

СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

С326

23/IV-79

P-22

P17 - 12101

1513/2-79

И.М.Рангелов

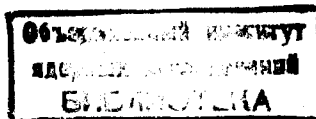
О ПОТЕНЦИАЛЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ  
В ТЕОРИИ МЕТАЛЛОВ

1979

P17 - 12101

Й.М.Рангелов

О ПОТЕНЦИАЛЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ  
В ТЕОРИИ МЕТАЛЛОВ



Рангелов И.М.

P17 - 12101

О потенциале кристаллической решетки в теории металлов

Приводятся физические предпосылки для выбора метода вычисления потенциала кристаллической решетки (ПКР) в металле, в поле которого движутся коллективизированные валентные электроны (КВЭ). Обсуждается чисто математическое происхождение псевдопотенциала на основе его вывода. Методом Хартри-Фока и при учете неортогональности между волновыми функциями КВЭ и внутренних электронов ионного остова (ВЭИО) получен настоящий ПКР, совпадающий по форме с псевдопотенциалом. Показано, что сильное отталкивание между КВЭ и ВЭИО, вызванное неортогональностью их волновых функций, а также размытие заряда ядра, вызванное колебаниями ионного остова и устраняющее особенности кулоновского потенциала ядра в точке равновесия, обеспечивают слабое изменение ПКР. Сильное экранирование КВЭ обеспечивает быстрое убывание ПКР в R-пространстве и конечность его формфактора при малых волновых векторах. Представлены интерполяционный ПКР мышьяка и его формфактор.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1979

Rangelov J.M.

P17 - 12101

About the Crystalline Lattice Potential in the Metal Theory

The physical ground for the choice of a calculation method of a crystalline lattice potential (CLP) in which collectivized valence electrons (CVE) are moving is discussed. The pure mathematical origin of the pseudopotential is discussed by its derivation. The true CLP is obtained by Hartree-Fock's method taking into account a nonorthogonality between CVE wave functions and inner electrons of the ion core (IEIC) ones. The true CLP formal coincidences with the pseudopotential. It is obtained that the strong repulsive interaction between CVE and IEIC, caused by the nonorthogonality of their wave functions, together with the smearing of the nuclear charge, caused by the ion core oscillations, and removing the singularity of the nuclear Coulomb potential of the nonmoving ion core in its equilibrium points, assure a weak CLP change. The strong screening by the CVE assures a strong decrease of the CLP in R-space and finiteness of its formfactor on small wave vector. An interpolation potential of As and its formfactor are presented.

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1979

В настоящей работе обсуждается математическое происхождение симметричного эрмитового псевдопотенциала и его совпадение по форме с настоящим кристаллическим потенциалом, полученным в приближении Хартри-Фока и при учете неортогональности волновых функций электронов. Доказана применимость приближения "свободных" электронов для вычисления энергетического спектра коллективизированных валентных электронов. Представлен модельный потенциал кристаллической решетки металлов.

Энергетические спектры коллективизированных валентных электронов /КВЭ/ и колебаний решетки являются основными характеристиками металлов, определяющими их поведение под действием внешних полей. Энергетический спектр КВЭ определяет число и поведение электронов проводимости и электромагнитные свойства металлов, а в сочетании со спектром фоонов - упругие и тепловые свойства металлов. Только с учетом взаимодействий КВЭ друг с другом и с периодическим потенциалом кристаллической решетки /ПКР/ можно построить последовательную теорию металлического состояния. Но так как точного решения задачи о нахождении энергетического спектра КВЭ в металлах не удается получить, то для приближенного решения необходимо выбрать такое представление, в котором ряд разложения волновой функции КВЭ сходился бы быстрее. Для хорошего количественного совпадения необходимо выбрать самосогласованный ПКР, сильно экранированный самими КВЭ. Так как внимательное изучение экспериментально определенных ферми-поверхностей /ФП/ КВЭ <sup>1-3/</sup> показало, что все они могут быть получены слабой деформацией ферми-сферы <sup>4,5/</sup>, то наверняка КВЭ в металле движутся в сильно сглаженном и слабом ПКР.

