

**ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВАКАНСИЙ В ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ**

*В. В. Ковшевский\*, Д. В. Оленев, Ю. Х. Векилов*

*Московский государственный институт стали и сплавов  
117936, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 18 июня 1997 г.

Развит метод расчета энергии образования вакансий, применимый как к кристаллическим, аморфным, так и к квазикристаллическим структурам. В приближении сильной связи выполнены расчеты для сетей Аммана–Маккея с различными типами декораций. Показано, что наименьшей энергией образования вакансий обладает наиболее плотноупакованная структура, для которой энергия образования вакансий значительно меньше по сравнению с кристаллическим состоянием. Это может объяснить экспериментальные данные о повышенной концентрации вакансии в квазикристаллах по сравнению с кристаллическими объектами [1].

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Экспериментально, методом аннигиляции позитронов, обнаружено, что в квазикристаллах концентрация точечных дефектов на несколько порядков выше по сравнению с кристаллическим случаем. Высказывалось предположение, что структурные модели икосаэдрических квазикристаллов на основе сети Аммана–Маккея (двухфрагментарной модели структурного остова квазикристалла) не могут объяснить подобные концентрации точечных дефектов [1]. Однако это предположение не было подтверждено надежными физическими аргументами, главным образом, из-за топологической сложности структуры икосаэдрических квазикристаллов. Цель настоящей работы — показать, что в рамках двухфрагментарной структурной модели квазипериодического объекта можно объяснить повышенную концентрацию вакансий. Для этого в работе развит метод расчета энергии образования вакансий в икосаэдрических структурах, использующий метод рекурсий (цепных дробей). Поскольку численные расчеты для реального квазикристалла довольно громоздки, то для изучения общих закономерностей объектом исследования был выбран кластер сети Аммана–Маккея, полученной проецированием из шестимерного пространства и декорированной атомами железа в различных позициях. Выбор железа позволил ввиду локализованного характера  $d$ -орбиталей ограничиться в расчетах методом сильной связи взаимодействием ближайших соседей. Расчеты проводились для одиночных вакансий — дефектов Шоттки.

Статья построена следующим образом. Методика расчета изложена в разд. 2. В разд. 3 представлены результаты вычислений и дан их анализ. Раздел 4 содержит выводы.

---

\*E-mail: vict28@yahoo.com

## 2. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Энергия образования вакансии определяется следующим образом:

$$E_V = E(N - 1, V) - E(N - 1, 0), \quad (1)$$

где  $E(N - 1, V)$  и  $E(N - 1, 0)$  — энергии кластеров из  $(N - 1)$  атомов соответственно с вакансией и без нее. Это выражение можно переписать в следующем виде [2]:

$$E_V = [E(N - 1, V) - E(N, 0)] + [E(N, 0) - E(N - 1, 0)], \quad (2)$$

где  $E(N, 0)$  — энергия кластера из  $N$  атомов.

Первое слагаемое в квадратных скобках отвечает энергии удаления атома из кластера на бесконечность, второе слагаемое описывает изменение энергии идеального кластера при изменении числа атомов от  $(N - 1)$  до  $N$ . При большом  $N$  можно положить

$$E(N, 0) - E(N - 1, 0) \approx \frac{E(N, 0)}{N}. \quad (3)$$

Подставляя (3) в (2), получим

$$E_V = E(N - 1, V) - E(N, 0) + \frac{E(N, 0)}{N}. \quad (4)$$

Полная энергия кластера может быть записана в виде суммы, в выражение для которой наряду о борн-майеровским отталкиванием ионных остовов, определяемом в парном приближении [3], входит притяжение, обусловленное ковалентной гибридизацией электронных состояний на разных атомах:

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum'_{i,j} \varphi(|r_{ij}|) + 2 \int_{-\infty}^{E_F} \rho(E) E dE. \quad (5)$$

Штрих у знака суммы в первом члене означает, что слагаемое с  $i = j$  опущено,  $E_F$  — энергия Ферми. Обозначая первое слагаемое в (5) через  $W$ , (4) можно переписать следующим образом:

$$E_V = (W_1 - W_2) + 2 \left\{ \int_{-\infty}^{E_{F1}} \rho_1(E) E dE - \int_{-\infty}^{E_{F2}} \rho_2(E) E dE \right\} + \frac{1}{N} \left( W_2 + 2 \int_{-\infty}^{E_{F2}} \rho_2(E) E dE \right), \quad (6)$$

где индексы 1 и 2 относятся соответственно к кластерам с дефектом и без дефекта.

