

сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

597/2-81

9/2-81

P17-80-690

Йосиф Мл.Рангелов

МОДЕЛЬНЫЕ ФОРМФАКТОРЫ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА
ДЛЯ 30 ЭЛЕМЕНТОВ

1980

В металле валентные электроны коллективизированы и сильно делокализованы. Энергетический спектр коллективизированных валентных электронов /КВЭ/ определяет число электронов проводимости в металле и их поведение под действием внешних полей. Механические и оптические свойства, высокая электропроводность и теплопроводность металлов являются следствием существования большого числа "свободных" электронов, легко перемещающихся в кристаллической решетке /КР/.

Большая плотность КВЭ обеспечивает им относительно большую среднюю кинетическую энергию $\langle \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \rangle = 0,6, \epsilon_F = 1,43 \frac{\hbar^2}{m} n^{2/3}$. Прямое и обменное кулоновские взаимодействия между КВЭ приводят к самосогласованному экранированию потенциалов ионных остовов /ИО/ КР /ПАОКР/ $V_0(r)^{1/}$ и к возникновению плазменных колебаний $^{2/}$ в металлах. Сильный потенциал отталкивания внутренних электронов ИО /ВЭИО/ в области их максимального распределения вполне компенсирует кулоновский потенциал притяжения размазанного заряда колеблющегося ядра. Именно благодаря колебаниям ИО, которые размазывают заряд ядра, и сильному отталкиванию между КВЭ и ВЭИО ПАОКР сильно сглажен. В металлах диэлектрическая проницаемость $\epsilon(q)$ существенно отличается от 1 в области малых волновых векторов q . Поэтому самосогласованный кристаллический потенциал /СКП/, в котором движутся КВЭ, в металлах не только сглаживается вблизи центров равновесия ИО /узлов идеальной КР/, но и сильно локализуется в малой области вблизи узлов КР вследствие его экспоненциального затухания при больших q . Именно слабое изменение СКП в относительно малой области около узлов КР, принцип Паули $^{3/}$ и большая средняя кинетическая энергия КВЭ обеспечивают слабое влияние СКП на движение КВЭ в КР и их волновые функции /ВФ/.

Внимательное изучение экспериментально определенных ферми-поверхностей /ФП/ КВЭ $^{4-7/}$ показывает, что СКП слабо деформирует ферми-сферу $^{8,9/}$. Исследование оптических свойств и спектров испускания мягких рентгеновских волн тоже соответствует модели "свободных" КВЭ. Именно поэтому нет необходимости ортогонализировать ВФ КВЭ $\phi_k(r)$ /плоские волны почти "свободных" электронов/ относительно ВФ ВЭИС $\phi_\mu(r)$. Тем более, что точные ВФ КВЭ и ВФ ВЭИО не образуют ортогональной системы,

так как они являются собственными ВФ различных гамильтонианов с различными самосогласованными потенциалами в приближении Хартри-Фока^{/10/}. Совпадение псевдопотенциала по форме с настоящим ПИОКР является следствием теоремы Бриллюэна^{/11/}, утверждающей, что добавление электрона с ВФ $\psi_k(r)$, ортогональной к ВФ ВЭИО $\phi_\mu(r)$ ($\langle \psi_k^* | \phi_\mu \rangle = 0$), не должно вызывать взаимодействия между ВЭИО и дополнительным электроном в приближении Хартри-Фока^{/12/}. Действительно, сделав псевдовФ КВЭ $\psi_k(r)$ ортогональной ВФ ВЭИО $\phi_\mu(r)$, мы тем самым должны уменьшить настоящее взаимодействие между КВЭ и ИО вычетом того взаимодействия между КВЭ и ВЭИО, которое существует в приближении Хартри-Фока при $\langle \phi_k^* | \phi_\mu \rangle \neq 0$ и исчезает при $\langle \psi_k^* | \phi_\mu \rangle = 0$. Поэтому дополнительный член отталкивания

$$V_{от} = \sum (E - E_\mu) | \phi_\mu \rangle \langle \phi_\mu^* | \quad /1/$$

в настоящем ПИОКР ($W = V_{кул.} + V_{обм.} + V_{от}$) имеет квантовомеханическое происхождение и является прямым следствием учета принципа Паули^{/13/}. Иногда эта физическая причина отвергается^{/14/} и утверждается, что эффект отталкивания между КВЭ и ВЭИО является чисто классическим. Утверждается, что, пролетая мимо ИО, электрон с положительной энергией ускоряется и, следовательно, в этой области движется с большой скоростью и проводит меньше времени. Иногда говорят^{/15/}, что осцилляции истинной ВФ КВЭ $\phi_k(r)$ вблизи сердцевин ИО означают, что КВЭ вблизи сердцевин имеет большую кинетическую энергию, которая компенсирует большую часть отрицательной потенциальной энергии в сердцевине.