Потенциал ионного остова /ИО/ кристаллической решетки состоит из кулоновского потенциала ядра и кулоновского, обменного и корреляционного потенциалов его электронов. До сих пор принималось, что кулоновский потенциал ядра в кристалле для КВЭ и внутренних электронов ИО /ВЭИО/ одинаков и совпадает с кулоновским потенциалом ядра в свободном атоме, а взаимодействие между КВЭ и ВЭИО рассматривалось как взаимодействие между свободными электронами. Однако в этом приближении количественное совпадение эксперимента с теорией было плохим, и поэтому говорилось, что приближение "свободных" электронов совершенно неприменимо для реальных атомных потенциалов /за исключением H, He и, может быть, Li и Be<sup>8/</sup>/ в металле. Без учета самосогласованности потенциалов каждого электрона в отдельности, т.е. того, что ПКР для КВЭ должен сильно отличаться от потенциала для ВЭИО, говорилось, что факт существования сильного потенциала при малых r, который проявляется в существовании сильно связанных 1s-, 2s- и других состояний ВЭИО, должен обеспечить существование коротковолновых осцилляций волновой функции КВЭ в указанной области, т.е. волновая функция КВЭ должна повторять поведение волновой функции валентного электрона свободного атома в этой области. Это особенно ярко выражено в утверждении, что разумнее всего считать "сильным" такой потенциал, который создает хотя бы одно связанное состояние ВЭИО. В этом смысле сильны потенциалы всех элементов, кроме H и He<sup>8/</sup>.

Чтобы воспроизвести эти предполагаемые осцилляции волновой функции КВЭ вблизи центра ИО, где она наверняка очень похожа на волновые функции валентных электронов в свободном атоме, необходимо строить разложение из многих плоских волн. Сходимость можно улучшить если учесть эти осцилляции в самом базисе, по которому разлагается волновая функция КВЭ. Поэтому из волновых функций ВЭИО  $|\mu i\rangle = \phi_\mu(r - R_i)$  и плоских волн  $|k\rangle = \frac{\exp[ikr]}{\sqrt{\Omega}}$  образуют следующую переполненную систему функций:

$$|\mu\rangle = \sum_i \exp[ik \cdot R_i] \phi_\mu(r - R_i), \quad /1a/$$

$$\phi_{k+q}(r) = |k+q\rangle - \sum_{i,\mu} |\mu i\rangle \langle \mu | k+q \rangle \exp[i(k+q) \cdot R_i], \quad /1b/$$

где

$$\langle \mu | k+q \rangle = (\Omega_0)^{-1/2} \int \phi_\mu^*(r - R_i) \exp[i(k+q) \cdot (r - R_i)] dr, \quad /2/$$

если  $\Omega = N\Omega_0$  и  $\Omega_0$  - объем элементарной ячейки. Суммирование в /1b/ производится по всем состояниям  $\mu$  ВЭИО, а по  $i$  в /1a/ - по всем узлам кристаллической решетки  $R_i$ .

Экспериментальные данные показывают, что из-за сильной связи ВЭИО с ядром атомный потенциал слабо меняется для колеблющихся вместе с ядром ВЭИО и поэтому с достаточной точностью можно считать, что их волновые функции остаются собственными функциями гамильтониана  $H$  электронов в металле ( $H|\mu i\rangle = E_\mu |\mu i\rangle$ ). Так как волновая функция КВЭ  $\phi_k(r)$  является собственной функцией того же гамильтониана  $H$  и  $E_k \neq E_\mu$ , то она должна быть ортогональной волновым функциям ВЭИО  $\phi_\mu(r - R_i)$  и иметь следующий вид:

$$\phi_k(r) = \sum_q a_q(k) |k+q\rangle - \sum_\mu |\mu\rangle \langle \mu | k+q \rangle. \quad /3/$$

Волновая функция /3/ должна удовлетворять уравнению Шредингера:

$$\sum_q a_q(k) \{ H_0 + V - E + \sum_\mu (E - E_\mu) |\mu\rangle \langle \mu | \} |k+q\rangle = 0. \quad /4/$$

На основе уравнения /4/ утверждалось, что метод ортогонализированных плоских волн /ОПВ/ /3/ Херинга<sup>7/</sup>, благодаря дополнительному потенциалу "отталкивания"<sup>8/</sup>  $V = \sum_\mu (E - E_\mu) |\mu\rangle \langle \mu |$ ,

приводит к быстро сходящимся разложениям для псевдоволновой функции КВЭ  $\psi_k(r)$ . В представлении плоских волн, когда псевдоволновая функция КВЭ  $\psi_k(r)$  имеет вид

$$\psi_k(r) = \sum_q a_q(k) |k+q\rangle, \quad /5/$$

матричный элемент полного эффективного ПКР /псевдопотенциала/  $W = V + \tilde{V}$  имеет следующий вид:

$$\langle k | W | k+q \rangle = \langle k | V | k+q \rangle + \sum_\mu (E - E_\mu) \langle k | \mu \rangle \langle \mu | k+q \rangle. \quad /6/$$

