

537.226.1

ЭФФЕКТЫ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ И НАРУШЕНИЕ СООТНОШЕНИЙ КРАМЕРСА — КРОНИГА ДЛЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

О. В. Долгов, Е. Г. Максимов

СОДЕРЖАНИЕ

1.	Введение	441
2.	Диэлектрическая проницаемость однородного вещества	444
	а) Общие свойства диэлектрической проницаемости (причинность и соотношения Крамерса — Кронига, стабильность) (444). 1) Причинность (соотношения Крамерса — Кронига) (444); 2) Стабильность системы (446). б) Эффекты локального поля в электронной квантовой плазме (447). в) Классическая плазма и электролиты (454). 1) Однокомпонентная классическая плазма (454). 2) Многокомпонентная плазма (456).	
3.	Диэлектрическая проницаемость кристаллических систем	456
	а) Матрица диэлектрической проницаемости кристалла, ее свойства и связь с макроскопическими величинами (456). 1) Определение диэлектрической проницаемости кристалла (456); 2) Макроскопическая диэлектрическая проницаемость (458); 3) Общие динамические соотношения (459). б) Электронная часть диэлектрической проницаемости (462). в) Ионный вклад в полную диэлектрическую проницаемость (469).	
4.	Заключение	474
	Цитированная литература	475

1. ВВЕДЕНИЕ

Во многих задачах физики конденсированного состояния важным является ответ на вопрос: может ли в веществе существовать статическое притяжение между одноименными зарядами, обусловленное поляризацией среды. Этот вопрос сводится к выяснению области допустимых значений статической диэлектрической проницаемости (ДП) вещества $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ при $\omega = 0$. Данная проблема интересна прежде всего в общефизическом плане, так как позволяет вывести ограничения на такую важную характеристику вещества, как ДП, из весьма общих и не зависящих от конкретных моделей соображений, таких, как принцип причинности, условия стабильности и т. п. В более конкретном плане этот вопрос важен, например, в проблеме радикального повышения критической температуры сверхпроводника T_c : из условия

$$\varepsilon(\mathbf{q}, 0) > 0$$

было выведено¹ весьма жесткое и универсальное ограничение сверху на величину T_c .

В большинстве руководств по динамике сплошных сред имеются безоговорочные утверждения о невозможности существования отрицательных значений статической ДП вещества^{2,3}. Такой вывод прямо следует прежде всего из соотношений Крамерса — Кронига для ДП, которым отрицатель-

ный знак ДП явным образом противоречит. Однако сама проблема существования соотношений Крамерса — Кронига, обсуждавшаяся во многих работах (см., например, ³⁻⁵), оказывается совсем не простой.

Уже в книге Пайнса и Нозьера ³ было подчеркнуто, что соотношение Крамерса — Кронига для самой ДП $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ нельзя вывести из принципа причинности, так как эта величина служит функцией отклика на полное поле, которым в общем случае мы не имеем возможности управлять. Последнее можно сделать лишь для внешнего поля и, соответственно, из принципа причинности могут быть выведены соотношения Крамерса — Кронига лишь для обратной ДП $\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$, которая служит функцией отклика на внешнее поле. Однако в той же книге было высказано опасение, что при нарушении соотношений Крамерса — Кронига для ДП в системе возникнет нестабильность относительно спонтанного появления волны плотности заряда.

Утверждение о том, что нарушение соотношений Крамерса — Кронига для ДП тем не менее возможно, а в ряде случаев и необходимо, было высказано в работе Мартина ⁴. Ее автором был приведен пример физической ситуации (однородный электронный газ вблизи точки кристаллизации), в которой соотношения Крамерса — Кронига нарушаются еще в устойчивой фазе вблизи значений импульса \mathbf{q}_0 , отвечающего параметру решетки возникающего кристалла. К сожалению, в этой работе вопрос о знаке ДП не исследовался вообще, а проблема устойчивости была лишь затронута.

Наиболее подробно и систематически обсуждавшаяся проблема рассматривалась Киржницем ⁵; эта работа была стимулирована исследованиями по проблеме высокотемпературной сверхпроводимости (см. также ⁶). В ней содержался анализ как необходимости выполнения соотношений Крамерса — Кронига, так и условий устойчивости системы, и было показано, что при любых не равных нулю волновых векторах $\mathbf{q} \neq 0$ ДП вещества действительно не обязана подчиняться соотношениям Крамерса — Кронига. Соответственно, величина $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$ может иметь отрицательные значения без противоречия с требованиями причинности и устойчивости системы. Однако, как было установлено в той же работе, при $\mathbf{q} \equiv 0$ должны выполняться соотношения Крамерса — Кронига и для самой ДП и для обратной ей величины. В соответствии с этим длинноволновый предел статической ДП должен быть положительной величиной. Только к этому случаю в действительности и относится общее утверждение о необходимости положительного знака ДП, содержащееся, например, в книге Ландау и Лифшица ².

Вместе с тем, в работе ⁵ вопрос о реальном существовании сред с отрицательной статической ДП фактически не затрагивался. Более того, в ней было высказано мнение, что такие системы, если они и существуют, должны относиться к разряду весьма экзотических. За последние годы ситуация в этом вопросе радикально изменилась (см. ⁷⁻⁹). Оказалось, что неравенство

$$\varepsilon(\mathbf{q}, 0) < 0$$

при $\mathbf{q} \neq 0$ выполняется для довольно широкого класса конденсированных сред (простые металлы, неидеальная плазма и др.). Эти факты, к сожалению, еще не стали общеизвестными, и до сих пор появляются работы ^{10,11}, основанные на использовании слишком жесткого неравенства $\varepsilon(\mathbf{q}, 0) > 0$ *).

*) Рассматриваемая в этих работах ДП вигнеровского кристалла, как показано в гл. 3 этого обзора, в действительности отрицательна.

В недавней работе Долгова, Киржница и Максимова¹² было указано, что возможность существования неравенства $\varepsilon(\mathbf{q}, 0) < 0$ обусловлена эффектами локального поля, т. е. отличием микроскопического эффективного поля, действующего на частицы среды, от среднего макроскопического поля, по отношению к которому определяется ДП. В этой же работе отмечено, что неравенство $\varepsilon(\mathbf{q}, 0) < 0$ выполняется лишь при достаточно больших значениях поправок на локальное поле, что возможно лишь в сильно неидеальных системах с большой поляризуемостью.

Влияние эффектов локального поля на ДП уже давно изучалось в рамках классической электродинамики¹³⁻¹⁵. Известно, в частности, что эти эффекты приводят к увеличению ДП среды по сравнению с суммой поляризуемостей составляющих систему частиц. Этот факт в простейшем случае выражается хорошо известной формулой Лорентц — Лоренца. Следует заметить, однако, что исследование эффектов локального поля в классической электродинамике в большинстве случаев проводилось без учета пространственной дисперсии (т. е. $\mathbf{q} = 0$). При этом, как уже отмечалось, невозможно появление отрицательных значений статической ДП. Усиление ДП за счет эффектов локального поля при $\mathbf{q} = 0$ может лишь привести к ее обращению в бесконечность, что отвечает так называемой «поляризационной катастрофе» и переходу системы в сегнетоэлектрическое состояние¹⁴. Учет пространственной дисперсии (т. е. $\mathbf{q} \neq 0$) является критическим для всей проблемы существования отрицательных значений статической ДП и будет подробно обсуждаться в данном обзоре.

Обычно при рассмотрении эффектов локального поля в классической электродинамике и в теории квантовой плазмы используются столь разные методы, что это не позволяет в достаточной мере выявить то обстоятельство, что во всех случаях природа этих эффектов фактически едина. Как будет показано в этом обзоре, эффекты локального поля обусловлены в основном существованием взаимной упорядоченности в расположении частиц в системе, т. е. отличием парной корреляционной функции частиц от ее значения в идеальном газе, где полностью отсутствует всякая корреляция между частицами.

То обстоятельство, что отрицательные значения статической ДП возникают именно благодаря эффектам локального поля, заставляет по-новому взглянуть и на всю проблему высокотемпературной сверхпроводимости в целом. Дело в том, что в большинстве работ по высокотемпературной сверхпроводимости фактически рассматривались системы со слабым взаимодействием в пренебрежении эффектами локального поля. Однако в таких системах, как показано в этом обзоре, вообще невозможно выполнение неравенства $\varepsilon(\mathbf{q}, 0) < 0$, необходимого для существования эффективного механизма сверхпроводимости. Как будет показано ниже, эффективные нефононные механизмы сверхпроводимости, которые соответствуют отрицательным значениям статической электронной ДП, могут существовать лишь в системах с сильным обменно-корреляционным взаимодействием.

В свою очередь сильное обменно-корреляционное взаимодействие может приводить к неустойчивости системы относительно спонтанного появления волн плотности спина или заряда (ВСП и ВЗП). Ясно, что последовательный учет эффектов локального поля является определяющим при расчете свойств таких систем и выяснении вопроса, какое же состояние системы является основным — сверхпроводящее, ВСП или ВЗП. В данном обзоре мы, однако, не будем касаться вопросов высокотемпературной сверхпроводимости. Эта проблема будет подробно рассмотрена в отдельной работе авторов.

В обзоре используются единицы $\hbar = 1$, $k_B = 1$, $c = 1$.

2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ОДНОРОДНОГО ВЕЩЕСТВА

а) Общие свойства диэлектрической проницаемости (причинность и соотношения Крамерса — Кронига, стабильность)

Начнем с определения величины $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$, понимая под ней продольную ДП однородного и изотропного вещества *). Подвергнем рассматриваемую систему воздействию со стороны внешнего источника, имеющего фурье-компоненту плотности заряда $\delta\rho_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega)$. В результате в системе возникнет индуцированный заряд $\delta\rho_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega)$, составляющий в совокупности с $\delta\rho_{\text{ext}}$ полное изменение плотности заряда $\delta\rho_{\text{tot}} = \delta\rho_{\text{ext}} + \delta\rho_{\text{ind}}$. Соответствующие значения индукции $\mathbf{D}(\mathbf{q}, \omega)$ и напряженности поля $\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega)$ определяются уравнениями Максвелла

$$\begin{aligned} i\mathbf{q}\mathbf{D}(\mathbf{q}, \omega) &= 4\pi\delta\rho_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega), \\ i\mathbf{q}\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) &= 4\pi\delta\rho_{\text{tot}}(\mathbf{q}, \omega). \end{aligned} \quad (1)$$

На языке введенных величин ДП определяется любым из равноценных соотношений

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(\mathbf{q}, \omega) &= \varepsilon(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega), \\ \delta\rho_{\text{tot}}(\mathbf{q}, \omega) &= \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) \delta\rho_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega). \end{aligned} \quad (2)$$

В дальнейшем, в зависимости от удобства, мы будем пользоваться либо переменными \mathbf{D} и \mathbf{E} , либо $\delta\rho_{\text{tot}}$ и $\delta\rho_{\text{ext}}$.

Для выяснения вопроса о допустимом знаке статической ДП вещества можно использовать два типа аргументов, основанных соответственно на соображениях причинности и стабильности системы. Эти аргументы, которые в самом деле тесно связаны друг с другом, были подробно рассмотрены в работах ^{5,12}. Не останавливаясь на подробностях анализа, имеющегося в этих работах, мы приведем в этом параграфе лишь основные результаты, которые необходимы для последовательного изложения дальнейшего материала обзора.

1) Причинность (соотношения Крамерса — Кронига). Если осуществить некоторое воздействие (B) на рассматриваемую систему и рассмотреть его результат (P), то можно ввести функцию отклика (O) соотношением

$$P = O \times B. \quad (3)$$

Принцип причинности требует, чтобы результат воздействия запаздывал во времени по отношению к самому воздействию. Это накладывает определенные и хорошо известные ограничения на аналитические свойства отклика O как функции частоты, которые выражаются соотношениями типа Крамерса — Кронига:

$$O(\mathbf{q}, \omega) = O(\mathbf{q}, \infty) + \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{dE^2 \text{Im} O(\mathbf{q}, E)}{E^2 - \omega^2 - i\delta}. \quad (4)$$

В статическом пределе

$$O(\mathbf{q}, 0) = O(\mathbf{q}, \infty) + \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{dE^2 \text{Im} O(\mathbf{q}, E)}{E^2}. \quad (4a)$$

*) В последующей главе статьи будет подробно рассмотрен случай анизотропного неоднородного вещества (кристаллических сред).

Из последнего соотношения и будут найдены ограничения на величину и знак статической ДП.

С этой целью нужно выяснить, можно ли рассматривать ДП (и обратную ей величину $\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$) как функцию отклика. Самым простым является случай, когда мы воздействуем на систему внешним зарядом ($B = \delta\rho_{\text{ext}}$) и рассматриваем как результат воздействия полное изменение заряда ($P = \delta\rho_{\text{tot}}$). Тогда согласно (2) и (3) функцией отклика будет служить обратная ДП ($O = \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$) и для нее можно написать соотношения Крамерса — Кронига. С учетом равенства $\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \infty) = 1$ уравнение (4а) дает

$$\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dE^2 \frac{\text{Im } \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, E)}{E^2}. \quad (5)$$

Для дальнейшего удобно ввести функцию линейного отклика плотность — плотность $\chi(\mathbf{q}, \omega)$, обычно называемую восприимчивостью, соотношением

$$\delta\rho_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) = V(\mathbf{q}) \chi(\mathbf{q}, \omega) \delta\rho_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega), \quad (6)$$

где $V(\mathbf{q}) = 4\pi e^2/q^2$ — фурье-компонента кулоновского потенциала. Функция $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ может быть выражена³ через динамический структурный фактор вещества $S(\mathbf{q}, \omega)$:

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \int_0^{\infty} \frac{dE^2 (1 - e^{-E/T}) S(\mathbf{q}, E)}{\omega^2 - E^2 - i\delta}. \quad (7)$$

Динамический структурный фактор $S(\mathbf{q}, \omega)$, как известно (см., например,³) выражается через корреляционную функцию полной плотности заряда $\rho(\mathbf{q}, t)$ в системе и имеет вид

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle \rho(\mathbf{q}, t) \rho(-\mathbf{q}, 0) \rangle. \quad (8)$$

Эта функция является вещественной и положительно определенной,

$$S(\mathbf{q}, \omega) \geq 0. \quad (9)$$

Учитывая соотношения (5) — (7), мы приходим к связи между функциями $\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$ и $\chi(\mathbf{q}, \omega)$:

$$\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi(\mathbf{q}, \omega). \quad (10)$$

Как легко убедиться из соотношений (5), (7), (10), функция $\text{Im } \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$, входящая в соотношение Крамерса — Кронига для обратной ДП, следующим образом связана с динамическим структурным фактором $S(\mathbf{q}, \omega)$:

$$\text{Im } \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{4\pi e^2}{q^2} (1 - e^{-\omega/T}) S(\mathbf{q}, \omega).$$

В силу неравенства (9) функция $\text{Im } \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$ является отрицательно определенной, т. е.

$$\text{Im } \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) \leq 0. \quad (9')$$

С учетом всего сказанного из (5) прямо следуют неравенства на статическую ДП интересующего нас вида: $\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, 0) \leq 1$, или, что то же самое,

$$\varepsilon(\mathbf{q}, 0) \geq 1, \quad \varepsilon(\mathbf{q}, 0) < 0. \quad (11)$$

Таким образом, условие причинности, отвечающее воздействию на систему со стороны внешнего заряда, не закрывает возможности отрицательных

значений статической ДП системы. Запрещенными оказываются лишь значения этой величины, заключенные между нулем и единицей.

Перейдем теперь ко второму случаю, когда воздействие осуществляется не внешним, а полным зарядом ($B = \delta\rho_{\text{tot}}$), а результатом воздействия служит изменение внешнего заряда ($P = \delta\rho_{\text{ext}}$). В этом случае, который оказывается много сложнее предыдущего, функцией отклика служит сама ДП ($O = \varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$). Если бы эта последняя величина действительно могла рассматриваться как функция отклика при любых импульсах \mathbf{q} , то для нее были бы справедливы соотношения Крамерса — Кронига (4) и, в частности, соотношения (4а)

$$\varepsilon(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{dE^2 \operatorname{Im} \varepsilon(\mathbf{q}, E)}{E^2}. \quad (12)$$

В силу тех же неравенств (9) отсюда следовала бы невозможность отрицательных значений статической ДП, $\varepsilon(\mathbf{q}, 0) \geq 1$. Поэтому решение вопроса о допустимости таких значений сводится к выяснению возможности рассматривать ДП при произвольных импульсах как функцию отклика. Подробный анализ, проведенный в работах ^{5, 12}, показывает, что такая возможность существует только для импульсов $\mathbf{q} = 0$ (точнее, $|\mathbf{q}| \ll 1/L$, где L — размер системы).