Для построения кластерного гамильтониана, необходимого для расчета второго и третьего слагаемых в (6), можно использовать приближение сильной связи, справедливое в случае переходных металлов. Гамильтониан задачи выглядит следующим образом:

$$H = \sum_{i,\lambda} |i\lambda\rangle \mathcal{E}_d^i |i\lambda\rangle + \sum'_{\substack{i,j \\ \lambda,\mu}} |i\lambda\rangle h_{i\lambda,j\mu} |j\mu\rangle, \quad (7)$$

где  $i, j$  — индексы, нумерующие атомы кластера;  $\lambda, \mu$  — индексы атомных  $d$ -орбиталей;  $\langle i\lambda | j\mu \rangle = \delta_{ij}\delta_{\lambda\mu}$  (ортогональность базиса);  $h_{i\lambda, j\mu}$  — матричные элементы Костера–Слетера в двухцентровом приближении [4]. Штрих у знака суммы во втором члене означает, что слагаемое с  $i = j$  опущено. В силу однокомпонентности системы все атомные уровни с энергией  $\mathcal{E}_d^i$  можно считать одинаковыми и положить равными нулю.

Нетрудно показать (см. Приложение), что (6) с учетом (7) можно переписать следующим образом:

$$E_V = (W_1 - W_2) + \frac{1}{N} \left\{ W_2 + 2 \int_{-\infty}^{E_F} \rho(E) E dE \right\} + 2 \sum_{\alpha=1}^5 \left\{ \sum_i z_{i\alpha}^{(2)} - \sum_i p_{i\alpha}^{(2)} + (N_{p\alpha}^{(2)} - N_{z\alpha}^{(2)}) E_F \right\}, \quad (8)$$

где  $\rho$  и  $E_F$  — плотность состояний и энергия Ферми бездефектного кластера, рассчитанные при помощи рекурсионного метода (см. Приложение);  $z_{i\alpha}^{(2)}(p_{i\alpha}^{(2)})$  — нули (полюсы) матричного элемента резольвенты, полученного из матрицы гамильтониана с  $\alpha - 1$  удаленными строками и столбцами, лежащие ниже энергии Ферми бездефектного кластера;  $N_{z\alpha}^{(2)}(N_{p\alpha}^{(2)})$  — число нулей  $z_{i\alpha}^{(2)}$  (полюсов  $p_{i\alpha}^{(2)}$ ).

В работе эффекты релаксации при образовании вакансии не учитывались. Такое приближение в определенной степени оправдано для плотноупакованных структур, где эффекты релаксации дают вклад в энергию образования вакансии в размере нескольких процентов [5].

### 3. ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВАКАНСИЙ В КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРАХ

Энергии образования вакансий рассчитывались в приближении сильной связи для трех типов декорации ромбоэдров сети Аммана–Маккея атомами железа. Сеть Аммана–Маккея (трехмерная упаковка Пенроуза), являющаяся одной из наиболее распространенных моделей остова структуры квазикристаллов, получается при помощи двух структурных блоков [6–9] — острого и тупого ромбоэдров. Если заполнить эти ромбоэдры атомами (поместить атомы в вершины, в центры граней и т. д.), то получится так называемая декорированная сеть Аммана–Маккея. Вся упаковка характеризуется длиной ребра ромбоэдра  $a_R$ , которая для реальных квазикристаллов порядка нескольких ангстрем (5–6 Å) [8, 9].

Для каждого типа декорации исследовалась топология структуры — было выделено от 20 до 121 различных локальных конфигураций атомов. Для проверки методики был проведен расчет энергии образования вакансии в ОЦК-железе. Использовался кластер, состоящий из 1024 атомов. С целью подавления поверхностных эффектов вычисления проводились для внутренней части кластера (первые три координационные сферы от центрального узла для ОЦК-железа). Так как железо — переходный  $3d$ -металл, то при расчете электронного вклада учитывались атомы первых двух координационных сфер (увеличение размера кластера и числа учитываемых координационных сфер несущественным образом влияло на результаты). Хотя релаксация не учитывалась, следует

отметить, что релаксационная поправка в ОЦК-железе может достигать 40–50% от рассчитываемой энергии образования вакансии [10]. Вычисленная энергия образования вакансии составила 1.94 эВ, что находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными, которые лежат в интервале энергий от 1.3 эВ до 1.6 эВ для железа с ОЦК-структурой [11]. Таким образом, результаты расчета подтвердили хорошую применимость методики для обычных кристаллических объектов.