Матричный элемент псевдопотенциала Филиппа-Клейнманна

/6/ симметричен и эрмитов. Параметр  $E$ , входящий в  $\langle k+q_\alpha | W | k+q_\beta \rangle$ , есть энергия КВЭ, которую следует определять. Необходимо отметить, что она не имеет ничего общего с энергиями  $E(k+q_\alpha)$  и  $E(k+q_\beta)$  КВЭ, а также соответственно с волновыми векторами  $(k+q_\alpha)$  и  $(k+q_\beta)$ . Поэтому замена  $E$  на  $E(k+q_\alpha)$  или  $E(k+q_\beta)$ , приводящая к неэрмитовости псевдопотенциала, есть только одно удобное, однако неудачное и плохое приближение. Правильно везде заменить  $E$  на  $E_k$ . В приближении Ферми сферы  $E$  везде заменяются на  $E_{k_F}$ .

Из уравнения /4/ видно, что замена истинного ПКР псевдопотенциалом с теми же свойствами рассеяния не изменяет структуры энергетических зон КВЭ, однако, убирая все узлы волновой функции КВЭ  $\phi_k(r)$ , делает псевдоволновую функцию  $\psi_k(r)$  без узлов. Естественно, только после учета математического происхождения дополнительного потенциала "отталкивания" в псевдопотенциале, может возникнуть вопрос, сколько, какие волновые функции  $\phi_\mu(r)$  и с какими коэффициентами нужно брать, чтобы псевдоволновая функция КВЭ  $\psi_k(r)$  сходилась быстрее, т.е. состояла из минимального числа плоских волн. Математическое выражение требования о гладкости псевдоволновой функции КВЭ  $\psi_k(r)$  означает минимизацию кинетической энергии  $E_0(\psi_k)$ , т.е. минимизацию функционала /9,10/:

$$E_0(\tilde{\psi}_k) = \int |\nabla \tilde{\psi}_k|^2 d\vec{r} / \int |\tilde{\psi}_k|^2 d\vec{r}. \quad /7/$$

Необходимо отметить, что при переходе от истинных волновой функции КВЭ и ПКР к псевдоволновой функции КВЭ и псевдопотенциалу дополнительный потенциал отталкивания  $\tilde{V} = \sum_\mu (E - E_\mu) |\mu\rangle \langle \mu|$  не вводится с целью учета какого-то действительного отталкивания между КВЭ и ВЭИО, а является только следствием перехода от одного представления к другому, и поэтому в теории псевдопотенциала потенциал "отталкивания" учитывает чисто математический эффект. Требование минимизации псевдопотенциала /7/ также является подтверждением математической сути дополнительного члена. Действительно, если потенциал отталкивания имел бы физическое происхождение в теории псевдопотенциала, то было бы ясно, какие волно-

вые функции  $\phi_\mu(r)$  и с какими коэффициентами должны входить в дополнительный член, и поэтому не было надобности в минимизации /7/.

Итак, ортогонализация, приводящая к нелокальному псевдопотенциалу /6/, указывает на конкретную форму ПКР, которая приводит к правильным и совпадающим с экспериментом теоретическим результатам. Известно, что формфактор модифицированного локального псевдопотенциала обеспечивает быструю сходимость ряда разложения /5/ волновой функции  $\phi_k(r)$  по плоским волнам. А что если сам формфактор истинного ПКР принимает значения формфактора модифицированного псевдопотенциала? Возможно, отталкивание между КВЭ и ВЭИО действительно существует и нет надобности в псевдопотенциале? Тогда истинный ПКР слаб и, следовательно, влияние решетки на движение КВЭ очень слабо, как и следует из эксперимента. Тогда теоретически можно обосновать применимость плоских волн для описания экспериментально наблюдаемых свойств "свободных" электронов в металлах.

Полное описание взаимодействия КВЭ с ВЭИО можно получить только в приближении Хартри-Фока. Если в молекуле волновые функции КВЭ не являются ортогональными волновым функциям ВЭИО, то тем более в металле нет надобности для выполнения этой ортогональности. Точнее сказать, если полные волновые функции ВЭИО и КВЭ были бы точными собственными волновыми функциями гамильтониана  $H$  в металле, тогда ортогональность между ними следовала бы автоматически. Но так как все используемые волновые функции являются только приближениями, в итерационном подходе последовательных приближений самосогласованные потенциалы для ВЭИО и КВЭ разные и поэтому "конечные" одноэлектронные волновые функции КВЭ и ВЭИО являются собственными функциями различных гамильтонианов. Поэтому в металле необходимо сохранить ортогональность между волновыми функциями только там, где эта ортогональность приводит к уменьшению полной энергии системы и где самосогласованные ПКР одинаковы. Это относится как к ВЭИО, так и к КВЭ. Действительно, так как неортогональность между волновыми функциями КВЭ и ВЭИО приводит к отталкиванию, которое вполне компенсируется кулоновским притяжением ядра, то его можно не устранять, тем более, что это уменьшает взаимодействие между КВЭ и ИО. Именно сла-



$$\Phi(r_1, r_2) = A \begin{vmatrix} \phi_\mu(r_1) & \phi_\mu(r_2) \\ \phi_k(r_1) & \phi_k(r_2) \end{vmatrix} \quad /11/$$

