

сообщения  
объединенного  
института  
ядерных  
исследований

Дубна

C326

P-22

23/11 79

P17 - 12102

И.М.Рангелов

1512/2-79

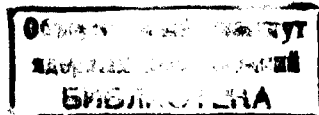
ВЛИЯНИЕ КОЛЕБАНИЙ ИОНОВ  
НА ПОТЕНЦИАЛ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

1979

P17 - 12102

Й.М.Рангелов

ВЛИЯНИЕ КОЛЕБАНИЙ ИОНОВ  
НА ПОТЕНЦИАЛ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ



Рангелов Й.М.

P17 - 12102

Влияние колебаний ионов на потенциал кристаллической решетки

Исследовано влияние упругих когерентных процессов рассеяния между колебаниями решетки и коллективизированными валентными электронами на движение последних в металле. Прямым вычислением показано, что учет колебаний ионных остовов решетки приводит к замене кулоновского потенциала  $\delta$ -образно распределенного заряда неподвижного ионного остова кулоновским потенциалом размытого заряда ядра колеблющегося ионного остова. Получено, что фурье-компонента кулоновского потенциала колеблющегося ядра является произведением кулоновского потенциала неподвижного ядра и фактора Дебая-Валлера. Показано, что  $\delta$ -образный потенциал всех электронов атома вполне компенсирует кулоновский потенциал ядра колеблющегося ионного остова в точке его равновесия.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований, Дубна 1979

Rangelov J.M.

P17 - 12102

Influence of the Ion Core Oscillation on the Crystalline Lattice Potential

The influence of the coherent elastic scattering processes of collectivized valence electrons between the lattice oscillations on its moving in a metal is studied. It is shown that taking into account of the ion core oscillations causes a change of the Coulomb potential of a  $\delta$ -type nuclear charge distribution of a immovable ion core by the Coulomb potential of the smeared nuclear charge of an oscillating ion core. It is obtained that the Coulomb potential Fourier component of the oscillating nucleus is a product of the Coulomb potential Fourier component of the nonmoving nucleus by Debay-Waller's factor. It is shown that the  $\delta$ -type potential of all atomic electrons successfully compensates the nuclear Coulomb potential of the oscillating ion core in its equilibrium point.

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 показано, что учет колебаний ионных остовов решетки сильно ослабляет кулоновский потенциал ядра и сглаживает потенциал кристаллической решетки металлов, в поле которого движутся коллективизированные валентные электроны.

Многие свойства металлов можно объяснить только с помощью предположения о существовании в металле "свободных" электронов, движущихся в слабом поле потенциала кристаллической решетки /ПКР/. Однако, чтобы построить последовательную теорию металлического состояния на основе приближения свободных электронов /ПСЭ/, необходимо полностью учесть как взаимодействие коллективизированных валентных электронов /КВЭ/ между собой, так и их взаимодействие с колебаниями ионных остовов /ИО/ кристаллической решетки.

Адиабатическое приближение Борна-Кармана<sup>1/</sup> является основным приближением в теории металла при вычислении энергетических спектров КВЭ и колебаний ИО решетки. Оказывается, что благодаря большой разности между массами ИО и КВЭ ( $M \geq 10^5 m^*$ ) можно отделить движение ИО от движения КВЭ. Обычно полагают, что движение КВЭ происходит в самосогласованном ПКР идеально упорядоченных ИО кристаллической решетки, а движение ИО происходит в кулоновском поле ближайших ИО, самосогласованно экранированном КВЭ.

Однако, хотя масса ИО намного больше массы КВЭ, нельзя забывать, что движение ИО тоже описывается законами квантовой механики и поэтому нельзя принимать за основу ПКР потенциал неподвижных ИО. Давно известно, например<sup>2,3/</sup>, что КВЭ не рассеиваются на ПКР идеально упорядоченных ИО, а проходят через идеальную решетку без какого-либо сопротивления.