Соответственно, соотношение Крамерса — Кронига для самой ДП можно написать только для $\mathbf{q} \equiv 0$, и тогда соотношение (12) дает неравенство *)

$$\varepsilon(0, 0) \geq 1, \quad (13)$$

которое обычно и приводится без оговорки о его справедливости лишь в длинноволновом пределе.

Отсутствие физических аргументов в пользу необходимости существования соотношений Крамерса — Кронига для ДП, конечно, не означает, что эта функция таким соотношениям автоматически не удовлетворяет. Как мы убедимся в следующем разделе, ДП сильно сжатой кулоновской плазмы, в которой можно пренебречь эффектами локального поля, фактически подчиняется соотношениям указанного типа. Статическая ДП системы при этом удовлетворяет неравенству (13).

2) **С т а б и л ь н о с т ь с и с т е м ы.** Результаты, к которым мы пришли, могут быть подтверждены соображениями, связанными с устойчивостью системы. Сами же неравенства (11) и (13) приобретают физический смысл критерия устойчивости системы.

Поставим вопрос о том, что произойдет с системой при нарушении соотношений Крамерса — Кронига. Легко видеть, что при этом система обнаружит нестабильность относительно спонтанного появления электрического поля \mathbf{E} (если нарушено соотношение для ε^{-1}) или индукции \mathbf{D} (если нарушено соотношение для самой ДП). Это видно из того, что соотношения Крамерса — Кронига выражают свойства аналитичности соответствующих функций в комплексной плоскости частоты. Поэтому нарушение этих соотношений приведет к появлению соответственно нуля или полюса ДП при комплексном значении частоты. Как видно из равенства (2), это означает нарастание во времени напряженности поля \mathbf{E} или индукции \mathbf{D} . Из равенства (2), а также из формул (10) и (7), связывающих

*) Отметим, что при нарушении (13) в однокомпонентной заряженной системе с однородным компенсирующим фоном станет отрицательной сжимаемость системы, и тем самым система окажется нестабильной. Это служит дополнительным аргументом в пользу (13) (подробнее см. следующий раздел).

функцию $\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$ с восприимчивостью $\chi(\mathbf{q}, \omega)$, видно, что нарушение соотношений Крамера — Кронига для $\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$, и спонтанное нарастание напряженности поля \mathbf{E} фактически приводит к спонтанному появлению в системе волны плотности заряда.

Существенно заметить, что в изолированной системе (в отсутствие внешних зарядов) спонтанно возникающая индукция должна удовлетворять уравнению Максвелла $\mathbf{q} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{q}, \omega) = 0$. Отсюда и следует, что соответствующая нестабильность проявляется лишь при $\mathbf{q} = 0$. Физически такого рода нестабильность связана с переходом системы в сегнетоэлектрическое состояние. В то же время спонтанно возникающая напряженность поля \mathbf{E} удовлетворяет уравнению $\mathbf{q} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) = 4\pi\delta\rho_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega)$, и таким образом спонтанная ВЗП в системе может иметь произвольные фурье-компоненты. Сказанное дополнительно проясняет вопрос, почему условие (13) относится лишь к $\mathbf{q} = 0$, в то время как условие (11) — к произвольным \mathbf{q} .

Подробное исследование устойчивости системы относительно спонтанного возникновения поля \mathbf{E} и индукции \mathbf{D} было проведено в работах ^{5, 12} (см. также книгу ⁶), к которым мы и отсылаем читателя. Отметим, что неравенства (11) и (13) можно было бы прямо усмотреть из принципа Лешателле — Брауна, который гласит, что реакция системы на внешнее воздействие должна ослабить результат этого воздействия. В нашем случае реакция системы состоит в появлении заряда, равного

$$\delta\rho_{\text{ind}} = (\varepsilon^{-1} - 1) \delta\rho_{\text{ext}} = (1 - \varepsilon) \delta\rho_{\text{tot}}. \quad (14)$$

Из условия, что $\delta\rho_{\text{ind}}$ должно быть по знаку противоположно воздействию, т. е. $\delta\rho_{\text{ext}}$ или $\delta\rho_{\text{tot}}$, и следуют неравенства (11) и (13).

б) Э ф ф е к т ы л о к а л ь н о г о п о л я в э л е к т р о н н о й к в а н т о в о й п л а з м е

В предыдущем разделе было показано, что существование отрицательных значений статической продольной ДП не противоречит никаким общим принципам электродинамики конденсированных систем и не приводит к неустойчивости системы. Сам по себе этот факт еще, конечно, не означает, что подобная ситуация обязательно реализуется в конкретных веществах. Оказывается, однако, что существование отрицательных значений статической ДП не только возможно, но в ряде случаев и просто неизбежно. Как будет видно из дальнейшего, примеры таких систем, по существу, уже достаточно давно рассматривались в целом ряде работ.

Свой анализ мы начнем с простейшей модельной системы — квантовой однокомпонентной плазмы (электроны на однородном компенсирующем фоне при температуре $T = 0$). Еще в ранней работе Мартина ⁴ было указано, что для этой системы могут нарушаться соотношения Крамера — Кронига для ДП.

Свойства такой системы можно полностью охарактеризовать общим безразмерным параметром r_s , связанным с плотностью электронов ρ соотношением

$$\frac{1}{\rho} = \frac{\Omega}{N} = \frac{4\pi}{3} (a_B r_s)^3.$$

Параметр r_s определяет в единицах боровского радиуса электрона ($a_B = 1/me^2$) радиус сферы, объем которой равен среднему объему, приходящемуся на один электрон. По порядку величины этот параметр совпадает с отношением потенциальной энергии электронов, взаимодействующих по закону Кулона, к их средней кинетической энергии.

Вычисление ДП вырожденной сильно взаимодействующей электронной плазмы является одной из популярнейших задач в физике твердого тела, и ей посвящено большое число работ (см. обзоры ¹⁶⁻²¹). Эта задача, однако, оказывается достаточно простой лишь в случае сильно сжатой системы, т. е. при наличии малого параметра $r_s \ll 1$. В этом случае можно пренебречь эффектами обмена и корреляции в межэлектронном взаимодействии, которые малы в меру малости r_s . Соответствующее выражение для $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$ при этом имеет вид

$$\varepsilon(\mathbf{q}, 0) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \Pi_0(\mathbf{q}, 0), \quad (15)$$

где

$$\Pi_0(\mathbf{q}, 0) = -N(0) u\left(\frac{q}{2k_F}\right) \quad (16)$$

— поляризационный оператор невзаимодействующего электронного газа ²², $N(0)$ — плотность состояний электронов на поверхности Ферми, функция $u(x)$ равна

$$u(x) = 1 + \frac{1-x^2}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|. \quad (17)$$

Отсюда видно, что величина $\Pi_0(\mathbf{q}, 0)$ отрицательна при всех импульсах \mathbf{q} . Поэтому статическая ДП электронного газа без учета эффектов обмена и корреляции является сугубо положительной величиной. Более того, зависимость поляризационного оператора системы невзаимодействующих электронов $\Pi_0(\mathbf{q}, \omega)$ от частоты ω такова ²², что ДП электронного газа в этом приближении фактически удовлетворяет соотношениям Крамерса — Кронига.

Ясно, таким образом, что можно надеяться получить отрицательные значения статической ДП в электронном газе только при условии, что эффекты обмена и корреляции будут играть существенную роль, т. е. при $r_s \geq 1$. Несмотря на большое число приближенных выражений для $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$, полученных различными методами, до сих пор отсутствует адекватное описание электронной плазмы при $r_s \geq 1$. В данном разделе мы изложим подход к вычислению статической ДП, основанный на методе функционала плотности (МФП) ²³⁻²⁶. Это позволит нам выявить физическую суть эффектов обмена и корреляции и установить, как об этом уже говорилось ранее, что природа появления отрицательных значений статической ДП связана с отличием эффективного поля, действующего на электроны, от полного среднего поля в системе.

Главная идея МФП заключается в том, что вычисление полной энергии системы взаимодействующих электронов ^{23, 24}, а также статических откликов ^{25, 26} может быть сведено к расчету тех же величин для некоторой фиктивной системы невзаимодействующих частиц, находящихся во внешнем поле. В общем случае это внешнее поле является сложным, нелокальным оператором, зависящим от плотности электронов. Точное определение вида этого оператора представляет собой трудную и не решенную до сих пор проблему. Существуют, однако, достаточно хорошо разработанные приближенные методы определения этого оператора как для однородных ²³⁻²⁷, так и для неоднородных электронных систем ²⁸⁻²⁹.

Прежде всего перечислим определение статической ДП (2) в следующем виде:

$$\delta V_{\text{tot}}(\mathbf{q}, 0) = \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, 0) \delta V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, 0) = \delta V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, 0) + \frac{4\pi e^2}{q^2} \delta \rho_{\text{ind}}(\mathbf{q}, 0), \quad (18)$$

где мы ввели обозначение внешнего потенциала

$$\delta V_{\text{ext}} = \frac{4\pi e^2}{q^2} \delta \rho_{\text{ext}}.$$

Из выражения (18) мы имеем

$$\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{\delta \rho_{\text{ind}}(\mathbf{q}, 0)}{\delta V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, 0)}. \quad (19)$$

Для определения величины $\delta \rho(\mathbf{q}, 0)$ мы и воспользуемся МФП. С этой целью мы запишем функционал энергии системы во внешнем поле в виде

$$E\{\rho(\mathbf{r})\} = T\{\rho(\mathbf{r})\} + \int \delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') + E_{\text{xc}}\{\rho(\mathbf{r})\}, \quad (20)$$

где $T\{\rho(\mathbf{r})\}$ — функционал кинетической энергии, а $E_{\text{xc}}\{\rho(\mathbf{r})\}$ — функционал обменно-корреляционной энергии. Функционал (20) имеет минимум при некоторой плотности

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (21)$$

а функция $\psi_i(\mathbf{r})$ определяется одночастичным уравнением Шрёдингера

$$\left[-\frac{1}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (22)$$

где $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ — эффективный потенциал, действующий на электроны, имеет вид

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}\{\rho(\mathbf{r})\}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \\ = \delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}). \quad (23)$$

Считая δV_{ext} малой величиной, мы запишем $\rho(\mathbf{r})$ как

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \delta \rho_{\text{ind}}(\mathbf{r}). \quad (24)$$

При этом эффективный потенциал $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ тоже можно записать в виде разложения по внешнему полю (или, что то же самое, по $\delta \rho_{\text{ind}}$)

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{eff}}^0(\mathbf{r}) + \delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}), \quad (25)$$

где

$$V_{\text{eff}}^0(\mathbf{r}) = V_{\text{H}}^0(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}^0(\mathbf{r}) \quad (26)$$

есть эффективный потенциал в отсутствие внешнего поля δV_{ext} . Изменение эффективного потенциала δV_{eff} в низшем порядке по $\delta \rho_{\text{ind}}$ дается следующим выражением:

$$\delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\delta \rho_{\text{ind}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r}' V'_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta \rho_{\text{ind}}(\mathbf{r}'), \quad (27)$$

где

$$V'_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta^2 E_{\text{xc}}\{\rho(\mathbf{r})\}}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')}. \quad (28)$$

Решая уравнение (22) в линейном по $\delta \rho_{\text{ind}}(\mathbf{r})$ приближении, мы немедленно получаем, что

$$\delta \rho_{\text{ind}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \Pi_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta V_{\text{eff}}(\mathbf{r}'), \quad (29)$$

где $\Pi_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — поляризуемость системы невзаимодействующих электронов, описываемых уравнением (22) с $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{eff}}^0(\mathbf{r})$:

$$\Pi_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 2 \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \frac{d\omega}{2\pi} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, \omega). \quad (30)$$

Функция Грина $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ имеет вид

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_i \frac{\psi_i^0(\mathbf{r}) \psi_i^0(\mathbf{r}')}{\omega - \varepsilon_i^0 + i\delta}, \quad (31)$$

где $\psi_i^0(\mathbf{r})$ и ε_i^0 — собственные функции и собственные значения уравнения (22). Для случая однородного электронного газа эти формулы можно переписать в следующем виде:

$$\delta\rho_{\text{ind}}(\mathbf{q}, 0) = \Pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, 0) \delta V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, 0), \quad (32)$$

$$\delta V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, 0) = \delta V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, 0) + \frac{4\pi e^2}{q^2} \delta\rho_{\text{ind}}(\mathbf{q}, 0) + V'_{\text{xc}}(\mathbf{q}, 0) \delta\rho_{\text{ind}}(\mathbf{q}, 0). \quad (33)$$

Из уравнений (22) и (30)–(33) видно, что учет обмена и корреляции в электронном газе приводит к следующим двум эффектам. Во-первых, изменение потенциала $\delta V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, 0)$, которое ощущают электроны под действием внешнего поля, отличается от полного потенциала, обусловленного внешним потенциалом $\delta V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, 0)$ и индуцированным зарядом $\delta\rho_{\text{ind}}$

$$\delta V_{\text{tot}}(\mathbf{q}, 0) = \delta V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, 0) + \frac{4\pi e^2}{q^2} \delta\rho_{\text{ind}}(\mathbf{q}, 0),$$

по отношению к которому в соответствии с выражением (18) определяется ДП системы. Во-вторых, поляризационный оператор $\Pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, 0)$ тоже отличается от его значения $\Pi_0(\mathbf{q}, 0)$ для системы невзаимодействующих электронов. Существенно, что лишь первый из этих эффектов может привести к появлению отрицательных значений статической ДП. В самом деле, если мы пренебрежем отличием $\delta V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, 0)$ от $\delta V_{\text{tot}}(\mathbf{q}, 0)$ и запишем

$$\delta V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, 0) = \delta V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, 0) + \frac{4\pi e^2}{q^2} \delta\rho_{\text{ind}_i}(\mathbf{q}, 0), \quad (34)$$

то из (19), (32) и (34) немедленно получаем

$$\varepsilon(\mathbf{q}, 0) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \Pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, 0), \quad (35)$$

Можно показать²⁵, что величина $\Pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, 0)$, даваемая формулами (22), (30) и (31), является отрицательно-определенной, и, таким образом, ДП в этом приближении удовлетворяет неравенству $\varepsilon(\mathbf{q}, 0) > 1$.

Вычислим теперь $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$ с учетом отличия $\delta V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, 0)$ от $\delta V_{\text{tot}}(\mathbf{q}, 0)$, т. е. с учетом эффектов локального поля. Перепишем выражение (33) в виде

$$\delta V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, 0) = \delta V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, 0) + \frac{4\pi e^2}{q^2} [1 - G(\mathbf{q}, 0)] \delta\rho_{\text{ind}}(\mathbf{q}, 0), \quad (36)$$

где

$$G(\mathbf{q}, 0) = -\frac{q^2}{4\pi e^2} V'_{\text{xc}}(\mathbf{q}, 0). \quad (37)$$

Из (19), (33) и (36) следует, что

$$\varepsilon(\mathbf{q}, 0) = 1 - \frac{(4\pi e^2/q^2) \Pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, 0)}{1 + (4\pi e^2/q^2) G(\mathbf{q}, 0) \Pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, 0)}. \quad (38)$$

Восприимчивость электронного газа $\chi(\mathbf{q}, 0)$ при этом имеет вид

$$\chi(\mathbf{q}, 0) = \frac{\Pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, 0)}{1 - (4\pi e^2/q^2) [1 - G(\mathbf{q}, 0)] \Pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, 0)}. \quad (39)$$

Функция $G(\mathbf{q}, 0)$, определенная формулой (37), характеризует величину поправок на локальное поле и по этой причине обычно носит то же название. Сравнивая формулы (35) и (38), можно убедиться, что отрицательные значения $\epsilon(\mathbf{q}, 0)$ в системе взаимодействующих электронов действительно могут появиться только за счет эффектов локального поля, т. е. из-за появления отрицательных значений величины $1 + (4\pi e^2/q^2) G(\mathbf{q}, 0) \Pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, 0)$.

Для того чтобы выяснить, может ли реализоваться такая возможность для устойчивого состояния взаимодействующего электронного газа, мы должны прежде всего определить функционал обменно-корреляционной энергии $E_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\}$. Точное выражение $E_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\}$ для неоднородного электронного газа может быть записано в виде кулоновского взаимодействия электрона с окружающей его обменно-корреляционной дыркой, плотность заряда которой $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$:

$$E_{xc}\{\rho(\mathbf{r})\} = \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (40)$$

Величина $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ при этом выражается следующим образом:

$$\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho(\mathbf{r}) \int_0^1 d\lambda [g_\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda) - 1], \quad (41)$$

где $g_\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda)$ — парная корреляционная функция системы с плотностью ρ и константой связи λe^2 . Плотность заряда дырки $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ удовлетворяет правилу сумм^{29, 30}

$$\int d\mathbf{r}' \rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -1. \quad (42)$$

Это означает, что обменно-корреляционная дырка соответствует уменьшению плотности заряда вокруг электрона на единицу, что в точности равно заряду электрона.