Волновая функция  $\Phi(r_1, r_2)$  /11/ удовлетворяет уравнению Шредингера:

$$(H(1) + H(2) + V(1,2))\Phi(1,2) = E\Phi(1,2), \quad /12/$$

где  $H(1) = H_0(1) + V_0(1)$ , а  $V(1,2) = \frac{e^2}{r_{12}}$  описывает кулоновское взаимодействие между обоими электронами. После умножения уравнения /12/ на  $\Phi^*(r_1, r_2)$  и интегрирования по координатам обоих электронов, предполагая при этом, что  $\langle \phi_k^* | \phi_k \rangle = 1$  и  $\langle \phi_\mu^* | \phi_\mu \rangle = 1$ , получаем

$$E - E_\mu = \langle \phi_k^* | (H_0 + V_0) | \phi_k \rangle + \langle \phi_k^* (1) \phi_\mu^* (2) | V(1,2) | \phi_\mu (2) \phi_k (1) \rangle - \\ - \langle \phi_k^* (1) \phi_\mu^* (2) | V(1,2) | \phi_k (2) \phi_\mu (1) \rangle + (E - 2E_\mu) \langle \phi_k^* | \phi_\mu \rangle \langle \phi_\mu^* | \phi_k \rangle.$$

/13/

Из эксперимента известно, что при переходе лития из газообразного в жидкое, а потом в твердое состояние волновые функции  $\phi_\mu(r)$  и энергии  $E_\mu$  ВЭИО слабо меняются. Это является следствием пренебрежимо слабого влияния потенциала КВЭ на сильный потенциал  $V_0(r)$ , в котором движутся ВЭИО. Поэтому можно положить  $E = E_k + E_\mu$ , где  $E_k$  - энергия КВЭ. Если к кулоновскому потенциалу  $V_0(r)$  добавить члены кулоновского и обменного взаимодействия между КВЭ и ВЭИО со спином, параллельным спину КВЭ, чтобы образовать общий потенциал Хартри-Фока  $^{17,14}/V(r)$  ионного остова, то из /13/ получается

$$E_k = \langle \phi_k^* | (H_0 + V) | \phi_k \rangle + (E_k - E_\mu) \langle \phi_k^* | \phi_\mu \rangle \langle \phi_\mu^* | \phi_k \rangle. \quad /14/$$

Так как в металле ПКР состоит из потенциалов всех ИО, то в /14/ необходимо просуммировать по всем узлам решетки  $R_i$ . Чтобы удовлетворить требованию о трансляционной инвариантности волновой функции ВЭИО, лучше заменить  $\phi_\mu(r - R_i)$  в /14/ выражением /1а/ для  $|\mu\rangle$ . Разность  $E_k - E_\mu$  можно определить экспериментально путем измерения структуры края

полосы поглощения <sup>18/</sup> или рентгеновского излучения <sup>19/</sup> металлов со стороны больших энергий <sup>19/</sup>. Таким образом, можно учесть изменение энергии  $E_\mu$  ВЭИО при переходе вещества из газообразного в жидкое, а потом и в твердое металлическое состояние.

Итак, в приближении Хартри-Фока с учетом неортогональности одноэлектронных волновых функций КВЭ и ВЭИО для волновой функции  $\phi_k(r)$  и энергии  $E_k$  получили такое же уравнение /14/, как и для псевдоволновой функции  $\psi_k(r)$  и энергии  $E_k$  КВЭ в теории псевдопотенциала /4/. Отсюда видно, почему псевдопотенциалы хороши при определении энергетического спектра  $E_k$  КВЭ. Однако необходимо подчеркнуть, что везде, где необходимо пользоваться волновыми функциями КВЭ, разница между волновой и псевдоволновой функциями должна сказываться. Именно поэтому необходимо отказаться от метода псевдопотенциала, если не хотим заблуждения и неправильной интерпретации экспериментальных данных наблюдаемых явлений.