Для каждого исследуемого кластера (в качестве кластера использовался фрагмент сети Аммана–Маккея) предварительно был проведен анализ топологии с целью выделения неэквивалентных локальных атомных конфигураций.

При топологическом анализе примитивной сети Аммана–Маккея (атомы расположены только в вершинах ромбоэдров) использовалась классификация Хенли [12] для обозначения различных локальных топологических конфигураций. При учете атомов на ближайших трех координационных сферах локальная конфигурация характеризуется четырьмя индексами  $(\alpha\beta\gamma)_p$ , где  $\alpha$  — число  $a$ -связей, выходящих из узла ( $a$  — радиус первой координационной сферы);  $\beta$  — число  $b$ -связей, выходящих из узла ( $b$  — радиус второй координационной сферы);  $\gamma$  — число  $c$ -связей, выходящих из узла ( $c$  — радиус третьей координационной сферы);  $p$  — число  $b$ -связей, образующих почти завершенное кольцо вокруг  $a$ -связей [12].

Согласно данной классификации в случае примитивной декорации можно выделить 27 различных конфигураций.

Частоту встречаемости локальной конфигурации можно определить по формуле

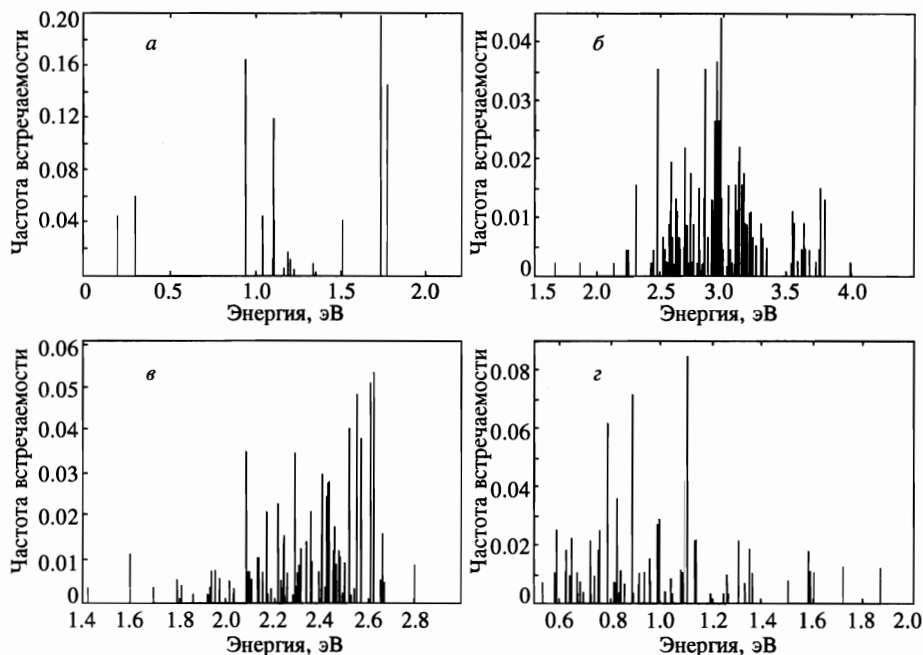
$$\xi_{(\alpha\beta\gamma)_p} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_{(\alpha\beta\gamma)_p}}{N}, \quad (9)$$

где  $N_{(\alpha\beta\gamma)_p}$  — число локальных конфигураций в исследуемой части кластера, обладающих определенным  $(\alpha\beta\gamma)_p$ ;  $N$  — число атомов в исследуемой части кластера.

В случае более сложных декораций поиск топологически неэквивалентных локальных конфигураций атомов проводился следующим образом. В качестве ближайших соседей также рассматривались атомы, находящиеся на первых трех координационных сферах. Каждую локальную конфигурацию атомов характеризовал набор трех параметров:  $n_a$ ,  $n_b$  и  $n_c$ , где  $n_a$  — количество атомов, принадлежащих первой координационной сфере;  $n_b$  и  $n_c$  — соответственно количество атомов на второй и третьей сфере (здесь радиусы координационных сфер отличны от величин  $a$ ,  $b$  и  $c$  для примитивной декорации). Конфигурации атомов считались различными, если при сравнении  $n_a$ ,  $n_b$  и  $n_c$  для этих конфигураций хотя бы один из параметров не совпадал. Было обнаружено, что в центральной части полученного кластера из 978 атомов железа, расположенных на серединах ребер ромбоэдров, реализуется 121 неэквивалентная конфигурация.