Из формул (41) и (42) видно, что эффекты локального поля в электронной плазме, как это и утверждалось ранее, действительно определяются парной корреляционной функцией. В газовом приближении, как известно, полностью пренебрегается всякой корреляцией во взаимном расположении частиц, и считается, что $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1$. В этом случае, естественно, полностью отсутствуют и поправки на локальное поле. Именно так обстоит дело в случае слабонеидеальной электронной плазмы ($r_s \ll 1$). С ростом параметра неидеальности r_s парная корреляционная функция $g_\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda)$ все более отличается от единицы, и эффекты локального поля приобретают все большее значение. При этом из-за кулоновского взаимодействия наиболее существенное значение имеет вид $g_\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda)$ при малых значениях разности $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, где парная корреляционная функция заведомо меньше единицы. Это обстоятельство с учетом правила сумм (42) приводит к отрицательности обменно-корреляционной энергии.

Для однородного электронного газа выражения для поправок на локальное поле $G(\mathbf{q}, 0)$ можно значительно упростить и записать в следующем виде³¹:

$$G(\mathbf{q}, 0) = \frac{q^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \frac{\rho}{(2\pi)^3} \int d^3k \int_0^1 \frac{4\pi}{(\mathbf{q} - \mathbf{k})^2} [1 - S(\mathbf{k}, \lambda)] d\lambda; \quad (43)$$

здесь $S(\mathbf{k}, \lambda)$ — статический структурный фактор, связанный с функцией $g_p(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \lambda)$ следующим образом:

$$g_p(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \lambda) - 1 = \frac{1}{\rho} \sum_{\mathbf{k}} [S(\mathbf{k}, \lambda) - 1] e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}. \quad (44)$$

В свою очередь статический структурный фактор может быть выражен через динамический структурный фактор $S(\mathbf{q}, \omega)$, введенный формулой (8):

$$S(\mathbf{q}, \lambda) = \frac{1}{\rho} \int_0^{\infty} d\omega S(\mathbf{q}, \omega, \lambda). \quad (45)$$

Используя связь между $S(\mathbf{q}, \omega)$ и ДП (формулы (7) и (10)), мы можем в свою очередь выразить поправки на локальное поле $G(\mathbf{q}, 0)$ через ДП. К сожалению, система соотношений, определенных МФП, не является замкнутой. В самом деле, МФП дает возможность вычислить лишь статическую ДП и, следовательно, статическую функцию поправок на локальное поле $G(\mathbf{q}, 0)$. Функция же $G(\mathbf{q}, 0)$ в соответствии с формулами (43) и (45), а также (7), (8) и (10) выражается через ДП при всех частотах ω . Это означает, что точное вычисление статической ДП невозможно без дополнительных предположений о зависимости функции поправок на локальное поле от частоты ω , а также без вычисления поляризационного оператора $\Pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega)$. Существует большое число приближенных расчетов ДП однородной электронной плазмы МФП (см.^{24-27, 31}); мы, однако, не будем на них специально останавливаться, так же как и на расчетах этой функции, выполненных другими методами (см. обзоры¹⁷⁻²¹). Для наших целей существенно лишь то, что все эти расчеты показывают, что функция $G(\mathbf{q}, 0)$ является положительно определенной, т. е. $G(\mathbf{q}, 0) > 0$. Это обстоятельство может быть также строго доказано^{32, 33} в пределе больших ($\mathbf{q} \rightarrow \infty$) и малых ($\mathbf{q} \rightarrow 0$) импульсов.

Еще одно существенное для нас соотношение между функциями отклика однородного электронного газа может быть получено в рамках обобщенного МФП, учитывающего и наличие в этой системе плотности спинов. При этом статическая спиновая восприимчивость $\chi_s(\mathbf{q}, 0)$ может быть записана в виде^{26, 32}

$$\chi_s(\mathbf{q}, 0) = \frac{\mu \Pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, 0)}{1 + (4\pi e^2/q^2) \tilde{G}(\mathbf{q}, 0) \Pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, 0)}, \quad (46)$$

где μ — магнетон Бора, а $G(\mathbf{q}, 0)$ — спиновая функция поправок на локальное поле. Существенно при этом, что зарядовая $G(\mathbf{q}, 0)$ и спиновая $\tilde{G}(\mathbf{q}, 0)$ функции поправок на локальное поле связаны следующим соотношением:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{q}, 0) &= \frac{1}{2} [G_p(\mathbf{q}, 0) + G_a(\mathbf{q}, 0)], \\ \tilde{G}(\mathbf{q}, 0) &= \frac{1}{2} [G_p(\mathbf{q}, 0) - G_a(\mathbf{q}, 0)], \end{aligned} \quad (47)$$

где $G_p(\mathbf{q}, 0)$ — функция поправок на локальное поле для электронов с параллельными спинами, $G_a(\mathbf{q}, 0)$ — то же самое для электронов с антипараллельными спинами. Учитывая, что обе эти функции положительно определены, т. е. $G_p(\mathbf{q}, 0) > 0$ и $G_a(\mathbf{q}, 0) > 0$, мы получаем важное для дальнейшего соотношение

$$G(\mathbf{q}, 0) > \tilde{G}(\mathbf{q}, 0). \quad (48)$$

Воспользовавшись формулой (38) для ДП, мы можем написать условие появления отрицательных значений $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$ в следующем виде: минимальное значение G , для которого $\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, 0) = 0$, равно

$$G(\mathbf{q}, 0) = \frac{q^2}{4\pi e^2} |\Pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, 0)|^{-1}. \quad (49)$$

Как известно³⁴, абсолютная неустойчивость системы относительно перехода в состояние с волной плотности заряда или спина определяется расходимостью соответствующей статической функции отклика, т. е. $\chi(\mathbf{q}, 0) = \infty$ или $\chi_s(\mathbf{q}, 0) = \infty$. Из формулы (39) и (46) следует, что для однородного электронного газа эти условия соответственно имеют вид

$$G(\mathbf{q}, 0) = \frac{q^2}{4\pi e^2} |\Pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, 0)|^{-1} + 1, \quad (50)$$

$$\tilde{G}(\mathbf{q}, 0) = \frac{q^2}{4\pi e^2} |\Pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, 0)|^{-1}. \quad (51)$$

Окончательно из приведенных выше результатов можно сделать следующие выводы. Во-первых, в сильно сжатой электронной плазме ($r_s \ll 1$) функция поправок на локальное поле мала, и ни одно из равенств (49)—(51) не может быть выполнено. Электронная плазма при этом представляет собой газ слабовзаимодействующих частиц. При уменьшении плотности и росте параметра r_s возрастает и функция $G(\mathbf{q}, 0)$ так, что при некотором r_s уже может быть выполнено какое-нибудь из условий (49)—(51). Учитывая неравенство (48), легко видеть, что прежде всего будет выполнено условие (49). Лишь при больших значениях параметра r_s возможно выполнение условий (50) и (51). Это означает, что еще в устойчивой фазе сильно взаимодействующей жидкости статическая ДП электронной плазмы становится отрицательной. Конечно, приведенные в этом разделе формулы не позволяют определить конкретные значения r_s , при которых статическая ДП становится отрицательной, а также значения r_s , отвечающие абсолютной неустойчивости относительно перехода в состояние с волной плотности заряда или спина. Молекулярно-динамические расчеты квантовой электронной плазмы, приведенные в работе³⁵, дают следующие результаты: основное состояние системы является однородной неполяризованной жидкостью при $1 < r_s < 13$, ферромагнитной однородной жидкостью при $13 < r_s < 33$ и вигнеровским кристаллом при $r_s \gg 33$. В этой работе не вычислялось значение статической ДП, но в соответствии с изложенным выше, значение $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$ становится отрицательным при $r_s < 13$.

Скорее всего, значения r_s для перехода в ферромагнитное и кристаллическое состояния, полученные в³⁵, являются завышенными. Дело в том, что в этой работе рассматривался переход в состояния с полностью поляризованными спинами и соответственно с полностью модулированной плотностью. Реально такие переходы скорее будут идти в состояния именно с волной плотности заряда и спина, т. е. с малой амплитудой волн. Приближенные расчеты, проведенные недавно в работе³⁶, действительно дают существенно меньшие критические значения r_s *).

Вообще говоря, условия (50) и (51) определяют критические значения r_s для фазовых переходов 2-го рода в состояние с волной плотности

*) Отметим, что приближения, использованные в работе³⁶, а именно — учет лишь обменного взаимодействия, т. е. величины $G_p(\mathbf{q}, 0)$, приводят к совпадению условий (49) и (51). Соответственно, авторы интерпретировали выполнение условия (49) как переход в состояние с волной плотности спинов. При более точном рассмотрении этого совпадения, конечно, не должно быть.

заряда и спина. Как мы уже установили, эти значения r_s действительно больше, чем значение r_s , для появления отрицательных значений $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$. Спрашивается, что произойдет со знаком $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$, если переход в спинполяризованное или кристаллическое состояние будет иметь характер фазового перехода I рода и произойдет при r_s меньших, чем значение r_s , отвечающее условию (49). Можно показать, что и при перестройке системы в магнитное состояние в ней также могут существовать отрицательные значения ДП. В этой связи нужно указать на работы³⁷, в которых также значения были обнаружены при исследовании ферромагнитных полупроводников и металлов. Что касается перехода в кристаллическое состояние, то, как будет показано ниже в гл. 3, статическая ДП вообще останется отрицательной в кристаллическом состоянии, независимо от типа такого перехода.

Единственная возможность, которая, вообще говоря, может предотвратить появление отрицательных значений $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$ в электронной плазме при уменьшении ее плотности (т. е. увеличении r_s) — это выполнение условия (49) при импульсе $\mathbf{q} = 0$. Это отвечает появлению отрицательной сжимаемости в однородном электронном газе и, соответственно, фазовому переходу типа газ — жидкость с расслоением на более плотную и менее плотную фазы. На возможность такого перехода было указано в работах Визера и Коэна³⁸ и Ван-Хорна³⁹. Следует, однако, отметить, что, во-первых, возможности такого перехода можно избежать при учете сжимаемости подложки. Во-вторых же, как показывают уже упоминавшиеся приближенные расчеты Бронзенса, Девриза и Лемменса³⁶, неустойчивость, связанная с выполнением условия (49) при $\mathbf{q} = 0$, вообще говоря, может возникать и при больших значениях r_s , чем неустойчивость при $q \approx 2k_F$.

в) Классическая плазма и электролиты

1) Однокомпонентная классическая плазма. Однокомпонентная плазма в классическом пределе изучена, пожалуй, более подробно и тщательно, чем в квантовом (см., например, обзор⁹). Важно при этом, что аналитические расчеты в этом случае можно проверить сравнением с результатами молекулярно-динамических вычислений. Мы не будем здесь подробно останавливаться на них, а укажем лишь, что и в классическом пределе очень существенными оказываются эффекты локального поля, обусловленные корреляционным взаимодействием между частицами. Обменные же эффекты в этом пределе, конечно, отсутствуют.

Статическая ДП классической плазмы может быть выражена через структурный фактор системы $S(\mathbf{q})$, определенный формулой (45). В самом деле, воспользовавшись формулами (7), (10) и (45) и учитывая, что в классическом пределе температура T превышает все характерные энергии колебаний плотности, можно написать для статической ДП классической однокомпонентной плазмы следующее выражение:

$$\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, 0) = 1 - \frac{4\pi e^2 \rho}{q^2 T} S(\mathbf{q}). \quad (52)$$

Для слабонеидеальной плазмы в приближении Дебая — Хюккеля, пренебрегающим эффектами корреляции, функция $S(\mathbf{q})$ имеет вид

$$S(\mathbf{q}) = \frac{q^2}{q^2 + \kappa_D^2}, \quad (53)$$

где κ_D — дебаевский радиус экранирования $\kappa_D^2 = 4\pi e^2 \rho / T$. Для статической ДП в этом приближении можно написать известное выражение

$$\varepsilon(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{\kappa_D^2}{q^2}, \quad (54)$$

и эта величина является положительной при всех импульсах \mathbf{q} .

В случае классической плазмы появление отрицательных значений $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$ также возможно лишь при учете эффектов локального поля, которые в свою очередь существенны лишь в сильно неидеальной плазме. Степень неидеальности классической плазмы принято характеризовать параметром $\Gamma = (1/3)(a\kappa_D)^2$ *), где a — среднее расстояние между частицами, $a = (4\pi n/3)^{-1/3}$.

За недостатком места мы не будем подробно останавливаться здесь на попытках аналитического расчета величины $S(\mathbf{q})$ в сильно неидеальной плазме, а также на результатах ее молекулярно-динамических вычислений, а отсылаем читателя к недавнему обзору Бауса и Хансена⁹.

В недавней работе Фазолино, Парринелло и Тоси⁸ статическая ДП классической однокомпонентной плазмы была вычислена с помощью формулы (52), причем численные значения статического структурного фактора $S(\mathbf{q})$ были взяты из расчетов, выполненных Хансеном⁴⁰ методом молекулярной динамики. Результаты приведены на рис. 1, из которого видно, что статическая ДП отрицательна в широком диапазоне значений параметра Γ , именно при $40 < r_s < 160$, и при всех рассмотренных авторами импульсах \mathbf{q} .

В соответствии с расчетами Хансена при $\Gamma_{кр} = 170$ в рассматриваемой системе наступает кристаллизация. Как видно из графиков на рис. 1, значение ДП с ростом Γ , вплоть до значений $\Gamma_{кр}$, приближается в некоторой точке \mathbf{q}_c к нулю, т. е. к границе допустимых значений ДП (см. гл. 1). Поэтому, в полном соответствии со сказанным выше применительно к квантовой плазме, приближение к этой границе ведет к спонтанному возникновению волн зарядовой плотности с волновым вектором \mathbf{q}_c , т. е. к кристаллизации системы.

Нужно только иметь в виду, что реально кристаллизация является фазовым переходом I рода, который происходит при значениях Γ , меньших того, при котором кривая $\varepsilon(\mathbf{q}_c, 0) = 0$ касается оси абсцисс. Это последнее значение характеризует абсолютную неустойчивость системы и дает границы перегрева или переохлаждения для фазового перехода I рода.

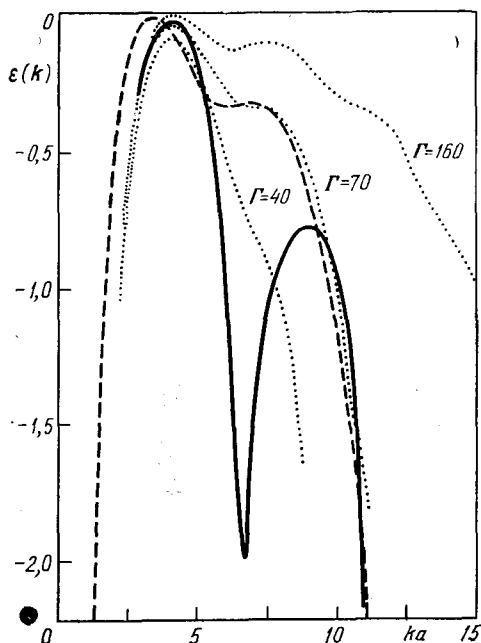


Рис. 1. Статическая диэлектрическая проницаемость классических заряженных жидкостей в зависимости от волнового числа⁸. Пунктирные кривые — классическая однокомпонентная плазма для трех значений параметра Γ ; штриховая кривая — симметричный электролит; сплошная кривая — расплавленный NaCl при 1148 К.

*) Этот параметр играет в классической плазме такую же роль, что и параметр r_s в квантовом случае.

2) Многокомпонентная плазма. В заключение этой главы кратко коснемся вопроса о ДП многокомпонентной плазмы (обычная электронно-ионная плазма, жидкие металлы, расплавленные ионные кристаллы и др.). Помимо огромной литературы, посвященной обычной классической плазме, существует большое число работ, в которых изучается ДП квантовой многокомпонентной плазмы (см., например, ⁹ и ⁴¹⁻⁴³).

Полная диэлектрическая проницаемость многокомпонентной плазмы в этом случае выражается формулами (7), (10) и (52), где под величиной $\delta\epsilon$ нужно теперь понимать сумму по всем компонентам плазмы $\sum_i \delta\epsilon_i$.

В уже упоминавшейся работе ⁸ были приведены данные по статической ДП для модели расплавленного двухкомпонентного симметричного ионного электролита и для расплава NaCl. Использовались результаты как численных расчетов структурного фактора методом молекулярной динамики ⁴³, так и прямых нейтронных измерений этой величины для расплава NaCl ⁴⁴ (см. рис. 1). Из этого рисунка видно, что и в этом случае статическая ДП отрицательна при всех изученных импульсах q . Не вызывает сомнения, что аналогичная ситуация будет иметь место и для многих жидких металлов, хотя соответствующие детальные расчеты, насколько известно авторам, не проводились.

