, то каждому энергетическому уровню изолированного атома должен соответствовать целый набор эквивалентных орбиталей в кристалле. Поэтому в таком случае номера подсистем ЭО ( $\alpha = 1, 2, \dots$ ) в уравнениях (7) можно рассмотреть, как номера энергетических уровней изолированного атома (и, как мы увидим, — номера энергетических зон кристалла).

Таким образом, появление эквивалентных орбиталей может быть обусловлено не только наличием определенной симметрии молекулы и кристалла, но также возможностью образования различных энергетических состояний систем эквивалентных атомов.

Система вековых уровней, определяющая энергетические уровни кристалла с  $\alpha = 1, 2, \dots, n$  подсистемами ЭО, будет иметь вид (5), где

$$H_{\alpha\alpha} = \frac{1}{N_\alpha (1 + 2\delta_{\alpha k})} \int \sum_{l=0}^{N_\alpha} e^{-lka} \psi_{\alpha l} H \sum_{l=0}^{N_\alpha} e^{lka} \psi_{\alpha l} d\tau, \quad (8)$$

$$\alpha', \alpha = 1, 2, \dots, n; \quad k = \frac{2\pi}{L} (0, 1, \dots, N_\alpha).$$

Как видно из этой системы вековых определителей, каждому из корней  $\epsilon$ , соответствует  $N_\alpha$  энергетических уровней. Совокупность таких уровней составляет энергетическую зону. Таким образом, каждому значению  $\alpha$  отвечает одна зона. Значит, номер подсистем ЭО становится также номером соответствующей зоны.

Для определения матричных элементов (8) мы должны учесть, что взаимодействие несоседних атомов очень мало и им практически можно пренебречь. Поэтому в выражении (8) для  $H_{\alpha\alpha}$  отличными от нуля могут быть только следующие интегралы:

$$\left. \begin{aligned} H_{\alpha l, \alpha l} &= e^{-lka} \cdot e^{lka} \cdot \int \psi_{\alpha l}^* H \psi_{\alpha l} d\tau = q'_{\alpha\alpha}, \\ H_{\alpha l, \alpha(l+1)} &= e^{-lka(l+1)} \cdot e^{lka} \cdot \int \psi_{\alpha(l+1)} H \psi_{\alpha l} d\tau = e^{-lka} \cdot \beta'_{\alpha\alpha}, \\ H_{\alpha l, \alpha(l-1)} &= e^{-lka(l-1)} \cdot e^{lka} \cdot \int \psi_{\alpha(l-1)}^* H \psi_{\alpha l} d\tau = e^{lka} \cdot \beta'_{\alpha\alpha}, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

где

$$q'_{\alpha\alpha} = \int \psi_{\alpha l}^* H \psi_{\alpha l} d\tau, \quad \beta'_{\alpha\alpha} = \int \psi_{\alpha(l\pm 1)}^* H \psi_{\alpha l} d\tau \quad (10)$$

являются кулоновскими и обменными интегралами. Благодаря эквивалентности орбиталей в пределах данного значения  $\alpha$  интегралы (10) для всех значений  $l = 0, 1, \dots, N_\alpha$  должны быть одинаковыми. В выражении (8) количество интегралов трех типов (9) соответственно порядку записи должно быть  $N_\alpha$ ,  $N_\alpha - 1$  и  $N_\alpha - 1$ . Тогда, принимая, что  $N_\alpha \cong N_\alpha - 1$ , мы имеем:

$$H_{\alpha\alpha} = \frac{1}{1 + 2\delta_{\alpha k}} (H_{\alpha l, \alpha l} + H_{\alpha(l+1), \alpha l} + H_{\alpha(l-1), \alpha l}) = q_{\alpha\alpha} + (e^{-lka} + e^{lka}) \beta_{\alpha\alpha}; \quad (11)$$