В случае сети Аммана–Маккея, в которой удалены связи, приводящие к рыхлости структуры ( $c$  — связи, упомянутые выше) [12], топологический анализ выявил в центральной части кластера 84 неэквивалентных конфигураций атомов.

При декорации атомами вершин и середин ребер ромбоэдров ввиду усложнения структуры процедура выделения неэквивалентных локальных конфигураций была изменена следующим образом. Каждая локальная конфигурация характеризовалась пятью параметрами:  $n_a$ ,  $n_b$ ,  $n_c$ ,  $n_d$  и  $n_e$ , где  $n_a$  — количество ближайших соседей, лежащих на первой сфере,  $n_b$  — на второй сфере,  $n_c$ ,  $n_d$ ,  $n_e$  — соответственно количество атомов на третьей, четвертой и пятой сферах. Любые две локальные атомные конфигурации считались эквивалентными в случае равенства всех пяти параметров  $n_a$ ,  $n_b$ ,  $n_c$ ,  $n_d$  и  $n_e$ .



Энергия образования вакансий в декорированных сетях Аммана–Маккея: а) примитивная декорация (18 локальных неэквивалентных конфигураций); б) атомы на серединах ребер ромбоэдров (121 локальная неэквивалентная конфигурация); в) не учитываются связи, приводящие к рыхлости структуры локальных неэквивалентных конфигураций); г) атомы в вершинах и на серединах ребер ромбоэдров (74 локальных неэквивалентных конфигураций)

При таком подходе в исследуемой части кластера с атомами, лежащими на вершинах и серединах ребер ромбоэдров, обнаружены 74 неэквивалентные локальные конфигурации атомов.

На рисунке (а–г) представлены результаты расчета энергии образования вакансий в кластерах на основе сети Аммана–Маккея с четырьмя различными декорациями. Большое разнообразие локальных конфигураций в декорированных сетях Аммана–Маккея приводит к широкому диапазону энергий образования вакансий. В примитивной сети Аммана–Маккея (рис. а) энергия образования вакансий меняется от 0.2 до 1.8 эВ, конфигурации с малой энергией образования вакансии обладают большой частотой встречаемости. В сети Аммана–Маккея с атомами железа на серединах ребер ромбоэдров (рис. б) большинство энергий образования вакансии приходится на область значений от 2.4 до 3.3 эВ, хотя часть энергий находится вблизи значения 4 эВ. Очевидно, учет релаксационных поправок должен существенным образом снизить указанные значения, из-за того что данная структура обладает невысоким коэффициентом упаковки структуры. В случае сети Аммана–Маккея с исключенными минимальными связями результаты показывают (рис. в), что разброс в энергетике образования вакансий уменьшается. Значительная доля энергий образования вакансий находится в интервале от 2.1 до 2.7 эВ, т.е. локальные конфигурации стали более похожими друг на друга. Когда атомы находятся в вершинах и на серединах ребер ромбоэдров (рис. г), разброс в энер-

гиях образования вакансий составляет от 0.49 эВ до 1.83 эВ. Интервал стал более узким по сравнению с двумя предыдущими случаями, что говорит о повышении однородности заполнения пространства в кластере и уменьшении вклада релаксационных поправок.

Таким образом, можно сделать вывод, что повышенную концентрацию вакансий в квазикристаллах можно объяснить существованием в декорированных сетях Аммана–Маккея значительной доли локальных конфигураций с довольно низкой энергией образования вакансий.

#### 4. ВЫВОДЫ

Развитый метод расчета энергии образования вакансий позволил исследовать влияние типа декорации сети Аммана–Маккея на спектр энергий образования вакансий. С целью выяснения общих закономерностей исследование энергии образования вакансий проводилось для четырех типов декорации сети Аммана–Маккея только атомами железа. Предварительный расчет для кристаллического ОЦК-железа показал хорошее согласие с экспериментом. Малые по сравнению с кристаллическим случаем энергии образования вакансий в квазикристалле объясняются тем, что декорированная сеть Аммана–Маккея обладает большим набором неэквивалентных локальных топологических конфигураций, в которых энергия образования вакансий меняется в широких пределах. С увеличением степени упаковки и однородности квазипериодической структуры диапазон энергий образования вакансий смещается в область малых энергий, что объясняется уменьшением роли релаксационных поправок. Таким образом, результаты анализа показывают, что экспериментально обнаруженная повышенная концентрация точечных дефектов в квазикристаллах объяснима в рамках модели декорированной сети Аммана–Маккея с существующими в ней «выгодными» местами для образования вакансий. Расчеты для конкретных квазикристаллических сплавов — предмет отдельной работы.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

Формула (6) для энергии образования вакансий преобразуется в конечное выражение (8) следующим образом.