В работе Даллакозы ⁴⁵ был приведен модельный расчет ДП жидких металлов с учетом вклада в поляризуемость лишь тяжелых ионов, находящихся в случайном поле быстрых электронов. Как видно из полученного в этой работе выражения для ДП (формула (2.22)), эта величина действительно отрицательна в большом интервале импульсов q . Более того, в этой работе из условия $\epsilon(q, 0) = 0$ были определены температуры кристаллизации и возникающие периоды кристалла для ряда простых металлов. Эти величины, по мнению автора работы ⁴⁵, достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными.

3. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

а) Матрица диэлектрической проницаемости кристалла, ее свойства и связь с макроскопическими величинами

До сих пор мы рассматривали лишь однородные и изотропные среды, ДП которых зависит от разности координат, а ее фурье-компонента лишь от импульса q (не считая зависимости от частоты). В кристаллах из-за отсутствия однородности пространства ДП становится функцией обеих координат по отдельности, а в импульсном представлении — функцией двух импульсов q и q' . В кристалле, благодаря его периодической структуре, эти импульсы не совершенно произвольны, а отличаются на вектор обратной решетки. Соответственно ДП кристалла зависит от векторов $q + K$ и $q + K'$, где импульс q ограничен первой зоной Бриллюэна, а K и K' — векторы обратной решетки. Таким образом, ДП кристалла (и другие величины той же природы, например, восприимчивость) представляют собой матрицы в пространстве векторов K .

1) Определение диэлектрической проницаемости кристалла. В однородной изотропной системе продольная ДП определялась любым из двух равноценных соотношений (2). Интересующую нас ДП кристалла мы определим как функцию, связывающую изменение внешнего δV_{ext} и полного δV_{tot} электростатического

потенциала

$$\delta V_{\text{ext}}(x) = \int dx' \varepsilon(x, x') \delta V_{\text{tot}}(x'), \quad (55)$$

где мы использовали четырехмерные обозначения $x = (\mathbf{r}, t)$. Переходя к импульсному представлению ($d^4q = d\mathbf{q}d\omega / (2\pi)^4$),

$$\varepsilon(x, x') = \varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} \int d^4q \varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', \omega) \times \\ \times e^{i\omega(t-t')} \exp[-i(\mathbf{q} + \mathbf{K})\mathbf{r} + i(\mathbf{q} + \mathbf{K}')\mathbf{r}'], \quad (56)$$

получаем

$$\delta V_{\text{ext}}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \omega) = \sum_{\mathbf{K}'} \varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', \omega) \delta V_{\text{tot}}(\mathbf{q} + \mathbf{K}', \omega). \quad (57)$$

Мы введем еще обратную матрицу ДП $\varepsilon^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', \omega)$:

$$\sum_{\mathbf{K}''} \varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}'', \omega) \varepsilon^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{K}'', \mathbf{q} + \mathbf{K}', \omega) = \delta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'}. \quad (58)$$

Через нее выражаются соотношения, обратные (57):

$$\delta V_{\text{tot}}(x) = \int dx' \varepsilon^{-1}(x, x') \delta V_{\text{ext}}(x'), \quad (59)$$

$$\delta V_{\text{tot}}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \omega) = \sum_{\mathbf{K}'} \varepsilon^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', \omega) \delta V_{\text{ext}}(\mathbf{q} + \mathbf{K}', \omega).$$

Формула для связи полного изменения плотности заряда в кристаллической системе с изменением внешнего заряда, аналогичная второму равенству в соотношениях (2), получается отсюда применением оператора Δ^{-1} и имеет вид

$$\delta \rho_{\text{tot}}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \omega) = \sum_{\mathbf{K}''} \frac{|\mathbf{q} + \mathbf{K}|^2}{|\mathbf{q} + \mathbf{K}'|^2} \varepsilon^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', \omega) \delta \rho_{\text{ext}}(\mathbf{q} + \mathbf{K}', \omega). \quad (60)$$

Что же касается связи между векторами индукции \mathbf{D} и электрического поля \mathbf{E} , то в кристалле в общем случае она не может быть выражена через введенную нами матрицу $\varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', \omega)$. В изотропном случае продольное и поперечные поля не зависят друг от друга, и поэтому мы могли написать первое равенство в соотношениях (2), связывающее только продольные части индукции и напряженности электрического поля. В кристалле же при учете пространственной дисперсии, вообще говоря, невозможно разделить поля на продольную и поперечную части⁴⁶. Для описания связи между векторами \mathbf{D} и \mathbf{E} необходимо в этом случае вводить более общую функцию отклика $\varepsilon_{ij}^{\pm}(x, x')$, описывающую корреляции токов в системе^{47, 48}. Подобные усложнения необходимы, однако, лишь при рассмотрении кристаллооптики с учетом пространственной дисперсии⁴⁶. В данном обзоре мы не будем касаться этого вопроса и для наших целей вполне достаточно введенных нами матриц $\varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', \omega)$ и $\varepsilon^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', \omega)$. Дело в том, что именно эти функции, как будет видно из дальнейшего, определяют эффективные взаимодействия зарядов в системе и фононные частоты кристалла, т. е. величины, представляющие наибольший интерес с точки зрения сверхпроводимости.

Прежде всего рассмотрим взаимодействие двух внешних зарядов $\delta \rho_{\text{ext}}^{(1)}(x)$ и $\delta \rho_{\text{ext}}^{(2)}(x')$, помещенных внутрь системы. Соответствующая

добавка к функции действия равна

$$\int dx \delta\rho_{\text{exp}}^{(1)}(x) \delta V_{\text{tot}}^{(2)}(x),$$

где $\delta V_{\text{tot}}^{(2)}(x)$ — потенциал, создаваемый вторым зарядом, — может быть переписан в форме

$$\delta V_{\text{tot}}^{(2)}(x) = \int dx' dx'' \varepsilon^{-1}(x, x') V_c(x', x'') \delta\rho_{\text{ext}}^{(2)}(x''), \quad (61)$$

где

$$V_c(x, x') = \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta(t - t')$$

— обычный кулоновский потенциал. Соответственно, добавка к действию приобретает вид

$$\iint dx dx' dx'' \delta\rho_{\text{ext}}^{(1)}(x) \varepsilon^{-1}(x, x'') V_c(x'', x') \delta\rho_{\text{ext}}^{(2)}(x').$$

Отсюда видно, что эффективный «потенциал» взаимодействия зарядов внутри системы имеет вид

$$V_{\text{eff}}(x, x') = \int dx'' \varepsilon^{-1}(x, x'') V_c(x'', x') \quad (62)$$

или, в импульсном представлении,

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', \omega) = \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q} + \mathbf{K}'|^2} \varepsilon^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', \omega). \quad (63)$$

Матрица (63) должна быть эрмитовой, так как поправка к действию действительна. В статическом случае, когда компоненты ДП действительны, это дает важное для дальнейшего соотношение

$$\varepsilon^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', 0) |\mathbf{q} + \mathbf{K}'|^{-2} = \varepsilon^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{K}', \mathbf{q} + \mathbf{K}) |\mathbf{q} + \mathbf{K}|^{-2}. \quad (64)$$

2) **Макроскопическая диэлектрическая проницаемость.** Матричный характер ДП необходимо принимать во внимание при рассмотрении эффективного взаимодействия частиц в кристалле, динамики решетки и многих других вопросов. Это, в частности, приводит к тому, что внешнее воздействие на систему с импульсом \mathbf{q} (или большим импульсом $\mathbf{q} + \mathbf{K}$) вызывает ее отклик на всех импульсах $\mathbf{q} + \mathbf{K}'$ с произвольным \mathbf{K}' . Это означает, что даже при помещении системы в медленно меняющееся в пространстве поле с малым импульсом \mathbf{q} в ней возникают быстро осциллирующие компоненты индуцированного заряда с векторами $\mathbf{q} + \mathbf{K}$ (или, другими словами, с периодом порядка периода решетки).

Тем не менее, и для кристалла можно ввести^{46, 47} ДП, которая зависит лишь от одного импульса и связывает компоненты полного и внешнего потенциала с одним и тем же импульсом

$$\delta V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) = \varepsilon(\mathbf{q}, \omega) \delta V_{\text{tot}}(\mathbf{q}, \omega) \quad (65)$$

(аналогичное соотношение связывает $\delta\rho_{\text{ext}}$ и $\delta\rho_{\text{tot}}$). Действительно, воспользуемся вторым равенством (59) (см. ^{49, 50})

$$\delta V_{\text{tot}}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \omega) = \sum_{\mathbf{K}'} \varepsilon^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', \omega) \delta V_{\text{ext}}(\mathbf{q} + \mathbf{K}', \omega),$$

где в правой части стоит величина δV_{ext} , которую, в отличие от δV_{tot} , можно выбрать по своему желанию (см. гл. 2). Выберем ее так, чтобы отличной от нуля была лишь компонента $\delta V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega)$ с $\mathbf{K}' = 0$. Тогда, рассматривая отклик системы, отвечающий тому же импульсу \mathbf{q} ($\mathbf{K} = 0$),

имеем

$$\delta V_{\text{tot}}(\mathbf{q}, \omega) = \varepsilon^{-1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, \omega) \delta V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega).$$

Отсюда ясно, что роль обычной ДП в кристалле играет величина

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\varepsilon^{-1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, \omega)}. \quad (66)$$

При малых $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$ величина $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ является обычной макроскопической ДП, определяющей связь между величинами, усредненными по физически бесконечно малым объемам *). При больших значениях \mathbf{q} возможность такой интерпретации, конечно, исчезает. Однако и в этом случае величина $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ сохраняет свой точный микроскопический смысл, выражаемый соотношением (65), хотя и не дает полной информации о свойствах среды, содержащейся в матрице $\varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', \omega)$. Для определенности мы будем называть функцию $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ макроскопической ДП кристалла для произвольных значений \mathbf{q} .

Только эту функцию мы и будем рассматривать в дальнейшем. В частности, обсуждая основной для этой статьи вопрос о знаке ДП, мы будем говорить не о знакоопределенности матрицы $\varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', 0)$, а просто о знаке макроскопической ДП $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$. Именно к этой последней величине, благодаря ее определению (65), относятся обсуждавшиеся в гл. 2 общие соображения **).

3) Общие динамические соотношения. Вопрос о знаке ДП в реалистической модели кристалла, где имеются две структурные компоненты — электроны и ионы (ядра) — будет рассматриваться и в последующих разделах этой главы. Здесь же мы приведем ряд общих соотношений, описывающих кристалл как специфическую двухкомпонентную плазму, состоящую из электронов и ионов. Ионную систему при этом мы будем рассматривать как совокупность зарядов, расположенных в узлах кристаллической решетки и совершающих малые колебания вблизи их положений равновесия. Для описания динамических колебаний ионов мы ограничимся гармоническим приближением. В этом случае выражение для ДП в координатном представлении имеет вид ⁵¹⁻⁵³

$$\varepsilon^{-1}(x, x') = \varepsilon_{e1}^{-1}(x, x') + \sum_{n, n'} \int dx_1 dx_2 dx_3 \varepsilon_{e1}^{-1}(x, x_1) \times \\ - \nabla_\alpha \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_n^0|} D_{nn'}^{\alpha\beta}(t_1, t_2) \nabla_\beta \frac{Z_{n'} e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_{n'}^0|} \varepsilon_{e1}^{-1}(x_2, x_3) V_c^{-1}(x_3, x'), \quad (67)$$

здесь ε_{e1}^{-1} — обратная ДП электронов, вычисленная с учетом периодического потенциала жесткой, неколеблущейся решетки, Z_n — заряд иона в точке \mathbf{R}_n^0 , $D_{nn'}^{\alpha\beta}$ — функция Грина ионных смещений, V_c^{-1} — обратная матрица кулоновского взаимодействия

$$V_c^{-1} = \frac{1}{4\pi e^2} \nabla_r^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

*) Подробно взаимосвязь между определением макроскопической ДП с помощью соотношения (66) и усреднением по объемам с линейными размерами, меньшими, чем длина волны внешнего поля, рассмотрена в работе Адлера ⁴⁵.

**) Из равенства (59) следует, что условием причинности и устойчивости является положительная (точнее, неотрицательная) определенность матрицы $\|\delta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} - \varepsilon^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', 0)\|$, из чего с необходимостью следуют неравенства (14) для макроскопической ДП, определенной согласно (66). В общем случае неоднородной системы условиями устойчивости относительно любых возмущений является положительность собственных значений нелокального оператора $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') - \varepsilon^{-1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', 0)$ (см. также ниже, гл. 3, п. в).]

Выражение (67) для обратной ДП носит совершенно общий характер и описывает кристаллы любого типа (металлы, диэлектрики и полупроводники). Вся специфика электронного строения данного кристалла содержится в величине ϵ_{e1}^{-1} — обратной ДП электронов. Как уже отмечалось ранее (см. формулу (62)), обратная ДП описывает эффективное взаимодействие двух внешних зарядов, помещенных в систему. В этом плане выражение (67) для $\epsilon^{-1}(x, x')$ имеет вполне естественный вид: первое слагаемое в правой части (т. е. величина $\epsilon_{e1}^{-1}(x, x')$) описывает экранировку кулоновского взаимодействия зарядов электронами системы, а второе слагаемое дает вклад во взаимодействие, обусловленный обменом фононами*). Для перехода к импульсному представлению используем выражение (57) и

$$D_{nn}^{\alpha\beta}(t) = \sum_{\lambda} \int d^3q [\omega^2 - \omega_{\lambda}^2(\mathbf{q}) + i\delta]^{-1} \frac{e_{\lambda}^{\alpha}(n, \mathbf{q}) e_{\lambda}^{\beta}(n', \mathbf{q})}{\sqrt{M_n M_{n'}}} \times \\ \times \exp[i\omega t - i\mathbf{q}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'})],$$

где $e_{\lambda}(n, \mathbf{q})$ — вектор поляризации фонона, $\omega_{\lambda}(\mathbf{q})$ — его частота, M_n — масса иона в узле n . Отсюда и из (67) выражение для статической обратной ДП, определяющей макроскопическую ДП кристалла, приобретает вид

$$\epsilon^{-1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0) = \\ = \epsilon_{e1}^{-1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0) - \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \mathbf{l}, \mathbf{l}'}} \frac{(4\pi)^2}{4\pi e^2 \Omega \sqrt{M_1 M_1'}} \sum_{\lambda} \frac{1}{\omega_{\lambda}^2(\mathbf{q})} \times \\ \times \epsilon_{e1}^{-1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + \mathbf{K}, 0) \frac{Z_1 e^2}{|\mathbf{q} + \mathbf{K}|^2} [(\mathbf{q} + \mathbf{K}) e_{\lambda}(\mathbf{l}, \mathbf{q})] \times \\ \times [(\mathbf{q} + \mathbf{K}') e_{\lambda}(\mathbf{l}, \mathbf{q})] Z_1 e^2 \epsilon_{e1}^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{K}', \mathbf{q} + 0, 0) \exp(-i\mathbf{K}\mathbf{l} + i\mathbf{K}'\mathbf{l}'); \quad (68)$$

здесь мы перешли от суммирования по n к суммированию по координатам (относительно центра ячейки) атомов внутри одной ячейки, объем которой обозначен через Ω . Кроме того, мы пренебрегли зависимостью ϵ_{e1}^{-1} от частоты во втором слагаемом (68), так как характерные электронные частоты много больше фононных (адиабатическое приближение).

Для дальнейшего изложения удобно переписать выражение для обратной ДП (67) через тензор эффективного заряда иона $Z_1^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$, записав его следующим образом^{55, 56}:

$$Z_1^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = Z_1 [\epsilon_{e1}^{-1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0)]^{-1} \times \\ \times \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{e1}^{-1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + \mathbf{K}, 0) \frac{\mathbf{q}^{\alpha}(\mathbf{q} + \mathbf{K})^{\beta}}{|\mathbf{q} + \mathbf{K}|^2} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{l}}, \quad (69)$$

что является микроскопическим определением эффективного заряда, введенного для выделения макроскопического электрического поля при изучении динамики ионных кристаллов⁵⁷. В пределе малых импульсов \mathbf{q} величина (69) исчезает для металлов и неполярных диэлектриков, а для

*) Формула (67) и была получена в работах⁵¹⁻⁵³ из вычислений эффективного взаимодействия зарядов в системе. Ее можно получить и другим методом, а именно, используя выражение обратной ДП через коррелятор полной плотности заряда $\langle \rho(x) \rho(x') \rangle$, где $\rho(x) = \sum_n \delta(x - \mathbf{R}_n^0) + \rho_{el}(x)$, и учитывая, что коррелятор плотности ионов в гармоническом приближении прямо выражается через функцию Грина фононов. Этот подход, в частности, использовался в работе⁵⁴ для квазиизотропных систем.