Наконец, ради полноты изложения необходимо показать, что полученная формула /14/ может быть переписана в более знакомом виде:

$$E_k = E_k^0 + V_k - S^2 V_{об.} + (E_k - E_\mu) S^2, \quad /15/$$

где  $E_k^0$  есть энергия КВЭ в кулоновском потенциале  $V_0$ , т.е. без учета взаимодействия КВЭ и ВЭИО со спином, параллельным спину КВЭ. Формально принято, что

$$E_k^0 = \langle \phi_k^* | (H_0 + V_0) | \phi_k \rangle, \quad /16/$$

$$V_k = \langle \phi_k^* (1) \phi_\mu^* (2) | V(1,2) | \phi_\mu (2) \phi_k (1) \rangle, \quad /17/$$

$$S^2 V_{об.} = \langle \phi_k^* (1) \phi_\mu^* (2) | V(1,2) | \phi_k (2) \phi_\mu (1) \rangle, \quad /18/$$

где

$$S^2 = \langle \phi_k^* | \phi_\mu \rangle \langle \phi_\mu^* | \phi_k \rangle. \quad /19/$$

Если принять обозначения  $\tilde{E} = E_k^0 + E_\mu + V_k$  и  $\epsilon = (E_k^0 + E_\mu + V_{об.}) S^2$ , то формулу /15/ можно записать в виде:

$$E = \frac{\tilde{E} - \epsilon}{1 - S^2} \quad /20/$$

Эту формулу можно найти в <sup>20/</sup>, где вычислено основное состояние атома лития с учетом обменных поправок и неортогональности волновых функций валентного электрона и ВЭИО. Хотя численным результатам решений этой задачи в <sup>20/</sup> нельзя верить, так как нулевое приближение для волновой функции 2s- состояния слишком грубо, все-таки анализ метода решения очень полезен. Решение проблемы двухэлектронного, т.е. однократно возбужденного лития показывает, что кулоновское взаимодействие между двумя ВЭИО приводит к экранировке кулоновского потенциала ядра ( $Z_{эф} = 2,69$  вместо  $Z=3$ ). Поэтому для 2s-состояния валентного электрона экранировка должна быть сильнее. Конечно, приближение, в котором ВЭИО вполне экранируют 2/3 заряда ядра, слишком грубое, но оно показывает появление самосогласованного потенциала и различие между самосогласованными потенциалами ВЭИО и валентного электрона, приводящее к неортогональности их волновых функций. Действительно, если волновая функция 2s-состояния была собственной функцией гамильтониана с кулоновским зарядом  $Z_1 = Z_{эф} = 2,69$ , она была бы ортогональной функциям ВЭИО 1s-состояния. Чтобы учесть эффект экранировки и эффект увеличения эффективного заряда, действующего на 2s-электрон, при его проникновении внутрь 1s-оболочки, можно выбрать  $Z_1 = 1,14$ . Увеличение эффективного заряда ИО от  $Z_1=1,0$  до  $Z_1=1,14$  увеличит энергию ионизации валентного электрона и уменьшит интеграл перекрытия волновых функций 1s- и 2s-состояний, что приведет к уменьшению вклада суммы изменения кулоновского взаимодействия вследствие неортогональности и обменного взаимодействия.

Приведенное выше исследование показывает, что взаимодействие КВЭ с ВЭИО сильно уменьшает влияние кулоновского заряда ядра, а совпадение формулы /14/ для ПКР с формулой /3/ для псевдопотенциала показывает, что можно использовать все результаты вычисления псевдопотенциала, не забывая при этом, что в действительности это настоящий ПКР. Но чтобы вполне использовать полученные результаты, необходимо обосновать исчезновение кулоновской особенности ПКР в точке равновесного положения ИО, т.е. обосновать физически модель "пус-

тых" ИО <sup>21/</sup>. Для этого автор в работе <sup>22/</sup> предложил учесть влияние нулевых колебаний ИО. Известно, что кулоновский потенциал колеблющегося заряда определяется формулой

$$\tilde{V}_я(r) = \frac{Ze}{\sqrt{\pi}r} \int_0^r e^{-x^2} dx, \quad /21/$$

где  $\eta^{-1} = \sqrt{2\langle r^2 \rangle}$ , если  $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$  - среднеквадратичное отклонение колеблющегося заряда. Фурье-компонента потенциала /21/ имеет вид

$$\tilde{V}_я(q) = \frac{4\pi Ze}{\Omega_0 q^2} e^{-q^2/4\eta^2} \quad /22/$$

Формулу /22/ можно интерпретировать как произведение фурье-компоненты кулоновского потенциала неподвижного  $\delta$ -образно распределенного заряда и фактора Дебая-Уоллера <sup>23/</sup>. Для полного совпадения с фактором Дебая <sup>24/</sup>-Уоллера <sup>25/</sup> необходимо принять, что

$$\exp[-\sum_k |q \cdot v_k|^2] = \exp[-\frac{q^2 \langle r^2 \rangle}{2}]. \quad /23/$$