или

$$H_{\alpha\alpha} = q_{\alpha\alpha} + 2\beta_{\alpha\alpha} \cdot \cos ka; \quad (12)$$

$$\alpha = 1, \dots, n; \quad k = \frac{2\pi}{L} (0, 1, \dots, N_\alpha)$$

где

$$q_{\alpha\alpha} = \frac{1}{1 + 2\delta_{\alpha k}} q'_{\alpha\alpha}; \quad \beta_{\alpha\alpha} = \frac{1}{1 + 2\delta_{\alpha k}} \beta'_{\alpha\alpha}$$

Точно таким же образом мы находим значение матричных элементов типа  $H_{k\alpha\alpha'}$ :

$$H_{k\alpha\alpha'} = q_{\alpha\alpha'} + 2\beta_{\alpha\alpha'} \cdot \cos ka, \quad (13)$$

$$\alpha, \alpha' = 1, \dots, N; \quad k = \frac{2\pi}{L} (0, 1, \dots, N),$$

где

$$q_{\alpha\alpha'} = \frac{1}{1 + 2\delta_{\alpha\alpha',k}} \cdot q'_{\alpha\alpha'} \equiv \frac{1}{1 + 2\delta_{\alpha\alpha',k}} \int \psi_{\alpha l}^* H \psi_{\alpha' l} d\tau, \quad (\alpha \neq \alpha') \quad (14)$$

представляют собой кулоновские интегралы взаимодействия орбиталей различных энергетических состояний одного и того же атома;

$$\beta_{\alpha\alpha'} = \frac{1}{1 + 2\delta_{\alpha\alpha',k}} \cdot \beta'_{\alpha\alpha'} \equiv \frac{1}{1 + 2\delta_{\alpha\alpha',k}} \int \psi_{\alpha l}^* H \psi_{\alpha' l(\pm 1)} d\tau - \quad (15)$$

являются обменными интегралами взаимодействия орбиталей соседних атомов на различных энергетических уровнях;

$$\delta_{\alpha\alpha',k} = \cos ka \cdot \delta_{\alpha\alpha'} \equiv \cos ka \cdot \int \psi_{\alpha l}^* \psi_{\alpha' l(\pm 1)} d\tau - \quad (16)$$

интегралы неортогональности.

Для определения энергетических уровней рассмотрим случай, когда зоны настолько удалены друг от друга, что взаимодействием соседних зон можно пренебречь. Тогда в (5) все матричные элементы, за исключением диагональных, будут равны нулю. В этом случае

$$H_{k\alpha\alpha} - \varepsilon_{\alpha k} = 0, \quad \alpha = 1, \dots; \quad k = \frac{2\pi}{L} (0, 1, \dots, N_{\alpha}) \quad (17)$$

и, по выражению (11), энергетические уровни будут определяться системой уравнений:

$$\varepsilon_{\alpha k} = q_{\alpha\alpha} + 2\beta_{\alpha\alpha} \cdot \cos ka, \quad k = \frac{2\pi s}{L}, \quad (s = 0, 1, \dots, N_{\alpha}), \quad (18)$$

или

$$\varepsilon_{\alpha s} = q_{\alpha\alpha} + 2\beta_{\alpha\alpha} \cdot \cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}}, \quad s = 0, 1, \dots, N_{\alpha}.$$

Таким же образом мы получим выражение энергии для небольшого числа атомов:

$$\varepsilon_{\alpha k} = q_{\alpha\alpha} + 2 \frac{N_{\alpha} - 1}{N_{\alpha}} \beta_{\alpha\alpha} \cdot \cos ka; \quad k = \frac{2\pi}{L} (0, 1, \dots, N_{\alpha} - 1) \quad (19)$$

или

$$\varepsilon_{\alpha s} = q_{\alpha\alpha} + 2 \frac{N_{\alpha} - 1}{N_{\alpha}} \beta_{\alpha\alpha} \cdot \cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}}, \quad (s = 0, 1, \dots, (N_{\alpha} - 1)) \quad (20)$$

Уравнения (18) с  $s = 0, 1, \dots, (N_\alpha - 1)$  и (20) справедливы также и для циклических молекул и молекул с неразветвленными цепями, соответственно.