Обозначим выражение в фигурных скобках в (6) через  $\{ \}$ .

Поскольку рассматриваемая модель образования дефекта в квазикристаллическом кластере предполагает сохранение числа электронов, имеем

$$\int_{-\infty}^{E_{F_1}} \rho_1(E) dE = \int_{-\infty}^{E_{F_2}} \rho_2(E) dE. \quad (\text{П.1})$$

С учетом (П.1) перепишем  $\{ \}$  следующим образом [13]:

$$\{ \} = \int_{-\infty}^{E_F} (E - E_F) (\rho_1(E) - \rho_2(E)) dE. \quad (\text{П.2})$$

Индекс у  $E_F$  опущен, так как малый сдвиг уровня Ферми между двумя структурами уже учтен при выводе (П.2). Теперь под  $E_F$  подразумевается энергия Ферми идеального

кластера. В представлении контурного интеграла уравнение (П.2) запишется в виде

$$\{ \} = \frac{1}{2\pi i} \oint_c (E - E_F) (\text{Tr}[EI - H_1]^{-1} - \text{Tr}[EI - H_2]^{-1}) dE, \quad (\text{П.3})$$

где  $c$  — контур интегрирования в комплексной плоскости, включающий все полюсы  $\text{Tr}[EI - H_2]^{-1}$ , лежащие ниже энергии Ферми  $E_F$  идеального кластера;  $H_1$  и  $H_2$  — гамильтонианы соответственно дефектного и идеального кластеров.

Обозначим

$$N = \text{Tr}[EI - H]^{-1}. \quad (\text{П.4})$$

Тогда (П.3) переписывается следующим образом:

$$\{ \} = \frac{1}{2\pi i} \oint_c (E - E_F) \Delta N dE, \quad (\text{П.5})$$

где  $\Delta N = N_1 - N_2$ .

Используя известное соотношение

$$\text{Tr}[EI - H]^{-1} = \frac{\partial}{\partial E} \ln(\det[EI - H]), \quad (\text{П.6})$$

можно записать

$$\Delta N = N_1 - N_2 = \frac{\partial}{\partial E} \ln \frac{\det[EI - H_1]}{\det[EI - H_2]}. \quad (\text{П.7})$$

Рассмотрим блочную структуру матриц гамильтонианов  $H_1$  и  $H_2$ :

$$H_1 = H_0,$$

$$H_2 = \begin{bmatrix} E_A & \tilde{V}_1 \\ V_1 & H_0 \end{bmatrix}. \quad (\text{П.8})$$

Здесь  $E_A$  — матрица резонансных интегралов для выделенного атома  $A$ ;  $V_1$  — матрица, описывающая взаимодействие рассматриваемого атома  $A$  с остальной частью кластера;  $H_0$  — матрица, описывающая оставшуюся часть кластера. Можно написать [13]

$$\begin{aligned} \det[EI - H_1] &= \det[EI - H_0], \\ \det[EI - H_2] &= \det G_2^{-1} \det[EI - H_0], \end{aligned} \quad (\text{П.9})$$

где  $G_2$  —  $(n \times n)$ -подматрица в верхнем левом углу матрицы  $G = [EI - H_2]^{-1}$  (при учете только  $d$ -орбиталей  $n = 5$ ). Выражение для  $\det G_2$  можно записать в виде [13]

$$\det G_2 = \overline{G}_0 \overline{G}_1 \overline{G}_2 \dots \overline{G}_{n-1}, \quad (\text{П.10})$$

где  $\overline{G}_i = [EI - H_{2i}]_{11}^{-1}$ , т. е. это элемент в верхнем левом углу матрицы  $[EI - H_{2i}]^{-1}$ ,  $H_{2i}$  — матрица, размерности  $(N - i)$  на  $(N - i)$ , образованная удалением первых  $i$  строк и столбцов матрицы  $H_2$ ,  $i = 0, n - 1$  ( $n = 5$ ).