Электропроводность реальных металлов имеет конечную величину только благодаря отклонению реальной решетки металла от идеальной<sup>/4/</sup>. Отклонение реальной кристаллической решетки от идеальной, обусловленное колебаниями ее ИО, можно характеризовать среднеквадратичным отклонением ИО от их равновесных положений /от узлов идеальной решетки/ $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$ . Поэтому электропроводность металлов, обусловленную колебаниями решетки, можно описать формулой<sup>/4/</sup>:

$$\sigma = \frac{e^2 Z v_F}{\pi \hbar k_F \langle r^2 \rangle} \quad /1/$$

Формула /1/ получена с помощью предположения, что время релаксации "свободных" КВЭ

$$\tau = [N \pi v_F \langle r^2 \rangle]^{-1} \quad /2/$$

определяется длиной их свободного пробега

$$\lambda = (N \pi \langle r^2 \rangle)^{-1} \quad /3/$$

Этот пример показывает, что колебания ИО существенно сказываются на движении КВЭ. Действительно, нельзя забывать, что КВЭ образуют единую систему предельно вырожденного квантового ферми-газа с большой кинетической энергией<sup>/5/</sup>. Именно из-за принципа Паули движение всех КВЭ сильно скоррелировано, и поэтому они не могут в отдельности следовать за движением ближайших ИО. Поэтому, хотя КВЭ и движутся со скоростью, намного большей, чем скорость ИО, они должны чувствовать их колебания. Причем, когерентное рассеяние КВЭ на колебании решетки может быть либо упругим, либо неупругим. При упругом рассеянии энергия КВЭ не изменяется. При неупругом рассеянии энергия КВЭ меняется, так как в решетке возникает или исчезает один или несколько фононов. Такие же процессы происходят и при рассеянии нейтронов на колебании ИО<sup>/6,7/</sup> или дифракции рентгеновских лучей на колебании ИО<sup>/8/</sup>. Действительно, хотя скорость рентгеновских лучей намного больше скорости КВЭ, а скорость нейтронов намного меньше скорости КВЭ, благодаря отсутствию корреляции между их движениями в металле интенсивность рентгеновской дифракционной картины и интенсивность ко-

герентного рассеяния нейтронов пропорциональны фактору Дебая<sup>/9/</sup>-Валлера<sup>/10/</sup>:

$$\exp[-2W] = \exp\left[-\frac{3\hbar^2 q^2 T}{M k_0 \Theta^2}\right] \quad \text{при} \quad T \gg \Theta, \quad /4a/$$

$$\exp[-2W] = \exp\left[-\frac{3\hbar^2 q^2}{M k_0 \Theta}\right] \quad \text{при} \quad T \rightarrow 0^\circ\text{K} \quad /4b/$$

и квадрату модуля матричного элемента  $M_{kk}$  перехода. Это равнозначно умножению матричного элемента  $M_{kk}$  на  $\exp\left[-\frac{\sum |q \cdot U_k|^2}{2}\right]$ ,

что привело бы к экспоненциальному затуханию эффективного матричного элемента  $\langle k+q|U|k \rangle$  при больших волновых векторах.

Несколько лет тому назад в работе<sup>/11/</sup> автор предложил учитывать влияние нулевых колебаний ИО на кулоновский потенциал ядра. Для этого необходимо было заменить кулоновский потенциал

$$V_{\text{я}}(r) = \frac{Ze}{r} \quad /5/$$

$\delta$ -образно распределенного заряда ядра кулоновским потенциалом

$$\tilde{V}_{\text{я}}(r) = \frac{2Ze}{\sqrt{\pi} r} \int_0^{\eta r} \exp[-x^2] dx \quad /6/$$

размытого заряда ядра колеблющегося ИО<sup>/12/</sup>, где  $\eta^{-1} = \sqrt{2 \langle r^2 \rangle}$ , если  $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$  - среднеквадратичное отклонение колеблющегося ядра от своего равновесного положения. При этой замене фурье-компонента кулоновского потенциала неподвижного ядра

$$V_{\text{я}}(q) = \frac{4\pi Ze}{\Omega_0 q^2} \quad /7/$$

заменяется фурье-компонентой кулоновского потенциала /6/ колеблющегося ядра

$$\tilde{V}_{\text{я}}(q) = \frac{4\pi Ze}{\Omega_0 q^2} \exp\left[-\frac{q^2}{4\eta^2}\right], \quad /8/$$