Итак, с одной стороны, утверждается^{/16/}, что псевдоволновое уравнение получается в результате специального преобразования уравнения Шредингера с целью изменить ВФ КВЭ $\phi_k(r)$ при неизменном собственном значении энергии E_k . Именно поэтому говорится, что псевдопотенциал неоднозначен и поэтому его выбор определяется математическим требованием гладкости псевдовФ КВЭ $\psi_k(r)$. Но, с другой стороны, констатируется, что существует теорема о компенсации, которая утверждает^{/16/}, что если в ИО нет состояния ВЭИО с данным собственным значением E_μ и собственной ВФ $\phi_\mu(r)$, то компенсация не имеет места вообще и КВЭ "чувствует" полный потенциал. Таким образом, было непонятно, есть ли физические причины для написания псевдопотенциала или он представляет собой только одно математическое преобразование, позволяющее применить теорию возмущения при вычислении собственных ВФ $\phi_k(r)$ и собственных значений энергии E_k КВЭ?

Экспериментальные данные показывают, что ВЭИО пренебрежимо слабо меняют свои ВФ $\phi_\mu(r)$ и собственные значения E_μ при пере-

ходе элемента из одного состояния в другое. Это доказывает, что ВЭИО сильно связаны с ядром и жестко колеблются вместе с ним, т.е. что ИО колеблется как одно целое. Действительно, бесконечный кулоновский потенциал δ -образно распределенного точечного заряда энергетически выгоднее модифицированного кулоновского потенциала размазанного заряда колеблющегося ядра. Поэтому везде отклонение ядра от узла идеальной КР можно определить с помощью отклонения ИО от его равновесного положения.

Известно, что среднеквадратичное отклонение ИО от его равновесного положения $\langle r^2 \rangle$ определяет отклонение реальной КР металла от его идеальной КР. Поэтому зависимость величины свободного пробега λ "свободного" электрона проводимости от $\langle r^2 \rangle$ определяется с помощью выражения^{/17/}

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

где N - плотность ИО. Если концентрация "свободных" КВЭ равна zN , где z - заряд ИО, то для электропроводимости металла в зоммерфельдовской теории получаем^{/18/}

$$\sigma = \frac{zNe^2\lambda}{mv_F} = \frac{ze^2}{\pi \hbar k_F \langle r^2 \rangle}. \quad /3/$$

Из /3/ видно, что колебания ИО существенно сказываются на поведении КВЭ в металле. Так как КВЭ образуют ферми-жидкость и вследствие проявления принципа Паули их движения скоррелированы между собой, то КВЭ не могут следовать за движением каждого ИО в отдельности. Именно поэтому необходимо учитывать колебания ядра при определении СКП, в котором движутся КВЭ.

Потенциал ИО состоит из кулоновского потенциала колеблющегося ядра /модифицированного/ и из кулоновского, корреляционного и обменного потенциалов ВЭИО. Электростатический потенциал размытого /усредненного/ заряда колеблющегося ядра описывается выражением^{/19,20/}

$$V_{\text{я}}(r) = \frac{2Ze}{\sqrt{\pi}r} \int_0^{\eta r} e^{-x^2} dx, \quad /4/$$

где $\eta^{-1} = \sqrt{2\langle r^2 \rangle}$. Известно^{/21/}, что $\langle r^2 \rangle = \frac{9}{4} \frac{\hbar^2}{Mk_0\theta_D}$ при $T \rightarrow 0$ К

и $\langle r^2 \rangle = \frac{9\hbar^2}{Mk_0\theta_D} \frac{T}{\theta_D}$ при $T = \theta_D$, где θ_D - температура Дебая, а M - масса ИО. На малых расстояниях от центра ИО существенной оказывается также и постоянная часть кулоновского потенциала,