Обменные интегралы  $\beta_{\alpha\alpha}$  имеют отрицательные значения, поэтому, согласно (18), нижние и верхние пределы энергии будут иметь значения соответственно при  $\cos ka = 1$  и  $\cos ka = -1$ , т. е.

$$\varepsilon_{\alpha \text{ нижн.}} = q_{\alpha\alpha} + 2\beta_{\alpha\alpha}, \quad \varepsilon_{\alpha \text{ верхн.}} = q_{\alpha\alpha} - 2\beta_{\alpha\alpha}.$$

Следовательно, ширина энергетических зон будет определяться как

$$\Delta\varepsilon_\alpha = -4\beta_{\alpha\alpha}^*, \quad (21)$$

а ширина запрещенных областей:

$$\Delta\varepsilon_{\alpha(\alpha+1)} = \varepsilon_{(\alpha+1) \text{ нижн.}} - \varepsilon_{\alpha \text{ верхн.}} = q_{(\alpha+1)(\alpha+1)} - q_{\alpha\alpha} + 2(\beta_{(\alpha+1)(\alpha+1)} + \beta_{\alpha\alpha}). \quad (22)$$

Согласно уравнениям (21) и (22), если с увеличением  $\alpha$  степень перекрывания орбиталей увеличивается, то ширина зоны должна также увеличиваться, а ширина запрещенной области должна уменьшаться. С увеличением расстояния между атомами  $\beta_{\alpha\alpha}$  резко уменьшается и в пределе, когда расстояние становится бесконечно большим  $\Delta\varepsilon_\alpha = 0$ , т. е. энергетические зоны превращаются в обычный линейный спектр изолированных атомов.

Важно также определить характер распределения энергетических уровней зон в зависимости от числа атомов  $N_\alpha$ . Согласно (20) и (21), ширина энергетических зон будет изменяться в зависимости от величины  $N_\alpha$  в пределах  $-2\beta_{\alpha\alpha}$  и  $-4\beta_{\alpha\alpha}$ . В условиях принятых нами приближений практически предел изменения наступает при сравнительно небольшом числе атомов. Так, например, для 10 атомов ширина зон будет  $3,6\beta_{\alpha\alpha}$ , а для 40 атомов  $-3,9\beta_{\alpha\alpha}$ . Таким образом, начиная примерно от 40—50 атомов, коэффициенты при  $\beta_{\alpha\alpha}$  практически не зависят от числа атомов.

По мере того, как увеличивается число атомов, появляется соответствующее количество уровней; они все распределяются в зонах шириной  $4\beta_{\alpha\alpha}$ . В пределе, когда число атомов становится бесконечным, энергетический спектр в пределах зон становится сплошным.

Итак, полученные результаты в рамках принятых нами допущений полностью соответствуют известным результатам, полученным с помощью существующей теории зон. Мало того, система уравнений (18) по форме идентична таковой, полученной Кронигом и Пенни [4], посредством решения уравнения Шредингера для одномерного кристалла с упрощенной формой потенциальных барьеров. Следует также отметить, что формулы, подобные (18, 20), раньше были получены Хюккелем, Коулсоном [17, 18] и другими для неразветвленных цепей и циклов из  $n$  атомов, исходя из других соображений.

\* При взаимодействии соседних зон  $\Delta\varepsilon_\alpha$  расширяется:

$$\Delta\varepsilon_\alpha \cong -4[\beta_{\alpha\alpha} + \beta_{\alpha(\alpha\pm 1)}].$$