ионных кристаллов продольная часть этого тензора

$$\frac{\mathbf{q}_\alpha Z_1^{\alpha\beta} \mathbf{q}_\beta}{q^2},$$

имеющая смысл экранированного заряда, переходит в заряд иона Z_1^{56} . Ионный вклад в макроскопическую ДП кристалла полностью выражается через тензор (69), описывающий дальнедействующее кулоновское поле иона. Действительно, из (68) и (69), учитывая (62), имеем

$$\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q}, 0)} = \varepsilon_{e1}^{-1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0) - [\varepsilon_{e1}^{-1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0)]^2 (4\pi e^2) \times \\ \times \sum_{\substack{1, 1', \lambda \\ \alpha, \beta, \gamma}} \frac{Z_1^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) e_\lambda^\gamma(1, \mathbf{q}) Z_1^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) e_\lambda^\beta(1', \mathbf{q})}{\Omega \sqrt{M_1 M_{1'}} \omega_\lambda^2(\mathbf{q})} \quad (70)$$

Для выяснения возможности существования в системе отрицательных значений статической ДП важным является тот факт, что фоновые частоты ионных колебаний в свою очередь зависят от обратной матрицы ДП электронов ε_{e1}^{-1} . Не останавливаясь на выводе соответствующих формул, мы приведем лишь окончательные выражения^{18, 51, 55-57}:

$$\omega_\lambda^2(\mathbf{q}) = \sum_{\substack{1, 1' \\ \alpha, \beta}} \frac{e_\lambda^\alpha(1, \mathbf{q})}{\sqrt{M_1}} \tilde{\Phi}_{11'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \frac{e_\lambda^\beta(1', \mathbf{q})}{\sqrt{M_{1'}}}, \quad (71)$$

где $\tilde{\Phi}_{11'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ — динамическая матрица колебаний

$$\tilde{\Phi}_{11'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \Phi_{11'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) - \delta_{11'} \sum_{\Gamma} \Phi_{11'}^{\alpha\beta}(\mathbf{0}), \quad (72)$$

а

$$\Phi_{11'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi Z_1 Z_{1'} e^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{|\mathbf{q} + \mathbf{K}|_\alpha |\mathbf{q} + \mathbf{K}'|_\beta}{|\mathbf{q} + \mathbf{K}|^2} \varepsilon_{e1}^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', 0) e^{i\mathbf{k}1 - i\mathbf{k}'1'}. \quad (73)$$

В случае изотропной модели «желе», в которой ионы рассматриваются как бесструктурная среда и, следовательно, все векторы обратной решетки $\mathbf{K} = 0$, приведенные здесь формулы для ДП и фоновых частот переходят в хорошо известные простые выражения⁵⁸

$$\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} = \frac{1}{\varepsilon_{e1}(\mathbf{q}, \omega)} + \frac{1}{\omega^2 - \omega^2(\mathbf{q})} \frac{\Omega_{p1}^2}{\varepsilon_{e1}^2(\mathbf{q}, 0)}, \quad (74)$$

где $\Omega_{p1} = \sqrt{4\pi Z^2 e^2 \rho / M}$ — плазменная частота ионов, а $\omega(\mathbf{q})$ — частота фононов

$$\omega^2(\mathbf{q}) = \frac{\Omega_{p1}^2}{\varepsilon_{e1}(\mathbf{q}, 0)}. \quad (75)$$

В статическом пределе $\omega = 0$ эффективное взаимодействие между зарядами в такой системе исчезает ($1/\varepsilon(\mathbf{q}, 0) = 0$), поскольку электронный (первое слагаемое) и фоновый (второе) вклады полностью компенсируют друг друга. В кристаллических же системах такая компенсация в общем случае отсутствует, и, как будет показано в дальнейшем, фоновый вклад вполне может быть больше, чем электронный, приводя таким образом к отрицательности полной ДП системы. Следует также отметить еще одно существенное обстоятельство, следующее из формул (74) и (75). А именно, как мы это уже обсуждали для случая однородной однокомпонентной плазмы, ДП электронного газа $\varepsilon_{e1}(\mathbf{q}, 0)$ сама по себе уже может

быть отрицательной величиной при достаточно больших значениях параметра r_s . С точки зрения только электронной системы такая возможность вполне допустима и не приводит ни к каким неустойчивостям в самой электронной системе. Как видно же из формулы (75), в однородной системе электронов и ионов существование отрицательных значений $\epsilon_{el}(\mathbf{q}, 0)$ уже становится невозможным, поскольку в этом случае возникает неустойчивость фононного спектра системы ($\omega^2(\mathbf{q}) < 0$). В кристаллических системах в соответствии с формулами (71)–(73) фононные частоты более сложным образом выражаются через электронную ДП, и не существует столь простой связи между устойчивостью фононного спектра и знаком макроскопической ДП электронного газа. Тем не менее, этот факт, т. е. связь ДП электронов с фононными частотами системы, приводит к очень серьезным трудностям в проблеме существования отрицательных значений электронной ДП.

б) Электронная часть диэлектрической проницаемости

Электронная часть ДП ϵ_{el} в кристалле должна вычисляться с учетом периодического потенциала ионов, жестко закрепленных в узлах решетки. Поскольку нас интересует лишь статическое значение ДП, то и в этом случае, так же как и для однородного электронного газа, мы можем воспользоваться методом функционала плотности. С этой целью необходимо лишь в функционал (20) и, следовательно, в уравнение (22), определяющее энергетический спектр электронной системы, добавить периодический потенциал ионов. При этом волновые функции электронов $\psi_i(\mathbf{r})$ будут представлять собой блоховские функции, обладающие периодичностью кристалла, а спектр электронов будет иметь зонный характер.

Уравнения (37)–(39), обобщенные на случай периодической системы, можно решить в матричном виде, и в результате мы получаем^{59–61}

$$\hat{\epsilon} = 1 - V_c \hat{\Pi}_{\text{eff}} (1 - \hat{V}'_{xc} \hat{\Pi}_{\text{eff}})^{-1}, \quad (76)$$

$$\hat{\epsilon}^{-1} = 1 + V_c \hat{\Pi}_{\text{eff}} (1 - (V_c + \hat{V}'_{xc}) \hat{\Pi}_{\text{eff}})^{-1}, \quad (77)$$

где \hat{a} означает матрицу $a(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', 0)$, а V_c — однорядовая матрица прямого кулоновского взаимодействия

$$V_c = \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q} + \mathbf{K}|^2}; \quad (78)$$

$\Pi_{\text{eff}}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', 0)$ — неприводимый поляризационный оператор эффективной системы невзаимодействующих блоховских электронов:

$$\begin{aligned} \Pi_{\text{eff}}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', 0) = & \\ = \sum_{\substack{\mathbf{p}, \mathbf{p}' \\ l, l'}} \frac{[n(\mathbf{p}, l) - n(\mathbf{p}', l')]}{\epsilon_l(\mathbf{p}) - \epsilon_{l'}(\mathbf{p}')} & \times \\ & \times \langle \psi_{\mathbf{p}l}(\mathbf{r}) | \exp[-i(\mathbf{q} + \mathbf{K})\mathbf{r}] | \psi_{\mathbf{p}'l'}(\mathbf{r}) \rangle \times \\ & \times \langle \psi_{\mathbf{p}'l'}(\mathbf{r}) | \exp[i(\mathbf{q} + \mathbf{K}')\mathbf{r}] | \psi_{\mathbf{p}l}(\mathbf{r}) \rangle; \quad (79) \end{aligned}$$

здесь $\psi_{\mathbf{p}l}(\mathbf{r})$ — блоховская волновая функция в l -й зоне с импульсом \mathbf{p} , $n(\mathbf{p}, l)$ — ферми-функция заполнения l -й зоны.

Прежде всего заметим, что из определения (79) следует отрицательная определенность матрицы $\hat{\Pi}_{\text{eff}}$. Если пренебречь в кристалле эффектами обмена и корреляции, т. е. матрицей \hat{V}'_{xc} , то диагональный матричный элемент матрицы $\epsilon(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0)$ будет заведомо положительным при любых импульсах \mathbf{q} . Более того, можно строго показать^{62, 63}, что допол-

нительный учет периодичности решетки при вычислении макроскопической ДП по формуле (66) по существу дела ничего не меняет и приводит лишь к дополнительному уменьшению ДП по сравнению с величиной $\epsilon_{e1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0)$:

$$\epsilon_{e1}^{\text{macro}}(\mathbf{q}, 0) = \frac{1}{\epsilon_{e1}^{-1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0)} < \epsilon_{e1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0). \quad (80)$$

Это неравенство в целом ряде работ⁶³⁻⁶⁵ рассматривалось как некий парадокс в проблеме поправок на локальное поле. С одной стороны, в рамках классической электродинамики уже давно было показано^{13, 14}, что поправки на локальное поле увеличивают ДП системы. С другой стороны, при квантовом микроскопическом расчете ДП было принято считать, что величина $\epsilon_{e1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0)$ представляет собой ДП системы без учета эффектов локального поля. Инвертирование же матрицы $\epsilon_{e1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0)$ и вычисление макроскопической ДП как обратной величины диагонального матричного элемента $\epsilon_{e1}^{-1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0)$ обычно рассматривается как учет эффектов локального поля; однако эта методика, как мы видим, в соответствии с неравенством (80) приводит к уменьшению ДП. Эта проблема была подробно исследована в работе⁶² на примере диэлектрика с сильно связанными электронами. Было показано, что неравенство (80) справедливо не только в пренебрежении эффектами обмена и корреляций, но имеет более общий характер. При этом, однако, нет никакого реального противоречия между выводами классической электродинамики и квантовыми расчетами ДП. Сама процедура перехода в кристалле от матрицы $\epsilon_{e1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0)$ к макроскопической ДП $\epsilon_{e1}^{\text{macro}}(\mathbf{q}, 0) = 1/\epsilon^{-1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0)$ отнюдь не является полным учетом эффектов локального поля, а приводит лишь к учету эффектов переброса в межэлектронном взаимодействии. К тому же величину $\epsilon_{e1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0)$ вовсе нельзя рассматривать как ДП системы без учета эффектов локального поля. Мы еще вернемся к более подробному обсуждению этой проблемы при рассмотрении электронной ДП кристаллов с сильно связанными электронами. В данный же момент мы хотим лишь подчеркнуть, что в кристалле, так же как и в однородной системе, последовательный учет поправок на локальное поле требует тщательного рассматривания эффектов обмена и корреляции.

Наш анализ электронной ДП мы начнем со случая простых металлов, в которых матричные элементы ДП малы^{50, 66-68} в меру малости отношения V_K/ϵ_F , где V_K — электрон-ионный псевдопотенциал, ϵ_F — энергия Ферми электронов. Для макроскопической ДП в этом случае мы имеем

$$\epsilon_{e1}^{\text{macro}}(\mathbf{q}, 0) = \epsilon_{e1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0) - \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \frac{\epsilon_{e1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + \mathbf{K}, 0) \epsilon_{e1}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + 0, 0)}{\epsilon_{e1}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}, 0)}. \quad (81)$$

Воспользовавшись условием (64), можно показать, что второе слагаемое в формуле (81) является положительным. Таким образом, выражение для электронной макроскопической ДП простого металла удовлетворяет общему неравенству (80). Это не означает, однако, что помещение однородного электронного газа в слабый кристаллический потенциал обязательно уменьшает его ДП. Дело в том, что диагональный матричный элемент $\epsilon_{e1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0)$ также изменяется под действием кристаллического потенциала.

При вычислении второго слагаемого в формуле (81) можно воспользоваться теорией возмущений по параметру V_K/ϵ_F . Конкретные расчеты недиагональных матричных элементов $\epsilon(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + \mathbf{K}, 0)$ в ПХФ были

проведены в целом ряде работ^{18, 66, 68} и было показано, что эта величина в действительности мала, как V_K/ε_F . Таким образом, второе слагаемое в формуле (81) имеет степень малости, по крайней мере $(V_K/\varepsilon_F)^2$. К сожалению, при этих расчетах фактически не принимались во внимание очень существенные для наших целей эффекты обмена и корреляции. Приближенный метод учета эффектов при вычислении $\varepsilon(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + \mathbf{K}, 0)$ был предложен в работе Горобченко и Максимова²¹. Гораздо сложнее ситуация с вычислением диагонального матричного элемента ДП. В этом случае нельзя пользоваться теорией возмущений, а необходимо учитывать когерентную перестройку энергетического спектра и волновых функций электронов в кристаллическом потенциале. В большинстве упомянутых работ изменением $\varepsilon_{el}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0)$ под действием слабого кристаллического потенциала обычно пренебрегалось. Ясно, однако, что этого делать нельзя. Легче понять это для случая малых импульсов \mathbf{q} . Основное изменение величины $\varepsilon_{el}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0)$ при этом происходит из-за изменения в кристаллическом поле плотности состояний электронов $N(0)$. Как известно, $N(0)$ меняется по крайней мере не меньше, чем на величину $(V_K/\varepsilon_F)^2$. Существуют, однако, ситуации^{69, 70}, где плотность состояний $N(0)$ меняется на величину первого порядка по псевдопотенциалу V_K . В этом случае изменения в $\varepsilon_{el}^{\text{macro}}(\mathbf{q}, 0)$, связанные с отличием диагонального матричного элемента ДП от случая однородного электронного газа, заведомо превышают вклад второго слагаемого в формуле (81). В общем же случае возможно любое соотношение между величиной вклада недиагональных матричных элементов в макроскопическую ДП и изменением диагонального матричного элемента. Таким образом, ДП однородного электронного газа при помещении его в слабое кристаллическое поле может как возрастать, так и уменьшаться.

Более благоприятная ситуация с точки зрения существования отрицательных значений статической ДП может возникать в металлах и полуметаллах с сильным кристаллическим полем, а именно, в тех случаях, когда в системе имеются конгруэнтные участки поверхности Ферми. Как известно⁷¹, диагональный матричный элемент поляризационного оператора

$$\Pi(\mathbf{q}) = \Pi_{\text{eff}}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}, \quad (82)$$

в этом случае расходится при импульсе \mathbf{q}_c , связывающем такие участки поверхности Ферми. Для макроскопической ДП $\varepsilon_{el}^{\text{macro}}(\mathbf{q}, 0)$ для импульсов \mathbf{q} вблизи вектора \mathbf{q}_c можно написать выражение, сходное с формулой (81):

$$\varepsilon_{el}^{\text{macro}}(\mathbf{q}, 0) = 1 - \frac{(4\pi e^2/q^2) \Pi(\mathbf{q})}{1 - V'_{xc}(\mathbf{q}) \Pi(\mathbf{q})} - \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Delta\varepsilon(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + \mathbf{K}, 0) \Delta\varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + 0, 0)}{\varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}, 0)}. \quad (83)$$

В этом выражении, в отличие от (81), суммирование ведется по всем векторам \mathbf{K} , в том числе и по $\mathbf{K} = 0$; через $\Delta\varepsilon(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + \mathbf{K}, 0)$ обозначена величина, не имеющая аномалий при $\mathbf{q} = \mathbf{q}_c$, $V'_{xc}(\mathbf{q})$ — обменно-корреляционное взаимодействие блоховских электронов. К сожалению, конкретные расчеты этой величины для блоховских электронов крайне трудны и фактически не проводились. При рассмотрении систем с конгруэнтными участками поверхности Ферми⁵⁷ обычно $V'_{xc}(\mathbf{q})$ полагается равным некоторой константе $-g^2$. Учитывая, что $\Pi(\mathbf{q}) < 0$, из выражения (83) видим,

что макроскопическая ДП таких систем становится отрицательной при выполнении условия

$$V'_{xc}(\mathbf{q}) = \frac{1}{|\Pi(\mathbf{q})|}. \quad (84)$$

Сравним это равенство с критерием (49) для появления отрицательных значений ДП в однородном электронном газе. Формально они имеют один и тот же вид, но фактически между ними имеется очень большое различие, связанное со свойствами поляризационного оператора. В однородном электронном газе $\Pi(\mathbf{q})$ остается конечным при любых импульсах \mathbf{q} , а поэтому критерий (49) может быть выполнен только при достаточно больших значениях константы обменно-корреляционного взаимодействия. В случае же систем с конгруэнтными участками поверхности Ферми из-за расходимости поляризационного оператора $\Pi(\mathbf{q})$ при импульсах $\mathbf{q} = \mathbf{q}_c$ критерий (84) выполняется при любых и в том числе сколько угодно малых константах обменно-корреляционного взаимодействия.