где  $\Omega_0$  - объем элементарной ячейки. Сопоставление формул /7/ и /8/ со сказанным о факторе Дебая-Валлера показывает, что,

действительно, учет колебаний ядра приводит к умножению матричного элемента кулоновского потенциала /7/ неподвижного ядра на экспоненциальный множитель

$$\exp[-q^2/4\eta^2]. \quad /9/$$

Для полного совпадения фактора /9/ с фактором Дебая-Валлера необходимо положить в /9/ вместо  $\eta^{-2}$  его значение  $2\langle r^2 \rangle$ , а также учесть, что

$$\sum_k \langle |q \cdot U_k|^2 \rangle = q^2 \sum_k \langle |U_k|^2 \rangle = q^2 \langle r^2 \rangle. \quad /10/$$

Ради удобства и большей наглядности формфактор /8/ можно переписать в относительных координатах  $X = q/2K_F$ :

$$\tilde{V}_я(x) = \frac{Ze k_F}{3\pi Z_b x^2} \exp[-x^2 \nu^2], \quad /11/$$

где  $\nu^2 = 2k_F^2 \langle r^2 \rangle$ , а  $Z_b e$  - заряд ИО. При  $T \rightarrow 0^\circ K$  для  $\nu^2$  получаем

$$\nu^2 = 9 \frac{m}{M} \frac{\epsilon_F}{k_0 \Theta}. \quad /12/$$

Для алюминия, например, где  $\epsilon_F = 11,63$  эВ,  $M = 49500 m$  и  $\Theta = 420 K$  /12/, получаем  $\nu^2 = 0,06$ . Это означает, что влияние фактора Дебая-Валлера /9/ как обрезającego начинает сказываться лишь для  $X^2 > 17$ . Для более тяжелых элементов, у которых масса ИО намного больше массы ИО алюминия, например для Pb, значение параметра обрезания  $\nu^2$  еще меньше /для Pb  $\nu^2 = 0,003$ /.

Итак, результаты численного расчета влияния фактора Дебая-Валлера как обрезającego фактора могут успокоить нас. Эффект обрезания незначительный. Но если посмотрим снова на формулу /6/, то увидим, что

$$\tilde{V}_я(0) = \lim_{r \rightarrow 0} \tilde{V}_я(r) = \frac{\sqrt{2} Ze}{\sqrt{\pi \langle r^2 \rangle}}, \quad /13/$$

откуда следует, что нулевые колебания ИО путем размытия распределения заряда ядра устраняют расходимость его кулоновского потенциала /5/ в случае  $\delta$ -образного распределения заряда. Именно это влияние колебаний ИО вносит существенное разли-

чие между потенциалами валентных электронов /ВЭ/ в свободном атоме газа металла и КВЭ в ИО твердого металла.

Действительно, необходимо вспомнить, что все электроны свободного атома, внутренние электроны ИО /ВЭИО/ и ВЭ' создают сильный  $\delta$ -образный потенциал отталкивания в центре атома

$$V_v(0) = -1,8 \frac{e}{a_0} Z^{4/3} \quad /14/$$

в модели Томаса-Ферми /14/ или

$$V_v(0) = -1,2 \frac{e}{a_0} Z^{7/5} \quad /15/$$

по методу Хартри-Фока /15/, где  $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$  - атомный радиус Бора.

Можно предположить, что приблизительно такой же потенциал отталкивания  $V_v(0)$  создают ВЭИО и КВЭ в центре ИО, т.е. в точке его равновесного положения. Чтобы найти соотношение между этими двумя потенциалами /13/ и /14/, необходимо в /13/ подставить значение среднеквадратичного смещения ИО. Если учесть только нулевые колебания, которые существенны при  $T \rightarrow 0^\circ K$ , когда

$$\langle r^2 \rangle = a_0^2 \frac{9}{4} \frac{m}{M} \frac{me^4}{\hbar^2 k_0 \Theta}, \quad /16/$$