3. *Полная энергия одномерного кристалла.* Уравнения (18) позволяют определить также полную энергию кристалла для основного состояния. Так как электроны стремятся занять уровни с наименьшей энергией, то по принципу Паули заняты будут только  $N/2$  уровней (по два электрона). При этом, согласно (18), верхний уровень будет иметь значение  $q_{\alpha\alpha}$  ( $\cos ka = 0$ ), а нижний —  $q_{\alpha\alpha} + 2\beta_{\alpha\alpha}$ . В приближении МО (и также метода Хартри) полная энергия будет определяться удвоенной суммой всех энергетических уровней, занятых электронами (т. е. всех уровней с положительными значениями  $\cos ka$ , от  $q_{\alpha\alpha}$  до  $q_{\alpha\alpha} + 2\beta_{\alpha\alpha}$ ). Чтобы составить указанную сумму, мы должны учесть, что в уравнениях (18) величина  $ka$  изменяется от 0 до  $2\pi$ . Следовательно, положительные значения косинуса расположены в I и IV четвертях. Эти пределы, согласно (18), соответствуют значениям  $s$ :  $0 + N/4$  (для I четверти) и  $3/4N + N$  (для IV четверти). Таким образом, суммарная энергия системы будет определяться как

$$E = 2 \sum_{s=0}^{N_{\alpha}/4} \left[ \frac{q'_{\alpha\alpha}}{1 + \delta' \cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}}} + 2\beta'_{\alpha\alpha} \frac{\cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}}}{1 + 2\delta' \cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}}} \right] +$$

$$+ 2 \sum_{s=3/4 \cdot N_{\alpha}}^{N_{\alpha}} \left[ \frac{q'_{\alpha\alpha}}{1 + \delta' \cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}}} + 2\beta'_{\alpha\alpha} \frac{\cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}}}{1 + 2\delta' \cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}}} \right]. \quad (23)$$

Для случая, когда число атомов стремится к бесконечности, расстояние между уровнями становится бесконечно малым, тогда суммы в (23) могут быть заменены интегралами:

$$E = 2q'_{\alpha\alpha} \int_0^{N_{\alpha}/4} \frac{ds}{1 + \delta' \cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}}} + 4\beta'_{\alpha\alpha} \int_0^{N_{\alpha}/4} \frac{\cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}} ds}{1 + 2\delta' \cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}}} +$$

$$+ 2q'_{\alpha\alpha} \int_{3/4 \cdot N_{\alpha}}^{N_{\alpha}} \frac{ds}{1 + \delta' \cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}}} + 4\beta'_{\alpha\alpha} \int_{3/4 \cdot N_{\alpha}}^{N_{\alpha}} \frac{\cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}} ds}{1 + \delta' \cos \frac{2\pi s}{N_{\alpha}}} =$$

$$= 4N_{\alpha}q'_{\alpha\alpha} \frac{\arctg \frac{1 - 2\delta}{\sqrt{1 + 4\delta'^2}}}{\pi \sqrt{1 + \delta'^2}} + \frac{4N_{\alpha}\beta'_{\alpha\alpha}}{\delta'} \left( \frac{1}{4} - \frac{\arctg \frac{1 - 2\delta'}{\sqrt{1 - 4\delta'^2}}}{\pi \sqrt{1 - 4\delta'^2}} \right). \quad (24)$$

В (24) интеграл  $\delta'$  в зависимости от межатомного расстояния  $r = \frac{R}{a_0}$  (в атомных единицах) можно представить уравнением:

$$\delta' = \int \psi_1^* \psi_0 d\tau = e^{-r} \left( 1 + r + \frac{1}{3} r^2 \right).$$

Для  $R = 3 \text{ \AA}$  (что соответствует щелочным металлам)  $\delta' \approx 0,1$ . Если исходить из такого значения  $\delta'$ , то уравнение (24) дает:

$$E = 0,86 N_\alpha (q'_{\alpha\alpha} + 1,63 \beta'_{\alpha\alpha}). \quad (25)$$

При пренебрежении же интегралом неортогональности:

$$E \cong N_\alpha q'_{\alpha\alpha} + 4\beta'_{\alpha\alpha} \left[ \int_0^{N/4} \cos \frac{2\pi s}{N_\alpha} ds + \int_{3/4 N_\alpha}^{N_\alpha} \cos \frac{2\pi s}{N_\alpha} ds = N_\alpha [q'_{\alpha\alpha} + 1,27\beta'_{\alpha\alpha}] \right]. \quad (26)$$

Сопоставление (25) и (26) показывает, что во многих случаях мы можем пользоваться СФ с ортогональными АО.