Если переписать фурье-компоненту /22/ в относительных единицах  $x = q/2k_F$ :

$$\tilde{V}_я(x) = \frac{Zek_F}{3\pi Z_b x^2} \exp(-\nu^2 x^2), \quad /24/$$

где  $\nu^2 = 2\langle r^2 \rangle k_F^2$  и  $Z_b e$  - заряд ИО, то при учете только нулевых колебаний, когда

$$\nu^2 = 9 \frac{m^*}{M} \frac{\epsilon_F}{k_0 \theta}, \quad /25/$$

получается, что для алюминия, например, влияние фактора Дебая-Уоллера как обрезывающего фактора начнет сказываться лишь для  $X^2 > 17$ . Для более тяжелых элементов его влияние еще слабее. Но если вернуться к формуле /21/, то получим, что

$$\tilde{V}_я(0) = \lim_{r \rightarrow 0} \tilde{V}_я(r) = \frac{\sqrt{2} Ze}{\sqrt{\pi \langle r^2 \rangle}}, \quad /26/$$

т.е. учет нулевых колебаний ИО приводит к замене расходящегося кулоновского потенциала в точке равновесия ИО конечным



потенциалом /26/. Если учесть только нулевые колебания при  $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$ , когда

$$\langle r^2 \rangle = a_0^2 \frac{9}{4} \frac{m^*}{M} \frac{m e^4}{\hbar^2 K_0 \theta} \left( \frac{m}{m^*} \right), \quad /27/$$

то для кулоновского потенциала колеблющегося ядра  $\tilde{V}_\gamma(0)$  получаем

$$\tilde{V}_\gamma(0) = \frac{Ze}{a_0} \sqrt{\frac{\theta \tilde{M}}{612}}, \quad /28/$$

где  $\theta$  - температура Дебая в градусах,  $\tilde{M}$  - масса ядра в атомных единицах,  $K_0$  - константа Больцмана,  $m^*/M$  - отношение эффективной массы КВЭ к эффективной массе ИО, и  $a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2}$  - атомный радиус Бора. Если вспомнить, что в атоме все электроны /ВЭИО и КВЭ/ вместе создают в центре сильный  $\delta$ -образный потенциал

$$V_3(0) = -1,8 \frac{e}{a_0} Z^{4/3} \quad /29a/$$

в модели Томаса-Ферми /26/ или

$$V_3(0) = -1,2 \frac{e}{a_0} Z^{7/5} \quad /29b/$$

по методу Хартри-Фока /27/, то получится, что вывод о конечном значении потенциала ядра /26/ очень существен. Действительно, численные вычисления показывают, что оба потенциала /26/ и /29/ почти одинаковые по величине и поэтому вполне компенсируют друг друга. Именно эта компенсация обеспечивает применимость модели "голого" иона и дает возможность заменить  $v^2$  эффективным  $v_{3\Phi}^2$ , которое благодаря неравенству  $v_{3\Phi}^2 \gg v^2$  обрезает кулоновский потенциал ИО сильнее при больших  $X^2$ . Именно экспоненциальное обрезание формфактора ПКР дает нам право представить его в виде произведения двух множителей /22/: обрезającego множителя и функции, которая должна описывать поведение формфактора ПКР при малых  $X^2$ . Эту функцию можно разложить по степеням  $X^2$ , а коэффициенты разложения определить из теории рассеяния.

Из теории рассеяния следует, что в приближении Борна формфактор ПКР должен несколько раз обращаться в нуль.

Вблизи точек аннулирования формфактора с большой точностью можно пользоваться равенством /28/:

$$f(\theta) = \sum (2\ell + 1) \delta_\ell P_\ell(\cos(\theta)) = \frac{3\pi Z_b}{4\epsilon_F} \langle k_F + q | W | k_F \rangle. \quad /30/$$

Записывая явные выражения полиномов Лежандра  $P_\ell(\cos(\theta))$  через  $X = q / 2k_F(\cos(\theta) = 1 - 2X^2)$ , можно получить разложение матричного элемента  $\langle k_F + q | W | k_F \rangle$  по степеням  $X^2$ . Для точного нахождения точки аннулирования формфактора лучше использовать следующую связь между матричным элементом и дифференциальным сечением рассеяния /9/:

$$\sigma(\theta) = \frac{|f(\theta)|^2}{k_F^2} = \frac{m^2 \Omega_0^2}{4\pi^2 \hbar^4} |\langle k_F + q | W | k_F \rangle|^2. \quad /31/$$