В этом месте необходимо, однако, привести следующие разъяснения. Как мы уже видели и в случае однородного электронного газа, при сильном обменно-корреляционном взаимодействии в системе существует возможность не только для появления отрицательных значений статической ДП, но и возможность фазового перехода в состояние с волной зарядовой или спиновой плотности^{50, 51}. Для однородного электронного газа мы смогли показать, что неустойчивости, связанные с ВЗП и ВСП, возникают при больших константах связи, или, соответственно, при меньших температурах, чем появление отрицательных значений $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$. Соответствующий анализ для систем с конгруэнтными участками поверхности Ферми, однако, отсутствует. Более того, обычно без детального анализа именно формула (84) рассматривается как критерий неустойчивости системы относительно ВЗП или ВСП. Это, конечно, неверно. Точно так же, как и в случае однородного электронного газа, условия неустойчивости системы относительно перехода в состояние с ВЗП или ВСП отличаются от формулы (84). К сожалению, выяснить для таких систем, что происходит раньше — появление отрицательных значений ДП или переход в состояние с ВЗП или ВСП, крайне трудно. Что более важно, этот вопрос может быть решен только в результате последовательного микроскопического рассмотрения конкретных систем. Соответствующие расчеты до настоящего времени, однако, не проводились.

Переходя к рассмотрению полупроводников и диэлектриков, прежде всего заметим, что недиагональные матричные элементы матрицы ДП в этом случае не являются малыми. Более того, при $\mathbf{q} \rightarrow 0$ диагональный матричный элемент стремится к некоторой конечной величине $\varepsilon_{e1}(0, 0)$, в то время как недиагональный матричный элемент $\varepsilon_{e1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + \mathbf{K}, 0)$ расходится как $\mathbf{q}\mathbf{K}/q^2$. Поэтому при вычислении макроскопической ДП диэлектрических систем нельзя ограничиться приближенным обращением матрицы $\varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', 0)$, как мы это делали для случая металлов.

Эффекты локального поля в диэлектрических системах изучались уже давно в рамках классической электродинамики. Было показано¹³⁻¹⁵, что эти эффекты в простейшем случае ведут к тому, что макроскопическая ДП системы отличается от простого выражения

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\rho\alpha, \quad (85)$$

где α — поляризуемость атомов или молекул среды и ρ — плотность атомов, и описывается известной формулой Лорентц — Лоренца

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi\rho\alpha}{1 - (4\pi/3)\rho\alpha}. \quad (86)$$

Из формулы (86) видно, что при больших значениях поляризуемости можно, казалось бы, надеяться на появление отрицательного знака ДП.

Ясно, однако, что аргументация, опирающаяся на выражение (86), не может рассматриваться всерьез, поскольку она относится, по существу, к значению $q = 0$, для которого ДП должна быть, как уже указывалось, положительной величиной. На самом деле увеличение ε при $q \rightarrow 0$ может привести, самое большее, к обращению ДП в бесконечность с последующей перестройкой системы в сегнетоэлектрическое состояние. Эта возможность уже давно была указана Слэтером¹⁴. Таким образом, для решения вопроса о возможности отрицательных значений ДП нужно располагать выражением более общим, чем формула Лорентц — Лоренца, и справедливым при $q \neq 0$. Существует очень большое число работ, посвященных микроскопическому вычислению ДП полупроводников и диэлектриков (см., например, ⁶²⁻⁶⁵, ⁷²⁻⁸¹ и обзор ⁴⁸). К сожалению, в большей части этих работ вычисления проводились в приближении хаотических фаз. К тому же, как это уже указывалось в начале этого раздела, во многих из этих работ отсутствует даже ясность по поводу возможности микроскопического вывода формулы Лорентц — Лоренца и пределов ее применимости. Поэтому мы остановимся на вычислении макроскопической ДП диэлектрических кристаллов несколько подробнее.

Прежде всего перепишем выражение для матрицы ДП, используя представление Ванье для волновых функций электронов:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{el}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', 0) = \\ = \delta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} - V(\mathbf{q} + \mathbf{K}) \sum_{\substack{\alpha, \beta, \gamma, \delta \\ n, n'}} A_{\alpha\gamma}^n(\mathbf{q} + \mathbf{K}) P_{\alpha\beta\gamma\delta}^{nn'}(\mathbf{q}) A_{\beta\delta}^{*n'}(\mathbf{q} + \mathbf{K}'), \end{aligned} \quad (87)$$

где введено обозначение

$$A_{\alpha\gamma}^n(\mathbf{q} + \mathbf{K}) = \int \varphi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{q} + \mathbf{K})\mathbf{r}} \varphi_{\gamma}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d^3r; \quad (88)$$

здесь $\varphi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ — функция Ванье электрона в α -й зоне, центрированная на атоме с координатой \mathbf{R}_n . Величина $P_{\alpha\beta\gamma\delta}^{nn'}$ — полный поляризационный оператор электронов, включающий эффекты обмена и корреляции. В матричном виде в соответствии с определением (76) он имеет вид

$$\hat{P} = \hat{P}_{\text{eff}} (1 - \hat{V}_{xc}^{-1} \hat{P}_{\text{eff}})^{-1}. \quad (89)$$

Обращение матрицы ДП (87) в этом представлении производится легко, и обратная ДП имеет вид⁴⁸

$$\begin{aligned} \varepsilon_{el}^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', 0) = \delta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} + \\ + V(\mathbf{q} + \mathbf{K}) \sum_{\substack{\alpha, \beta, \gamma, \delta \\ n, n'}} A_{\alpha\gamma}^n(\mathbf{q} + \mathbf{K}) S_{\alpha\beta\gamma\delta}^{-1nn'}(\mathbf{q}) A_{\beta\delta}^{*n'}(\mathbf{q} + \mathbf{K}'), \end{aligned} \quad (90)$$

где

$$S = \Pi^{-1} - \hat{V}. \quad (91)$$

В свою очередь матрица \hat{V} имеет вид

$$\hat{V} = \sum_{\mathbf{K}} A_{\alpha\gamma}^n(\mathbf{q} + \mathbf{K}) V(\mathbf{q} + \mathbf{K}) A_{\beta\delta}^{*n'}(\mathbf{q} + \mathbf{K}). \quad (92)$$

Подробный вывод формулы Лорентц — Лоренца с использованием соображений (89) — (92) имеется в работе Максимова и Мазина⁶². Для того чтобы пояснить природу противоречий, возникавших при попытках микроскопического вывода этой формулы, и понять условия, при которых возможно существование отрицательных значений $\varepsilon_{el}^{\text{macro}}(\mathbf{q}, 0)$, мы рассмотрим

решение уравнений (89)—(92) в случае простой двухуровневой модели в пренебрежении интегралами перекрытия на разных атомах

$$A_{\alpha\gamma}^n(\mathbf{q} + \mathbf{K}) = A_{\alpha\gamma}(\mathbf{q} + \mathbf{K}) \delta_{n0}.$$

Для этой модели матрица ДП имеет вид ⁶⁴

$$\varepsilon_{el}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', 0) = \delta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} - V(\mathbf{q} + \mathbf{K}) A(\mathbf{q} + \mathbf{K}) \Pi(0) A^*(\mathbf{q} + \mathbf{K}'), \quad (93)$$

где /

$$\Pi(0) = \frac{\Pi_{\text{eff}}(0)}{1 - V'_{xc}(0) \Pi_{\text{eff}}(0)}. \quad (94)$$

Матрица обратной ДП для этой модели легко вычисляется и равна

$$\varepsilon_{el}^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', 0) = \delta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} + V(\mathbf{q} + \mathbf{K}) A(\mathbf{q} + \mathbf{K}) \Pi'(\mathbf{q}) A^*(\mathbf{q} + \mathbf{K}'), \quad (95)$$

где $\Pi'(\mathbf{q})$ — приводимый поляризационный оператор

$$\Pi'(\mathbf{q}) = \frac{\Pi(0)}{1 - \sum_{\mathbf{K}} A(\mathbf{q} + \mathbf{K}) V(\mathbf{q} + \mathbf{K}) A^*(\mathbf{q} + \mathbf{K}) \Pi(0)}. \quad (96)$$

Макроскопическая ДП имеет вид

$$\varepsilon_{el}^{\text{macro}}(\mathbf{q}, 0) = 1 - V(\mathbf{q}) A(\mathbf{q}) \Pi''(\mathbf{q}) A^*(\mathbf{q}), \quad (97)$$

где

$$\Pi''(\mathbf{q}) = \frac{\Pi(0)}{1 - \sum_{\mathbf{K} \neq 0} A(\mathbf{q} + \mathbf{K}) V(\mathbf{q} + \mathbf{K}) A^*(\mathbf{q} + \mathbf{K}) \Pi(0)}. \quad (98)$$

Сравнивая выражение (97) с диагональным матричным элементом матрицы ДП (93), мы видим, что обращение матрицы и вычисление $\varepsilon_{el}^{\text{macro}}(\mathbf{q}, 0)$

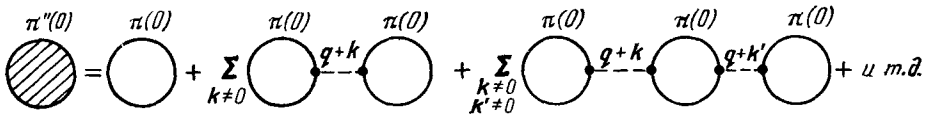


Рис. 2. Диаграммный ряд для приводимого поляризационного оператора $\Pi''(0)$. Точками обозначены формфакторы $A(\mathbf{q} + \mathbf{K})$.

сводится к замене поляризационного оператора $\Pi(0)$ на $\Pi''(0)$. Из выражения (98) для $\Pi''(0)$ видно, что переход от величины $\varepsilon_{el}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', 0)$ к макроскопической ДП является не чем иным, как учетом процессов переброса в прямом кулоновском межэлектронном взаимодействии. На диаграммном языке переход от оператора $\Pi(0)$ к $\Pi''(0)$ означает суммирование ряда, изображенного на рис. 2. При этом легко убедиться, что эта процедура всегда приводит к уменьшению $\varepsilon_{el}^{\text{macro}}(\mathbf{q}, 0)$ по сравнению с диагональным матричным элементом $\varepsilon_{el}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0)$.

Теперь мы выясним связь между выражением для макроскопической ДП и формулой Лорентц — Лоренца. С этой целью мы перепишем выражение для $\Pi''(0)$ в следующем виде:

$$\Pi''(0) = [\Pi_{\text{eff}}^{-1} - V_{xc} - \sum_{\mathbf{K} \neq 0} A(\mathbf{q} + \mathbf{K}) V(\mathbf{q} + \mathbf{K}) A^*(\mathbf{q} + \mathbf{K})]^{-1}. \quad (99)$$

Добавим в квадратные скобки и вычтем слагаемое $A(\mathbf{q}) V(\mathbf{q}) A^*(\mathbf{q})$. Можно показать ⁷⁵, что в пределе малых \mathbf{q} существует следующее

равенство:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \sum_{\mathbf{K}} A(\mathbf{q} + \mathbf{K}) V(\mathbf{q} + \mathbf{K}) A^*(\mathbf{q} + \mathbf{K}) =$$

$$= e^2 \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \varphi^*(\mathbf{r}) \varphi^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi(\mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}) + \frac{8\pi}{3} f^* f, \quad (100)$$

где

$$f = e \int d^3r \varphi^*(\mathbf{r}) r \varphi(\mathbf{r}). \quad (101)$$

Используя равенство

$$\lim_{q \rightarrow 0} A(\mathbf{q}) V(\mathbf{q}) A^*(\mathbf{q}) = 4\pi f^* f, \quad (102)$$

мы можем переписать формулу (99) в виде

$$[\Pi''(0)]^{-1} = \left[\Pi_{\text{eff}}^{-1}(0) - V'_{\text{xc}} - V_{\text{H}} - \frac{8\pi}{3} f^* f \right]^{-1}, \quad (103)$$

где мы ввели обозначение

$$V_{\text{H}} = e^2 \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \varphi^*(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi(\mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}). \quad (104)$$

V_{H} является по определению (104) хартриевским взаимодействием электронов на одном атоме. Первые три слагаемых в правой части формулы (103) могут быть выражены через атомную восприимчивость электронов

$$\chi_{\text{at}}^{-1} = \frac{1}{\rho} (\Pi_{\text{eff}}^{-1} - V'_{\text{xc}} - V_{\text{H}}), \quad (105)$$

где ρ — плотность атомов. Принимая во внимание определение поляризуемости атома

$$\alpha = - |f|^2 \chi_{\text{at}}, \quad (106)$$

мы можем окончательно переписать выражение (97) для макроскопической ДП в следующем виде:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \varepsilon_{\text{el}}^{\text{macro}}(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{4\pi\rho\alpha}{1 - (4\pi/3)\rho\alpha},$$

т. е. мы получаем в точности формулу Лорентц — Лоренца.

Как было разъяснено в работе ⁶², противоречия, возникавшие в целом ряде работ ^{63, 65, 68, 79, 81} в связи с микроскопическим выводом формулы Лорентц — Лоренца, были в основном связаны с неправильным определением атомной поляризуемости. Авторы этих работ определяли ее как

$$\alpha = - |f|^2 \Pi_{\text{eff}}.$$

В результате этого возникало отличие макроскопической ДП от формулы Лорентц — Лоренца из-за величины V_{H} . Рядом авторов ^{74, 78} было предположено, что величина V_{H} должна сокращаться с вкладом V'_{xc} , который в явном виде ими, однако, не учитывался. Ясно, что для многоэлектронных атомов такое сокращение в общем случае невозможно, именно поэтому в работе ⁸¹, например, утверждалось, что формула Лорентц — Лоренца справедлива лишь для одноэлектронных атомов.

Как видно из приведенного здесь модельного рассмотрения, а также из точного расчета, данного в работе ⁶², микроскопический вывод формулы Лорентц — Лоренца на самом деле основан лишь на двух предположениях. Во-первых, на пренебрежении эффектами обмена и корреляции между электронами на разных атомах (формула (94) для $\Pi(0)$). Это приближение физически означает, что мы учитываем лишь дипольное взаимодействие между возбужденными атомами во внешнем поле, но пренебре-

гаем всеми другими взаимодействиями между атомами, существующими и в отсутствие внешних полей. В частности, это означает, что мы не учитываем при выводе формулы Лорентц — Лоренца изменение атомных диполей за счет взаимного влияния атомов. Второе приближение связано с тем, что фактически рассматриваются точечные атомы и пренебрегается зависимостью поляризационного оператора атома Π от импульса \mathbf{q} (см. (100)). По этой же причине в разложении $\sum_{\mathbf{K}} A(\mathbf{q} + \mathbf{K}) \times \times V(\mathbf{q} + \mathbf{K}) A^*(\mathbf{q} + \mathbf{K})$ учитывается лишь дипольный момент атома и пренебрегается мультипольными вкладами.

Попытки обобщения формулы Лорентц — Лоренца, учитывающие мультипольные вклады в поляризуемость^{46, 82, 83}, а также изменение атомных диполей и влияние многоатомных и нелинейных поляризуемостей⁸⁴, были приведены в основном на полуфеноменологическом уровне. Поэтому достаточно трудно оценить фактический вклад этих эффектов в изменение макроскопической ДП по сравнению с результатом, даваемым формулой Лорентц — Лоренца. Ясно одно, что $\epsilon_{el}^{macro}(\mathbf{q}, 0)$ для случая сильно локализованных электронов достаточно быстро падает с ростом импульса \mathbf{q} ⁸², и, таким образом, появление отрицательных значений $\epsilon_{el}^{macro}(\mathbf{q}, 0)$ при $\mathbf{q} \neq 0$ в этом случае невозможно. Что касается полупроводниковых систем с делокализованными электронами, то в них нельзя отрицать возможности появления отрицательных значений $\epsilon_{el}^{macro}(\mathbf{q}, 0)$. Существенно, однако, что из-за наличия энергетической щели в спектре возбуждений таких систем в них невозможно появление $\epsilon_{el}^{macro}(\mathbf{q}, 0) < 0$ при сколько угодно малых значениях константы обменно-корреляционного взаимодействия, как это может быть в металлах с конгруэнтными участками поверхности Ферми.

Сколько-нибудь аккуратный анализ этой проблемы, однако, до сих пор отсутствует. В дальнейшем при рассмотрении ионного вклада в макроскопическую ДП мы будем исходить из положительных значений электронной ДП. Это предположение лишь усиливает последующие утверждения об отрицательном знаке полной ДП для некоторых классов твердых тел. Хотя подчеркнем еще раз, что проблема отрицательных значений электронной ДП является крайне важной и почти не исследованной.