Итак, полная энергия системы (без учета энергии отталкивания ионных остовов) для данного числа атомов  $N_\alpha$  зависит только от  $q'_{\alpha\alpha}$  и  $\beta'_{\alpha\alpha}$ . В связи с этим возникает вопрос, может ли изменяться сумма  $q'_{\alpha\alpha} + 1,63\beta'_{\alpha\alpha}$  или ее составляющие от числа атомов. Если было бы возможно такое изменение, то это означало бы, что при соблюдении условия Борна-Кармана величина энергии на один атом части кристалла отличалась бы от таковой целого кристалла. А это невозможно. Следовательно, величины  $q'_{\alpha\alpha}$ ,  $\beta'_{\alpha\alpha}$  и их сумма не должны зависеть от числа атомов. В связи с этим имеется возможность определить полную энергию также путем обычного суммирования выражения (20) для ограниченного числа атомов. При этом следует учесть, что, согласно (20), в последней четверти угол не доходит до  $2\pi$ ; поэтому, с целью экстраполяции ограниченной суммы (20) на большое число атомов ( $N \cong N-1$ ) суммирование надо проводить по абсолютным значениям косинусов. Для оценки точности отметим, что коэффициент при  $\beta'_{\alpha\alpha}$  в (25) для 40 атомов составляет 1,61 вместо 1,63.

## ՀԱՄԱԶԱՓՎԱԾ ՅՈՒՆԿՑԻԱՆԵՐԻ ՄԵԹՈԴԸ, ՆՐԱ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ՄՈՒԵԿՈՒԱՅԻՆ ԵՎ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐՈՒՄ

### IV. ԿԱՆՈՆԱՎՈՐ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ԷՆԵՐԳԵՏԻԿ ԳՈՏԻՆԵՐԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

#### 2. Կ. ԴԱՎԹՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Կանոնավոր սիստեմների էներգետիկ գոտիների որոշման համար տրված են համաչափված ֆունկցիաների կիրառման մեթոդների հիմնական դրու-թյունները:

Ստացված են հավասարություններ, որոնք որոշում են միաչափ բյուրեղ-ների էներգիայի մակարդակները և լրիվ էներգիան: Ստացված ալգ և մյուս տեսական արդյունքները համապատասխանում են էներգետիկ գոտիների տե-սուրթյան միջոցով ստացված արդյունքներին:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. Bloch, Z. Physik, 52, 555 (1928).
2. M. Strutt, Ann. Phys., 84, 483 (1927); 85, 129 (1928).
3. L. Brillouin, J. Phys., 191, 198, 292 (1930); (VII), 1, 377 (1930).
4. R. L. Kronig, W. C. Penney, Proc. Roy. Soc., 130, 499 (1931).
5. H. A. Kramers, Physica, 2, 483 (1935).
6. I. E. Tamm, Phys. Z. Sow., 1, 733 (1932).
7. L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 53, 1367 (1931).
8. J. C. Slater, Phys. Rev., 37, 481 (1931).
9. E. Wigner, F. Seltz, Phys. Rev., 43, 804 (1933); 46, 509 (1934).
10. W. Shockley, Phys. Rev., 52, 866 (1937).
11. C. Herring, A. Hill, Phys. Rev., 57, 1080 (1940).
12. О. К. Давтян, К. Е. Клименко, Ф. Макождей, Арм. хим. ж., 23, 775 (1970).
13. О. К. Давтян, Арм. хим. ж., 23, 871 (1970).
14. О. К. Давтян, Арм. хим. ж., 23, 881 (1970).
15. E. Hückel, Z. Physik, 70, 204 (1931).
16. M. Born, Th. Karman, Phys. Z., 13, 297 (1912); 14, 15 (1913).
17. E. Hückel, Z. Physik., 76, 628 (1932).
18. C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc., A 164, 383 (1938); C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., A 192, 16 (1947).