Тогда

$$\Delta N = \frac{\partial}{\partial E} \ln(\det G_2). \tag{П.11}$$

Если

$$(G_2)_{\alpha\beta} = \langle \alpha | [EI - H_2]^{-1} | \beta \rangle, \tag{П.12}$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — базисные  $d$ -орбитали, то, учитывая выражение (П.10), запишем

$$\det G_2 = \overline{G}_{21} \overline{G}_{22} \overline{G}_{23} \overline{G}_{24} \overline{G}_{25}, \tag{П.13}$$

где  $\overline{G}_{2\alpha} = \langle \alpha | [EI - \overline{H}_{2\alpha}]^{-1} | \alpha \rangle$ ,  $\alpha = 1, \dots, 5$ . Здесь  $\overline{H}_{2\alpha}$  — матрица, образованная удалением в  $H_2$  первых  $(\alpha - 1)$  строк и столбцов. Подставляя (П.13) в уравнение (П.11), имеем

$$\Delta N = \sum_{\alpha=1}^5 \frac{\partial}{\partial E} \ln \overline{G}_{2\alpha}. \tag{П.14}$$

Для определения  $\overline{G}_{2\alpha}$  ( $\alpha = 1 \dots 5$ ) можно использовать рекурсионный метод [14]. Если  $|\varphi\rangle$  — локализованная орбиталь, то матричный элемент оператора резольвенты  $G = \langle \varphi | [EI - H]^{-1} | \varphi \rangle$  можно представить в виде цепной дроби

$$G = \frac{1}{E - a_0 - \frac{b_1}{E - a_1 - \frac{b_2}{\dots}}} \tag{П.15}$$

Запишем цепную дробь, рассчитанную до коэффициентов  $a_p, b_{p+1}$  в виде

$$G = \frac{\text{Полином степени } (p - 1)}{\text{Полином степени } (p)} \tag{П.16}$$

или

$$G = \frac{\prod_{i=1}^{p-1} (E - z_i)}{\prod_{i=1}^p (E - p_i)}, \tag{П.17}$$

где  $z_i(p_i)$  — нули (полюсы)  $G$ . Тогда уравнение (П.14) переписется как

$$\Delta N = \sum_{\alpha=1}^5 \left\{ \sum_{i=1}^{p-1} \frac{1}{E - z_{i\alpha}^{(2)}} - \sum_{i=1}^p \frac{1}{E - p_{i\alpha}^{(2)}} \right\}, \tag{П.18}$$

где  $z_{i\alpha}^{(2)}$  ( $p_{i\alpha}^{(2)}$ ) — нули (полюсы) матричного элемента резольвенты  $\overline{G}_{2\alpha}$ .

Подставляя уравнение (П.18) в (П.5), имеем

$$\{ \} = \sum_{\alpha=1}^5 \left\{ \sum_i z_{i\alpha}^{(2)} - \sum_i p_{i\alpha}^{(2)} + (N_{p\alpha}^{(2)} - N_{z\alpha}^{(2)}) E_F \right\}, \tag{П.19}$$



где  $N_{p\alpha}^{(2)}$  ( $N_{z\alpha}^{(2)}$ ) — число полюсов (нулей) матричного элемента резольвенты идеально-го кластера, полученного из матрицы гамильтониана с  $\alpha - 1$  удаленными строками и столбцами; Учитываются нули и полюсы, лежащие ниже энергии Ферми бездефектного кластера.

В итоге получаем конечную формулу (8).

## Литература

1. R. Chidambaram, M. K. Sanyal, V. S. Raghunathan, P. M. G. Nambissan, and P. Pen, Phys. Rev. B **48**, 3030 (1993).
2. M. Sinder, D. Fuks, and J. Pelleg, Phys. Rev. B **50**, 2775 (1994).
3. В. Экштайн, *Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела*, Мир, Москва (1995).
4. J. S. Slater and G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
5. M. J. Mehl and B. M. Klein, Physica B **172**, 211 (1991).
6. Д. В. Оленев, П. А. Коржавый, Ю. Х. Векилов, ЖЭТФ **104**, 4130 (1993).
7. V. Elser, Acta Cryst. A **42**, 36 (1986).
8. V. Elser, Phys. Rev. B **32**, 4892 (1985).
9. D. Levine and P. J. Steinhardt, Phys. Rev. B **34**, 596 (1986).
10. В. Г. Вакс, А. В. Трефилов, ФТТ **19**, 244 (1977).
11. М. А. Штремель, *Прочность сплавов*, ч. 1, *Дефекты решетки*, Металлургия, Москва (1973).
12. C. L. Henley, Phys. Rev. B **34**, 797 (1986).
13. N. R. Burke, Surf. Sci. **58**, 349 (1976).
14. R. Haidock, V. Heine, and M. Kelly, J. Phys. **8**, 2591 (1975).