в) Ионный вклад в полную диэлектрическую проницаемость

Перейдем к исследованию вопроса о том, могут ли эффекты, связанные с колебаниями ионов, изменить знак ДП и сделать его отрицательным. Начнем рассмотрение с простейшего случая — классического вигнеровского кристалла, который представляет собой систему точечных локализованных зарядов на нейтрализующей подложке. ДП такого кристалла может быть вычислена точно и имеет вид⁸⁵

$$\epsilon^{-1}(\mathbf{q}, 0) = 1 - \frac{\Omega_{p1}^2}{q^2} \sum_{\lambda} \frac{(\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_{q\lambda})^2}{\omega^2(\mathbf{q}, \lambda)}, \quad (107)$$

здесь $\Omega_{p1}^2 = 4\pi\rho Z^2 e^2 / M$ — плазменная частота зарядов, $\mathbf{e}_{q\lambda}$ и $\omega(\mathbf{q}, \lambda)$ — вектор поляризации и частота фононов кристалла. Динамическая матрица колебаний вигнеровского кристалла, определяющая его частоты колебаний, имеет вид

$$\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{\Omega_{p1}^2 q^{\alpha} q^{\beta}}{q^2} + \Omega_{p1}^2 \left(\sum_{\mathbf{K} \neq 0} \frac{(\mathbf{q} + \mathbf{K})_{\alpha} (\mathbf{q} + \mathbf{K})_{\beta}}{|\mathbf{q} + \mathbf{K}|^2} - \frac{\mathbf{K}_{\alpha} \mathbf{K}_{\beta}}{K^2} \right). \quad (108)$$

Из выражения для динамической матрицы колебаний следует, что вигнеровский кристалл имеет три моды колебаний — продольную и две поперечные. При этом частота продольной моды $\omega_L(\mathbf{q})$ при $\mathbf{q} \rightarrow 0$ стремится к Ω_{p1} , а поперечные моды колебаний $\omega_T(\mathbf{q})$ при $\mathbf{q} \rightarrow 0$ стремятся к нулю как q . Для квадратов фононных частот существует хорошо известное правило сумм⁵⁸

$$\sum_{\lambda} \omega^2(\mathbf{q}, \lambda) = \Omega_{p1}^2. \quad (109)$$

Макроскопическая ДП в соответствии с формулами (107) и (108) может быть записана в виде

$$\epsilon^{\text{масго}}(\mathbf{q}, 0) = 1 - \Omega_{p1}^2 \sum_{\lambda} \mathbf{q}^{\alpha} \mathbf{e}_{q\lambda}^{\alpha} [\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}(\mathbf{q})]^{-1} \mathbf{q}^{\beta} \mathbf{e}_{q\lambda}^{\beta}, \quad (110)$$

$$\tilde{\Phi}_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \Omega_{p1}^2 \left(\sum_{\mathbf{K} \neq 0} \frac{(\mathbf{q} + \mathbf{K})_{\alpha} (\mathbf{q} + \mathbf{K})_{\beta}}{|\mathbf{q} + \mathbf{K}|^2} - \frac{\mathbf{K}_{\alpha} \mathbf{K}_{\beta}}{\mathbf{K}^2} \right). \quad (111)$$

В частности, для векторов \mathbf{q} в направлении высокой симметрии кристалла имеем

$$\epsilon^{\text{масго}}(\mathbf{q}, 0) = 1 - \frac{\Omega_{p1}^2}{2\omega_T^2(\mathbf{q})}. \quad (112)$$

Учитывая правило сумм (109), мы видим, что статическая ДП вигнеровского кристалла является отрицательной при всех импульсах \mathbf{q} .

Можно показать, что эта отрицательность есть фактически следствие эффектов локального поля, связанных с отличием вигнеровского кристалла от бесструктурной модели «желе». Для этой цели мы запишем выражение для величины $\epsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$:

$$\epsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{\Omega_{p1}^2}{q^2} \sum_{\lambda} \frac{(\mathbf{q} \mathbf{e}_{q\lambda})^2}{\omega^2 - \omega^2(\mathbf{q}, \lambda)}. \quad (113)$$

Тогда для $\epsilon^{\text{масго}}(\mathbf{q}, \omega)$ мы будем иметь

$$\epsilon^{\text{масго}}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \Omega_{p1}^2 \sum_{\lambda} \mathbf{q}^{\alpha} \mathbf{e}_{q\lambda}^{\alpha} [\omega^2 - \tilde{\Phi}_{\alpha\beta}(\mathbf{q})]^{-1} \mathbf{q}^{\beta} \mathbf{e}_{q\lambda}^{\beta}. \quad (114)$$

Вспомня, что поляризуемость свободного иона $\alpha(\omega) = -\Omega_{p1}^2/4\pi\rho\omega^2$, мы можем переписать выражение для ДП вигнеровского кристалла для направлений высокой симметрии в следующем виде:

$$\epsilon^{\text{масго}}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi\rho\alpha(\omega)}{1 - 4\pi\rho G(\mathbf{q})\alpha(\omega)}; \quad (115)$$

здесь $G(\mathbf{q})$ — функция поправок на локальное поле:

$$G(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \left[\frac{(\mathbf{q}(\mathbf{q} + \mathbf{K}))^2}{q^2 |\mathbf{q} + \mathbf{K}|^2} - \frac{(\mathbf{q}\mathbf{K})^2}{q^2 \mathbf{K}^2} \right], \quad (116)$$

эта функция исчезает в однородной модели «желе». В статическом пределе $\omega \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow -\infty$ имеем

$$\epsilon^{\text{масго}}(\mathbf{q}, 0) = 1 - \frac{1}{G(\mathbf{q})}, \quad (117)$$

ричем, как это следует из определения $G(\mathbf{q})$ в устойчивой решетке, где $\frac{1}{L} > 0$ и $\omega_T^2 > 0$,

$$0 < G(\mathbf{q}) < 1,$$

о и приводит к отрицательности величины $\epsilon^{\text{масго}}(\mathbf{q}, 0)$.

Результаты, полученные для ДП вигнеровского кристалла, легко обобщить и на случай простых металлов ⁷ и показать, что их полная макроскопическая ДП может быть отрицательной. Причина этого для простых металлов та же самая, что и для вигнеровского кристалла, т. е. эффекты локального поля в системе точечных ионов. Рассматривая для простоты кулоновскую систему (например, металлический водород), мы получаем для $\epsilon_{\text{tot}}(\mathbf{q}, \omega)$ ⁷

$$\epsilon_{\text{tot}}(\mathbf{q}, \omega) = \epsilon_{\text{el}}(\mathbf{q}, \omega) + \frac{4\pi\rho\alpha(\omega)}{1 - 4\pi\rho G(\mathbf{q})\alpha(\omega)}, \quad (118)$$

где

$$\alpha(\omega) = -\frac{Z^2e^2}{M\epsilon_{\text{el}}(\mathbf{q}, 0)\omega^2},$$

и

$$G(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \left[\frac{(\mathbf{q}(\mathbf{q} + \mathbf{K}))^2}{q^2 |\mathbf{q} + \mathbf{K}|^2} \epsilon_{\text{el}}^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, 0) - \frac{(\mathbf{q}\mathbf{K})^2}{q^2 K^2} \epsilon_{\text{el}}^{-1}(\mathbf{K}, 0) \right]. \quad (119)$$

В статическом пределе

$$\epsilon_{\text{tot}}(\mathbf{q}, 0) = \epsilon_{\text{el}}(\mathbf{q}, 0) - \frac{1}{G(\mathbf{q})}. \quad (120)$$

Записывая выражение для динамической матрицы колебаний такого металла

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = & \frac{\Omega_{\text{pl}}^2 \mathbf{q}^\alpha \mathbf{q}^\beta}{q^2 \epsilon_{\text{el}}(\mathbf{q}, 0)} + \Omega_{\text{pl}}^2 \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \frac{(\mathbf{q} + \mathbf{K})_\alpha (\mathbf{q} + \mathbf{K})_\beta}{|\mathbf{q} + \mathbf{K}|^2} \epsilon_{\text{el}}^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, 0) - \\ & - \Omega_{\text{pl}}^2 \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \frac{\mathbf{K}_\alpha \mathbf{K}_\beta}{|\mathbf{K}|^2} \epsilon_{\text{el}}^{-1}(\mathbf{K}, 0), \quad (121) \end{aligned}$$

можно убедиться ⁷, что условие устойчивости $\omega_{\text{L}}^2(\mathbf{q}) > 0$ и $\omega_{\text{T}}^2(\mathbf{q}) > 0$ приводит к неравенству

$$0 < G(\mathbf{q}) < \epsilon_{\text{el}}^{-1}(\mathbf{q}, 0), \quad (122)$$

откуда и следует, что полная ДП такого металла является отрицательной. При вычислении ДП реальных простых металлов необходимо учесть отличие электрон-ионного потенциала от кулоновского в определении ДП и динамической матрицы колебаний. Для простого металла с одним атомом в элементарной ячейке и для векторов \mathbf{q} в направлении высокой симметрии выражение для полной ДП легко получается из общей формулы (70) в пренебрежении недиагональными матричными элементами $\epsilon_{\text{el}}^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', 0)$ с $\mathbf{K} \neq \mathbf{K}'$:

$$\epsilon_{\text{tot}}^{-1}(\mathbf{q}, 0) = \epsilon_{\text{el}}^{-1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0) \left[1 - \frac{\Omega_{\text{pl}}^2 \epsilon_{\text{el}}^{-1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0)}{\omega_{\text{L}}^2(\mathbf{q})} \left(\frac{V_{\text{ie}}(\mathbf{q})}{V_{\text{c}}(\mathbf{q})} \right)^2 \right]; \quad (123)$$

здесь $V_{\text{ie}}(\mathbf{q})$ — электрон-ионный псевдопотенциал, $V_{\text{c}} = 4\pi Ze^2/q^2$ — кулоновский потенциал.

Как видно из формулы (123), для простых металлов, так же как и в случае вигнеровского кристалла, существует увеличение ДП, связанное с отличием частоты продольной моды колебаний $\omega_{\text{L}}(\mathbf{q})$ от ее значения в модели «желе» ($\omega_{\text{L}}^2(\mathbf{q}) = \Omega_{\text{pl}}^2 / \epsilon_{\text{el}}(\mathbf{q}, 0)$). Однако в простом металле имеются и факторы, уменьшающие ДП. Они обусловлены малостью реального псевдопотенциала $V_{\text{ie}}(\mathbf{q})$ по сравнению с кулоновским потенциалом иона $V_{\text{c}}(\mathbf{q})$. Конкретные вычисления $\epsilon_{\text{tot}}(\mathbf{q}, 0)$ для простых металлов К, Al

и металлического водорода с использованием реальных фононных спектров ⁸⁶ для К и Al и расчетных данных ⁸⁷ для металлического водорода были проведены в работе авторов ⁷. Результаты этих расчетов приведены на рис. 3. Из него видно, что полная ДП металлов может иметь любой знак. В кулоновских же системах, где $V_{ie}(\mathbf{q}) = V_c(\mathbf{q})$ (т. е. в металлическом водороде), как это и следует из формулы (121)—(123), она всегда отрицательна.

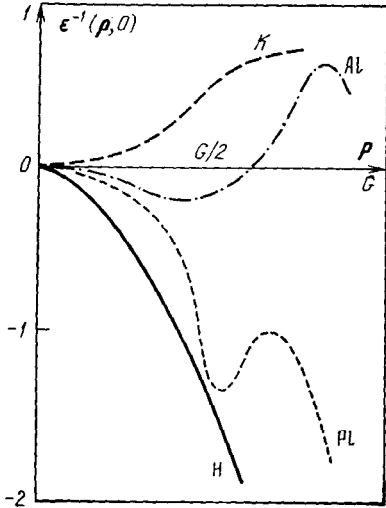


Рис. 3. Статическая диэлектрическая проницаемость простых металлов (К, Al, Pb и металлический водород) в зависимости от волнового вектора в направлении $(1, 0, 0)$. (G — период обратной решетки.)

Перейдем теперь к вычислению ионного вклада в полную ДП диэлектриков и полупроводников. С этой целью мы воспользуемся точным выражением (70). Вычисление при любых значениях импульсов в этом случае очень сложны и фактически до сих пор не проводились. Поэтому мы ограничимся рассмотрением малых импульсов \mathbf{q} и запишем полную ДП в следующем виде:

$$\frac{1}{\epsilon(0)} = \frac{1}{\epsilon(\infty)} - \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon^2(\infty)} \frac{4\pi e^2}{\Omega_1} \times \sum_{\substack{1, 1', \lambda \\ \alpha, \beta, \gamma}} \frac{Z_1^{\alpha\gamma}(\mathbf{q}) e_\lambda^\gamma(1, \mathbf{q}) Z_{1'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) e_\lambda^\beta(1', \mathbf{q})}{\sqrt{M_1} \sqrt{M_{1'}} \omega_\lambda^2(\mathbf{q})}, \quad (124)$$

где мы ввели обычные в теории диэлектриков обозначения

$$\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \epsilon_{\text{tot}}(\mathbf{q}, 0) = \epsilon(0)$$

и

$$\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \epsilon_{e1}^{-1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0) = \frac{1}{\epsilon(\infty)}. \quad (125)$$

Динамическую матрицу колебаний $\tilde{\Phi}_{11}^{\alpha\beta}$ (121) удобно также переписать с помощью тензоров эффективных зарядов $Z_1^{\alpha\beta}$, выделяя вклад дальнедействующих кулоновских полей ^{56, 57}

$$\tilde{\Phi}_{11}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \bar{\Phi}_{11}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) + \frac{4\pi e^2}{\Omega} \epsilon_{e1}^{-1}(\mathbf{q} + 0, \mathbf{q} + 0, 0) \sum_{\gamma} Z_1^{\gamma\alpha}(\mathbf{q}) Z_1^{\gamma\beta}(\mathbf{q}), \quad (126)$$

где $\bar{\Phi}$ представляет собой вклад упругих короткодействующих сил и ее микроскопическое определение включает элементы матрицы $\epsilon_{e1}^{-1}(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \mathbf{q} + \mathbf{K}', 0)$ с векторами \mathbf{K} и $\mathbf{K}' \neq 0$.

Из выражения (124) получим

$$\epsilon(0) = \epsilon(\infty) - \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \sum_{\substack{1, 1', \lambda \\ \alpha, \beta, \gamma}} Z_1^{\alpha\gamma}(\mathbf{q}) e_\lambda^\gamma(1, \mathbf{q}) [\bar{\Phi}_{11}^{\alpha\delta}]^{-1} Z_1^{\delta\beta}(\mathbf{q}) e_\lambda^\beta(1', \mathbf{q}). \quad (127)$$

В неполярных диэлектриках второе слагаемое в формуле (127) обращается в нуль при $\mathbf{q} \rightarrow 0$ и мы имеем $\epsilon(0) = \epsilon(\infty)$. В полярных же полупроводниках и диэлектриках второе слагаемое в пределе $\mathbf{q} \rightarrow 0$ сводится к следующей величине ^{57, 78}:

$$\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \sum_{\substack{1, 1', \lambda \\ \alpha, \beta, \gamma}} Z_1^{\alpha\gamma}(\mathbf{q}) e_\lambda^\gamma(1, \mathbf{q}) [\bar{\Phi}_{11}^{\alpha\delta}]^{-1} Z_1^{\delta\beta}(\mathbf{q}) e_\lambda^\beta(1', \mathbf{q}) = \frac{\omega_{10}^2 - \omega_{L0}^2}{\omega_{10}^2} \epsilon(\infty), \quad (128)$$

где ω_{LO}^2 — квадрат частоты продольной оптической моды и ω_{TO}^2 — квадрат поперечной оптической моды. В результате для полярных диэлектриков при $q \rightarrow 0$ мы получаем из (127) и (128) хорошо известное соотношение Лиддана — Сакса — Теллера

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2}. \quad (129)$$

Понять различие в поведении полной ДП диэлектриков и металлов проще всего, используя непосредственно формулу (124). Переписывая эту формулу применительно к случаю не более двух атомов в элементарной ячейке и для вектора в направлении высокой симметрии, имеем

$$\frac{1}{\varepsilon(0)} = \frac{1}{\varepsilon(\infty)} - \frac{4\pi e^2}{\varepsilon^2(\infty)} \sum_{1, 1'} \frac{Z_1^{\alpha\gamma}(q) e_L^\gamma(1, q) Z_1^{\beta\delta}(q) e_L^\delta(1', q)}{\Omega \sqrt{M_1} \sqrt{M_1'} \omega_L^2(0)}; \quad (130)$$

здесь мы оставим только вклад продольной оптической моды, так как остальные моды дают в пределе $q \rightarrow 0$ исчезающий как q^2 вклад^{56, 88}. В этом плане диэлектрики радикально отличаются от металлов, в которых в обратную ДП дают вклад и продольные акустические моды колебаний даже при $q \rightarrow 0$. Это происходит из-за различного поведения величины $\varepsilon_{el}^{-1}(q \rightarrow 0, q \rightarrow 0, 0)$, в металлах и диэлектриках. Хотя в металлах, так же как и в диэлектриках, вклад акустических колебаний дает исчезающе-малый вклад $\approx q^2$, но одновременно обращается в нуль по тому же закону и величина $\varepsilon_{el}^{-1}(q \rightarrow 0, q \rightarrow 0, 0)$.