На основании сказанного автором ранее была предложена интерполяционная формула, описывающая формфактор ПКР. Тогда еще не была ясна возможность выведения формулы /14/ для настоящего ПКР. Но так как все вычисления показывали, что с помощью формфактора псевдопотенциала получается хорошее совпадение с экспериментом, то хотелось проверить, как предложенная формула описывает численные результаты вычисления Анималу и Хейне /29/. Как показано в работе /22/, совпадение было исключительно хорошим. На рис. 1 представлено совпадение между формулой /кривая/ и вычислениями Анималу и Хейне. На рис. 2 представлен фурье-образ /компонента/ модельного формфактора, описанного интерполяционной формулой вблизи точки равновесия ИО. Из рис. 2 видно, что интерполяционная формула правильно описывает физически обоснованный ПКР. Так, например, на больших расстояниях потенциал убывает экспоненциально как экранированный потенциал ИО, а в интервале  $0,6 a_0 < r < 1,5 a_0$  сначала очень быстро убывает по величине, проходя через нуль при  $r_0 = 1,06 a_0$ , а потом быстро растет, достигая максимума при  $r_1 = 0,6 a_0$  ( $V_{\max} = 2,6 \text{ а.э.}$ ). После этого модельный ПКР снова убывает, достигая определенного для каждого элемента и решетки конечного значения при  $r=0$ . Положительная часть потенциала описывает компенсацию кулоновского потенциала ядра корреляционным /из-за принципа Паули/ и кулоновским взаимодействием между КВЭ и ВЭИО, т.е. как потенциал отталкивания между ионами в ион-

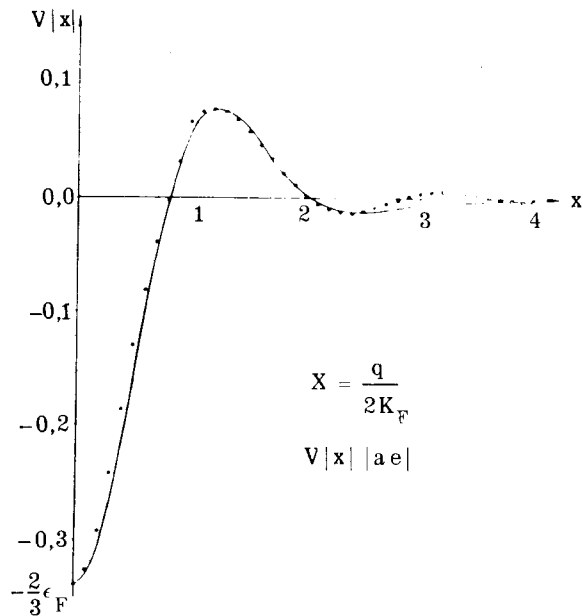


Рис. 1. Модельный формфактор для мышьяка <sup>32</sup>.

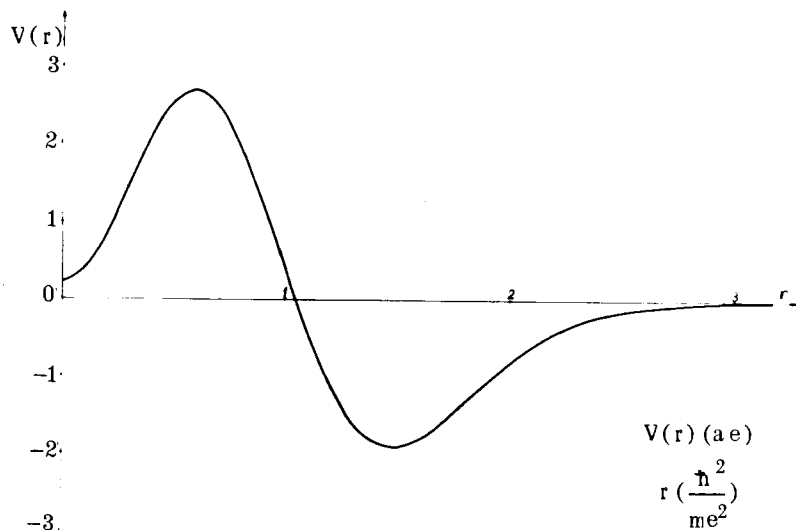


Рис. 2. Модельный ПКР для мышьяка вблизи узла решетки.

ных кристаллах или между атомами в кристаллах Ван-дер-Ваальса ( $V_{от} \sim De^{-r/\rho}$ ), порожденный перекрытием электронных облаков соседних ионов <sup>30</sup> или атомов <sup>31</sup>. В области  $r < 0,6a_0$  потенциальная яма мелкая и не может обеспечить существования связанного состояния. Захват КВЭ возможен только в области  $1,1a_0 < r < 2a_0$ , где образуется второй минимум в ПКР для КВЭ ( $V_{min} = -1,9$  а.э.). В зависимости от расстояния между ИО и радиуса экранировки ПКР высота потенциального барьера между соседними ИО разная, поэтому разная и степень коллективизации КВЭ. Так как максимум пространственного распределения КВЭ находится между ИО, то все изложенное выше доказывает применимость модели Френкеля <sup>32</sup>, в которой металл можно рассматривать как ионный кристалл, состоящий из положительных ИО и отрицательной подрешетки КВЭ.