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

$$\tilde{V}_я(0) = \frac{Ze}{a_0} \sqrt{\frac{M \Theta}{612}}. \quad /17/$$

Здесь масса атома  $M$  измеряется в атомных единицах, а температура Дебая  $\Theta$  - в градусах. В таблице представлены значения потенциалов /17/ и /13/ в единицах  $Ze/a$ . Из таблицы видно, что благодаря учету обоих факторов в равновесном положении ИО не только исчезла расходимость кулоновского потенциала его ядра, но и глубина потенциальной ямы сильно уменьшилась. Именно влиянием нулевых колебаний ИО и компенсацией  $\delta$ -образного потенциала отталкивания ВЭИО и КВЭ физически можно обосновать модель "пустого" ИО /16/. На рис. 1 показано

Таблица

Li	Be	Sc	Hf	Ag	B	C	As
1,99	4,60	5,15	8,60	6,29	4,70	6,22	5,82
-2,61	-2,86	-4,97	-7,51	-6,50	-3,08	-3,27	-5,78
Na	Mg	Y	V	Au	Al	Si	Sb
2,44	3,98	6,37	5,63	7,30	4,31	5,42	6,47
-4,01	-4,13	-6,11	-5,13	-7,75	-4,24	-4,33	-6,68
K	Ca	La	Nb	Zn	Ga	Ge	Bi
2,41	3,88	5,68	6,45	5,92	6,04	6,62	6,37
-4,81	-4,89	-6,94	-6,20	-5,60	-5,66	-5,73	-7,87
Rb	Sr	Ti	Ta	Cd	In	Sn	Se
2,80	4,52	5,73	8,44	6,20	4,50	6,22	3,36
-6,01	-6,05	-5,05	-7,54	-6,54	-6,60	-6,64	-5,84
Cs	Ba	Zr	Cu	Hg	Tl	Pb	Te
2,87	4,98	6,60	5,96	4,86	5,13	5,97	5,64
-6,85	-6,90	-6,16	-5,54	-7,76	-7,80	-7,82	-6,72

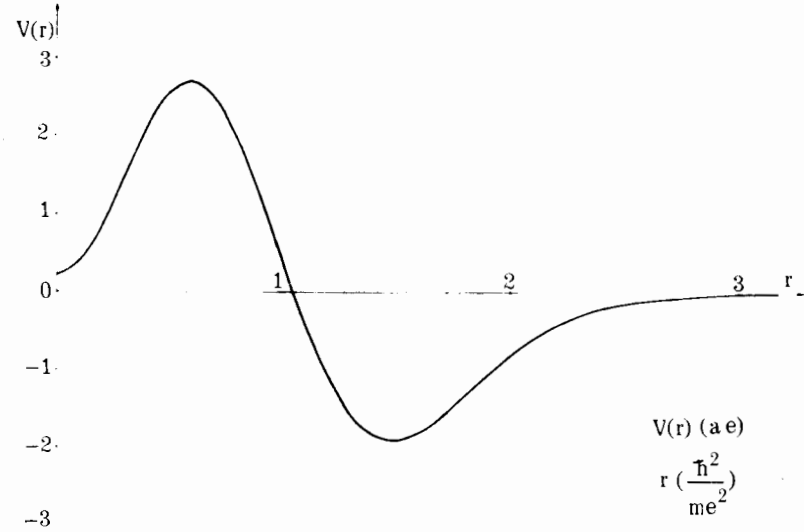


Рис. 1. Интерполяционный ПКР для мышьяка вблизи узла кристаллической решетки.

поведение предложенного автором интерполяционного ПКР<sup>11/</sup> вблизи точки равновесного положения ИО для мышьяка. Необходимо отметить, что модельный ПКР мышьяка получился как фурье-компонента модельного, интерполяционного формфактора мышьяка, показанного на рис. 2. Коэффициенты интерполяционного формфактора выбирались так, чтобы получилось максимальное совпадение между результатами вычисления интерполяционной формулы и вычислениями Хейне и Анималу<sup>17/</sup>. Из рис. 2 видно, что интерполяционная формула, предложенная автором в работе<sup>11/</sup>, очень хорошо описывает псевдопотенциальный формфактор, вычисленный Анималу и Хейне. Поэтому нельзя придирается к небольшому различию в результатах таблицы и ПКР на рис. 1. Важно только, что, действительно, в точке равновесия модельный потенциал конечен, потенциальная яма мелкая, неспособная захватить КВЭ.