Таким образом, в диэлектрике из-за конечного значения электронной ДП $\varepsilon(\infty)$ происходит существенное уменьшение относительной величины ионного вклада в полную ДП. В частности, в неполярных диэлектриках, как это уже было показано, он вообще отсутствует.

В полярных же диэлектриках вклад оптической моды в (130), хотя и отрицателен, как в металлах, но всегда меньше по абсолютной величине, чем $1/\varepsilon(\infty)$, и приводит к соотношению (129).

Полученные формулы показывают, что при $q \rightarrow 0$ макроскопическая ДП диэлектриков является положительной величиной. При $q \neq 0$ в ДП диэлектрика начинают давать вклад все моды колебаний и поскольку ионное слагаемое в формуле (130) отрицательно, можно, вообще говоря, ожидать, что начиная с некоторого импульса q_0 это слагаемое превысит электронный вклад, и полная ДП в диэлектрике тоже станет отрицательной. Наиболее вероятна такая ситуация в полупроводниках с узкой запрещенной зоной.

Хорошо известно, что электронная ДП в узкозонных полупроводниках (таких, например, как Si и Ge) не отличается от металлической для достаточно больших волновых векторов $q > q_0$, где $q_0 \approx E_g/v_F$; здесь E_g — ширина энергетической щели в полупроводнике и v_F — фермиевская скорость для свободных электронов с плотностью, равной плотности валентных электронов полупроводника. Таким образом, можно надеяться, что статическая макроскопическая ДП полупроводников при импульсных $q > q_0$ отрицательна, как и в металле. Естественно, что для подтверждения этого вывода необходимо проведение конкретных расчетов ДП полупроводников.

В заключение этого раздела мы кратко коснемся вопроса о поведении ДП в пределе $q \rightarrow 0$ и необходимости выполнения условия $\varepsilon(q=0, 0) > 1$. Как мы уже убедились, макроскопическая ДП в непроводящих кристаллах (диэлектриках и полупроводниках) при $q = 0$ всегда положительна. Если она окажется отрицательной при отличных от нуля значениях q ,

то существует некоторый конечный импульс q_0 , определяемый внутренними параметрами системы, при котором ДП может изменить свой знак.

Совершенно иная ситуация в металлах, и вообще в системах с локализованными зарядами. Как это показано в работе ⁷ и видно из формулы (123) данного обзора, для простых металлов ДП может оставаться отрицательной вплоть до сколько угодно малых значений импульса q . Аналогичная ситуация, как это следует из работы ⁸, имеет место и для однокомпонентной и двухкомпонентной классической плазмы (см. выше, гл. 2). Таким образом, в металле не существует никаких внутренних параметров, определяющих значение импульса q_0 , при которых ДП становится положительной величиной. В неограниченном металле условие $\varepsilon(q, 0) > 1$ выполняется не как предельное соотношение $\lim_{q \rightarrow 0} \varepsilon(q, 0) > 1$, а лишь для одной изолированной точки $q \equiv 0$ *).

В металле конечных размеров эти особенности проявляются на импульсах $q \sim 1/L$, где L — размеры кристалла, и только начиная с этих импульсов $q < 1/L$, макроскопическая ДП металла удовлетворяет условию $\varepsilon(q, 0) > 1$. Физически это связано с тем обстоятельством, что металл конечных размеров $\sim L$ во внешнем потенциале, волновой импульс которого $q < 1/L$, ведет себя как большой макроскопический диполь с поляризуемостью $\sim L^3$. Дипольный вклад в статическую ДП всегда положителен, он и приводит к положительным значениям полной макроскопической ДП металла при $q < 1/L$. При импульсах же $q > 1/L$ мы как бы попадаем внутрь диполя, где его вклад отсутствует. При стремлении объема металла к бесконечности вклад этого диполя вырождается в δ -функцию при $q = 0$.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из проведенного в предыдущих главах рассмотрения видно, что существование отрицательных значений статической ДП в действительности не только не противоречит никаким общим принципам, но имеет место у широкого класса веществ. Более того, в ряде систем, как, например, в квантовой или классической плазме вблизи температуры кристаллизации существование отрицательных значений статической ДП является просто неизбежным.

Как подробно показано в этом обзоре, возможность существования неравенства $\varepsilon(q, 0) < 0$ обусловлена эффектами локального поля, т. е. отличием эффективного поля, действующего на частицы среды, от среднего поля в системе. Как видно из рассмотрения однородной плазмы, эти эффекты могут привести к отрицательным значениям $\varepsilon(q, 0)$ только в сильно неидеальных системах, где параметр взаимодействия существенно больше единицы ($r_s \gg 1$, $\Gamma \gg 1$). В некоторых кристаллических металлах или полуметаллах появляется возможность для выполнения неравенства $\varepsilon_{el}(q, 0) < 0$ для электронной части ДП и при малых значениях межэлектронного взаимодействия. Такая ситуация может осуществляться в том случае, если в металле имеются конгруэнтные участки поверхности Ферми, приводящие к аномально большой поляризуемости системы на импульсе q_0 , соединяющем эти участки. Это же обстоятельство, т. е. аномально большая поляризуемость, является причиной перехода металла в состояние с волной плотности спина или заряда, что может препятствовать появлению отрицательных значений статической ДП. К сожалению, количественные расчеты таких систем очень трудны, и поэтому в настоя-

*) То обстоятельство, что для ДП металла точка $q \equiv 0$ является выделенной, уже подчеркивалось в работе Изюмы ⁸⁹.

щее время очень затруднительно ответить на вопрос о реальном существовании неравенства $\epsilon_{el}(\mathbf{q}, 0) < 0$ в таких металлических системах.

Как показано в этом обзоре, гораздо более определенным в этом плане является проблема знака полной статической ДП кристалла, связанная с ионным вкладом в ДП. Эффекты локального поля в системе точечных локализованных ионов довольно легко вычисляются и оказываются весьма большими. Ионный вклад в величину $\epsilon_{tot}^{-1}(\mathbf{q}, 0)$ является отрицательным для всех кристаллов. В металлах этот вклад приводит в большинстве случаев к отрицательности полной статической ДП ($\epsilon_{tot}(\mathbf{q}, 0) < 0$). В диэлектриках же при малых импульсах ионный вклад в $\epsilon_{tot}^{-1}(\mathbf{q}, 0)$ оказывается недостаточным для появления отрицательных значений $\epsilon_{tot}(\mathbf{q}, 0)$. Как показано в обзоре, это различие между металлами и диэлектриками обусловлено не величиной ионного вклада в $\epsilon_{tot}(\mathbf{q}, 0)$ самой по себе, а различием в поведении электронной части ДП. Физически различие связано с существованием в металле полной экранировки и ее отсутствием в диэлектрике.

В этом обзоре мы не рассматривали вопросов, связанных с другими свойствами систем с отрицательной статической ДП, исключая их свойства стабильности. Мы практически не рассматривали также вопроса о соотношении между проблемой высокотемпературной сверхпроводимости и знаком ДП. Ясно, что все эти вопросы требуют более подробного исследования.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Д. А. Киржницу за ценные обсуждения проблемы и помощь в работе, а также В. Л. Гинзбургу за поддержку этой работы и полезные дискуссии.

Один из авторов (Е. Г. М.) выражает также искреннюю благодарность профессорам Б. Мюльшлегелю, Е. Мюллер-Хартманну, Г. Эйленбергеру, О. К. Андерсену и Х. Билцу за ценные дискуссии и гостеприимство, оказанные ему во время визита в ФРГ, в течение которого была подготовлена значительная часть этого обзора.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Cohen M. L., Anderson P. W.— In: Superconductivity in d- and f-band Metals/ Ed. D. H. Douglass.— N. Y.: AIP, 1972—P. 17.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред.— М.: Гостехиздат, 1957.
3. Пайнс Д., Нозьер Ф. Теория квантовых жидкостей.— М.: Мир, 1967.
4. Martin P.— Phys. Rev., 1967, v. 161, p. 143.
5. Киржниц Д. А.— УФН, 1976, т. 119, с. 367.
6. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости/Под ред. В. Л. Гинзбурга, Д. А. Киржница.— М.: Наука, 1977.
7. Долгов О. В., Максимов Е. Г.— Письма ЖЭТФ, 1978, т. 28, с. 3.
8. Fasolino A., Parrinello M., Tosi M. P.— Phys. Lett. Ser. A, 1978, v. 66, p. 119.
9. Vaus M., Hansen J. P.— Phys. Rept., 1980, v. 59, № 1.
10. Cohen M. L.— Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 20, p. 1022.
11. Rajagopal A. K.— Ibid., p. 1020.
12. Dolgov O. V., Kirzhnits D. A., Maksimov E. G.— Preprint Lebedev Physical Institute, № 278.— Moscow, 1978; Rev. Mod. Phys., 1981, v. 53, p. 81.
13. Тамм И. Е. Основы теории электричества.— М.: Наука, 1977.
14. Слатер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы.— М.: Мир, 1969.
15. Скандави Г. Й. Физика диэлектриков.— М.; Л.: Гостехиздат, 1949.
16. Hedin L., Lundquist S.— In: Solid State Physics/Ed. F. Seitz, D. Turnbull.— N. Y.: Academic Press, 1969,— V. 23, p. 1.
17. Lundquist S.— In: Electrons in Crystalline Solids.— Vienna: IAEA, 1973.— P. 281.
18. Бровман Е. Г., Каган Ю. М.— УФН, 1974, т. 112, с. 369.

19. Kugler A. A.— J. Stat. Phys., 1975, v. 12, p. 35.
20. Care C. M., March N. H.— Adv. Phys., 1975, v. 24, p. 101.
21. Горобченко В. Д., Максимов Е. Г.— УФН, 1980, т. 130, с. 65.
22. Lindhart J.— Kgl. Dan. Vid. Sel. Mat-Fys. Medd., 1954, v. 28, № 8.
23. Hohenberg P., Koh n W.— Phys. Rev. Ser. B, 1964, v. 36, p. 864.
24. Koh n W., Sham L. J.— Ibid. Ser. A, 1965, v. 140, p. 1133.
25. Sham L. J.— Ibid. Ser. B, 1973, v. 7, p. 4357.
26. Stoddart J. C., Hanks P.— J. Phys. Ser. C, 1977, v. 10, p. 3167.
27. Gunnarsson O., Lundqvist B. I.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 13, p. 4274.
28. Gunnarsson O., Jonson M., Lundqvist B. I.— Ibid., 1979, v. 20, p. 3136.
29. Stott M. J., Zaremba E.— Ibid. Ser. A, 1980, v. 21, p. 12.
30. Perdew J. P., Langreth D. C.— Sol. State Comm., 1975, v. 17, p. 1425.
31. Kawazoe Y., Yasuhara H., Watabe M.— J. Phys. Ser. C, 1977, v. 10, p. 3293.
32. Kimball J. C.— Phys. Rev. Ser. A, 1973, v. 7, p. 1648.
33. Niklasson G.— Ibid. Ser. B, 1974, v. 10, p. 3058.
34. Marmin N. D.— Ibid., 1968, v. 176, p. 250.
35. Seperley D.— Ibid. Ser. B, 1978, v. 18, p. 3126.
36. Devreese J. T., Brosens F., Lemmens L. F.— Ibid., 1980, v. 21, p. 1363.
37. Нараев Э. А.— УФН, 1975, т. 117, с. 437.
38. Wisner N., Cohen M. H.— J. Phys. Ser. C, 1969, v. 2, p. 193.
39. Van Horn H. N.— Phys. Rev. 1967, v. 157, p. 342.
40. Hansen J. P.— Ibid. Ser. A, 1973, v. 8, p. 3096.
41. Ginosa M.— Progr. Theor. Phys., 1974, v. 52, p. 1737.
42. March M. H., Tosi M. P.— Ann. Phys. (N. Y.), 1973, v. 81, p. 414.
43. Hansen J. P., McDonald I. R.— Phys. Rev. Ser. A, 1975, v. 11, p. 2111.
44. Edwards F. G., Enderby J. E., Rowe R. A., Page D. I.— J. Phys. Ser. C, 1975, v. 8, p. 3443.
45. Dallacasa V.— Zs. Naturforsch., 1977, Bd. 32a, s. 644.
46. Агранович В. М., Гинзбург В. Л.— Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов.— М.: Наука, 1979.
47. Платцман Ф., Вольф П. Волны и взаимодействия в плазме твердого тела.— М.: Мир, 1975.
48. Hanke W.— Adv. Phys., 1978, v. 27, p. 287.
49. Adler S.— Phys. Rev., 1962, v. 126, p. 413.
50. Wisner N.— Ibid., 1963, v. 129, p. 62.
51. Максимов Е. Г.— ЖЭТФ, 1975, т. 69, с. 2236.
52. Караимов Е. А., Максимов Е. Г.— ЖЭТФ, 1978, т. 74, с. 681.
53. Долгов О. В.— Автореферат кандидатской диссертации.— М.: МФТИ, 1978.
54. Hinkelmann H.— J. Phys. Ser. F, 1975, v. 5, p. 93.
55. Sham L. J.— Phys. Rev., 1968, v. 175, p. 1171.
56. Pick R. M., Cohen M. H., Martin R. M.— Ibid., Ser. B, 1970, v. 1, p. 910.
57. Pick R. M.— Adv. Phys., 1970, v. 19, p. 269.
58. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах.— М.: Мир, 1965.
59. Stoddart J. C., Hanks P.— J. Phys. Ser. C, 1978, v. 11, p. 1813.
60. Singhal S. P., Callaway J.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 14, p. 2347.
61. Успенский Ю. А.— ЖЭТФ, 1979, т. 76, с. 1620.
62. Maksimov E. G., Mazin I. I.— Sol. State Comm., 1978, v. 27, p. 527.
63. Falter C., Selmk e M.— Ibid., 1979, v. 33, p. 667.
64. Johnson D. L.— Phys. Rev. Ser. B, 1974, v. 9, p. 4475.
65. Lanno M.— J. de phys., 1977, t. 38, p. 473.
66. Moore R. A., Perdew I. P., Vosko S. H.— Can. J. Phys., 1974, v. 52, p. 1304.
67. Sturm K.— Zs. Phys. Ser., B, 1976, Bd. 25, S. 247.
68. Johnson R.— Kgl. Danske Viden. Selsk. Mat.-Phys. Medd., 1970, v. 37, p. 9.
69. Долгов О. В., Карахтанов В. С.— Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР), 1978, № 9, с. 7.
70. Ashcroft N. M.— Phys. Rev. Ser. B, 1979, v. 19, p. 4906.
71. Копаев Ю. В.— Тр. ФИАН СССР, 1975, т. 86, с. 3.
72. Гандельман Г. М., Ермаченко В. М.— ЖЭТФ, 1963, т. 45, с. 522.
73. Van Vechten J. A., Martin R. M.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 28, p. 446.
74. Onodera Y.— Progr. Theor. Phys., 1973, v. 49, p. 37.
75. Louie S. C., Chelikowsky J. R., Cohen M. L.— Phys. Rev. Lett., 1975, v. 34, p. 155.
76. Inkson J. C.— J. Phys. Ser. C, 1974, v. 7, p. 1571.

77. Hanke W., Sham L. J.— Phys. Rev. Ser. B, 1975, v. 12, p. 1975.
78. Sinha S. K., Gupta R. P., Price P. L.— Ibid., 1974, v. 9, p. 2564.
79. Giaquinta P. V., Parrinello M., Tosatti E., Tosi M. P.— J. Phys. Ser. C, 1976, v. 9, p. 2031.
80. Oliveira L. E., Ortuno M.— Sol. State Comm., 1980, v. 33, p. 821.
81. Gunn J. M. F., Ortuno M.— J. Phys. Ser. C, 1980, v. 13, p. 1669.
82. Хохлов Ю. К.— Тр. ФИАН СССР, 1972, т. 59, с. 221.
83. Агранович В. М.— УФН, 1974, т. 112, с. 143.
84. Sipe J. E.— Can. J. Phys., 1978, v. 56, p. 199.
85. Bagchi A.— Phys. Rev., 1969, v. 178, p. 707.
86. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциалов.— М.: Мир, 1973.
87. Beck H., Straus D.— Helv. Phys. Acta, 1975, v. 48, p. 655.
88. Vogel P.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 13, p. 694.
89. Izuyama T.— Progr. Theor. Phys., 1973, v. 50, p. 841.