Проведенное выше исследование показывает, что в последовательной квантовой теории металлов, когда полная волновая функция КВЭ и ВЭИО представлена в виде определителя Слэтера <sup>33</sup>, и при учете неортогональности между волновыми функциями ВЭИО  $\phi_\mu(r)$  и волновой функцией КВЭ  $\phi_k(r)$  настоящий ПКР очень слаб и поэтому в нулевом приближении можно пренебречь влиянием решетки на движение КВЭ. Так как формула о ПКР совпадает с формулой о псевдопотенциале, то нет больше надобности искусственно вводить псевдопотенциал и называть "псевдо" то, что есть в действительности. Это приводит только к неправильному описанию пространственного распределения КВЭ, вынуждая при этом выдумывать разные толкования несуществующих явлений.

Действительно, если процесс образования металла из жидкого и газообразного состояний аналогичен процессу образования молекул из отдельных атомов, то вполне естественно рассматривать металл как гигантскую молекулу <sup>32</sup>. Поэтому теоретическое описание металла должно быть аналогично описанию молекулы, а не атома.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Займан Дж. Электроны и фононы. ИЛ, М., 1962.
2. Каллуей Дж. Теория энергетической зонной структуры. "Мир", М., 1969.

3. Cracknell A.P. *Adv. Phys.*, 1969, 18, p.691; 1971, 20, p.1.
4. Gold A.V. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1958, A251, p.85.
5. Harrison W.A. *Phys. Rev.*, 1959, 116, p.555; 1960, 1182, p.1190.
6. Хейне В., Коэн М., Уерт Д. Теория псевдопотенциала. "Мир", М., 1973.
7. Herring J. *Phys. Rev.*, 1940, 57, p.1169.
8. Phillips J.C., Kleinman L. *Phys. Rev.*, 1959, 116, p.287.
9. Харрисон В.А. Теория твердого тела. "Мир", М., 1972.
10. Cohen M.H., Heine V. *Phys. Rev.*, 1961, 122, p.1821.
11. Гомбош П. Проблема многих частиц в квантовой механике. ИЛ, М., 1953.
12. Ladwin P.O. *Phys. Rev.*, 1955, 97, p.1474.
13. Реймс С. Теория многоэлектронных систем. "Мир", М., 1976.
14. Fock S. *Zeitsch. f. Phys.*, 1930, 61, p.126; 1930, 62, p.795.
15. Dirac P.A.M. *Proc. Roy. Soc.*, 1926, 112A, p.661.
16. Heisenberg W. *Zeitsch. f. Phys.*, 1926, 38, p.441.
17. Hartree D.R. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1928, 24, 89, III, p.426.
18. Вейсс Р. Физика твердого тела. Атомиздат, М., 1968.
19. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. "Мир", М., 1969.
20. Флюгге З. Задачи по квантовой механике, ч. II, "Мир", М., 1974.
21. Heine V., Abarenkov I. *Phil. Mag.*, 1964, 9, p.451; 1965, 12, p.529.
22. Рангелов Й.М. ФТТ, 1973, 15, с.969.
23. Архипов Р.Г., Алексеев Е.С., Барабанов А.Ф. ЖЭТФ, 1972, 63, с.609.
24. Debay P. *Verh. Deutsch. Ges.*, 1913, 15, p. 678, 738, 847; *Ann. Phys.*, 1914, 43, p.49.
25. Waller I. *Zeitsch. f. Phys.*, 1923, 17, p.398; 1928, 51, p.213; *Disdertazion Uppsala*, 1925.
26. Гомбош П. Статистическая теория атома и ее применение. ИЛ, М., 1951.
27. Dickinson W.C. *Phys. Rev.*, 1950, 80, p.563.
28. Архипов Р.Г. ЖЭТФ, 1970, 59, с.1711.
29. Heine W., Animalu A.O.E. *Phil. Mag.*, 1965, 12, p.1249.
30. Борн М., Кун Х. Динамическая теория кристаллических решеток. ИЛ, М., 1958.
31. Abarenkov A.A. *Phys. Rev.*, 1961, 121, p.159; 1963, 130, p.693; 1964, 133A, p.990.
32. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. "Наука", Л., 1972.
33. Slater J.C. *Phys. Rev.*, 1929, 34, p.1293; 1930, 35, p.210.

Рукопись поступила в издательский отдел  
18 декабря 1978 года.