Приведенное выше исследование показывает, что влияние упругих процессов рассеяния КВЭ на колебания решетки, процессов, при которых изменение квазимпульса КВЭ передается кристаллу как целому, без испускания или поглощения фононов,

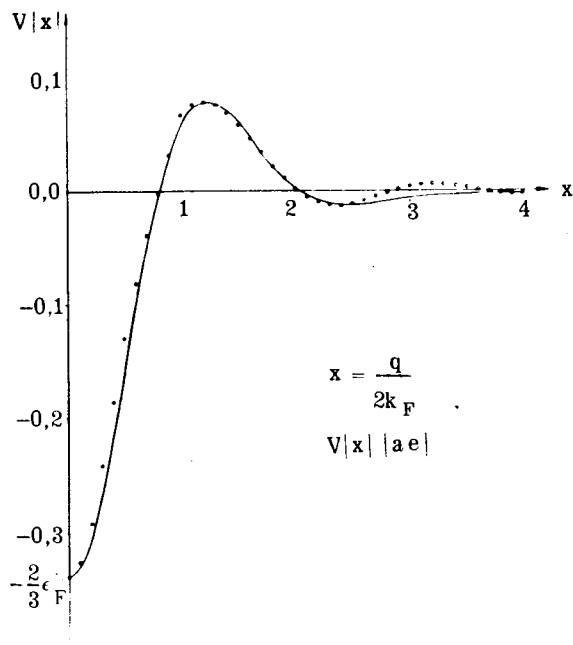


Рис.2. Интерполяционный формфактор для мышьяка, предложенный автором в работе <sup>11/</sup>.

очень существенно. Поэтому для правильного понимания явлений, происходящих в металле, и для полного количественного совпадения теоретических вычислений с экспериментальными результатами всегда необходимо учитывать не только взаимодействия КВЭ с фононами, но и усредненное по времени влияние колебаний ИО, т.е. влияние упругих процессов рассеяния КВЭ от колебаний ИО. Устранение расходимости кулоновского потенциала ядра размытием распределения его заряда из-за колебаний ИО вносят очень существенное различие между потенциалом, в котором движутся ВЭ в свободном атоме, и ПКР, в котором движутся КВЭ в металле. Не менее существенным оказывается и компенсационное влияние ВЭИО и КВЭ.

#### Литература

1. Born M., Openheimer J.R. *Ann. d.Phys.*, 1972, 84, 457.
2. Peierls R. *Ann.d.Phys.*, 1930,4,121; 1930,5,244; *Zsch.Phys.*, 1929,58,59.
3. Landau L.D., *Phys.Zsch.Sowjet*, 1933, 3,664.
4. Киттель Ч. *Элементарная физика твердого тела*. "Наука", М., 1965.
5. Френкель Я.И. *Введение в теорию металлов*. "Наука", Л., 1972.
6. Киттель Ч. *Квантовая теория твердых тел*. "Наука", М., 1967.
7. Давыдов А.С. *Теория твердого тела*. "Наука", М., 1976.
8. Займан Дж. *Принципы теории твердого тела*. "Мир", М., 1974.
9. Debye P. *Verh.Deutsch.Ges.*, 1913,15,678,738,847; *Ann.d.Phys.* 1914,43,49.
10. Waller I. *Zsch.Phys.*, 1923,17,398; 1928,51,213; *Dissertation Uppsala*, 1925.
11. Рангелов Й.М. *ФТТ*, 1973, №5, с.969.
12. Архипов Р.Г., Алексеев Е.С., Барабанов А.Ф. *ЖЭТФ*, 1972, 63, с.609.
13. Киттель Ч. *Введение в физику твердого тела*. "Мир", М., 1978.
14. Гомбаш П. *Статистическая теория атома и ее применение*. ИЛ, М., 1951.
15. Dickinson W.C. *Phys.Rev.*, 1950,80,563.
16. Heine V., Abarenkov I. *Phill.Mag.*, 1964,9,451; 1965,12,529.
17. Heine V., Animalu A.O.E. *Phill.Mag.*, 1965,12,1249.

Рукопись поступила в издательский отдел  
18 декабря 1978 года