создаваемая всеми электронами атома /ВЭИО+КВЭ/ в его центре^{/22/}. Эта δ - образная часть потенциала точечного ИО^{/20/} определяется формулами

$$V_0(0) = -\frac{\beta}{e\Omega_0} = \begin{cases} -1,2 \frac{e}{a_0} Z^{7/5} & \text{по методу Хартри-Фока^{/23/}, /5а/} \\ -1,8 \frac{e}{a_0} Z^{1/3} & \text{в модели Томаса-Ферми^{/24/}, /5б/} \end{cases}$$

где $a_0 = \frac{\hbar^2}{e\Omega_0}$ - атомный радиус Бора. Из формулы /4/ видно, что потенциал размытого заряда ядра $V_{\text{я}}(r)$ имеет конечное значение в узле идеальной КР ($\lim_{r \rightarrow 0} V_{\text{я}}(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi \langle r^2 \rangle}} Ze$). Поэтому глубина ПИОКР в узле КР - конечная и определяется разностью

$$V(0) = \frac{\sqrt{2} Ze}{\sqrt{\pi \langle r^2 \rangle}} - 1,2 \frac{e}{a_0} Z^{7/5} \quad /6/$$

Фурье-компонента модифицированного кулоновского потенциала /4/ имеет вид:

$$V_{\text{я}}(q) = \frac{4\pi Ze}{\Omega_0 q^2} e^{-q^2/4\eta^2} = \frac{Ze a_0 \kappa^2}{12 Z x^2} e^{-\nu^2 x^2}, \quad /7/$$

где $x = q/2k_{\text{F}}$; $\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\pi a_0}{4k_{\text{F}}}}$ - радиус экранировки Томаса-Ферми и $\nu^2 = 2 \langle r^2 \rangle k_{\text{F}}^2$. Из /7/ видно, что колебание ядра приводит к экспоненциальному убыванию фактора $V_{\text{я}}(q)$ /7/ его модифицированного кулоновского потенциала $V_{\text{я}}(r)$ /4/ при больших q . Отсюда видно, насколько важно учитывать колебания ядра при определении СКП. Действительно, такой учет излишен в атомарном газе, где все электроны свободного атома движутся вместе со своим ядром. Но в металле, как уже говорилось, КВЭ коллективизированы, все их движения скоррелированы, а ИО колеблется около своих равновесных положений. Из /6/ видно, что только благодаря конечности модифицированного кулоновского потенциала ядра /4/ в узле КР существенным оказывается вклад δ -образной части потенциала отталкивания всех электронов /КВЭ+ВЭИО/. Так как $V_{\text{я}}(q)$ зависит через ν^2 от $\langle r^2 \rangle$, которое, со своей стороны, зависит от структуры кристалла и от температуры, то ясно, что нельзя экспериментально определять одни и те же потенциалы для различных соеди-

нений или для различных модификаций одного и того же элемента.

В представлении матрицы плотности плотность потенциальной энергии отталкивания между КВЭ и ВЭИО можно описать приближенно с помощью выражения /24,25/

$$E_{от}(r) = 4\pi e^2 \rho_1(r) \int \frac{\rho_2(r') dr'}{|r-r'|} + \frac{9\pi \hbar^2}{10m} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/3} [(\rho_1(r) + \rho_2(r))^{5/3} - \rho_1(r)^{5/3} - \rho_2(r)^{5/3}]. \quad /8/$$

Здесь $\rho_1(r) = \sum_k |\phi_k(r)|^2$ - плотность КВЭ, а $\rho_2(r) = \sum_\mu |\phi_\mu(r)|^2$ - плотность ВЭИО. Второй член в /8/ приближенно описывает изменение кинетической энергии КВЭ и ВЭИО вследствие проявления принципа Паули при перекрытии их ВФ. Плотность потенциальной энергии притяжения обменного взаимодействия между КВЭ и ВЭИО приближенно описывается формулой

$$E_{пр}(r) = -\frac{3}{4} e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} [(\rho_1(r) + \rho_2(r))^{4/3} - \rho_1(r)^{4/3} - \rho_2(r)^{4/3}]. \quad /9/$$

Иногда /26/ используют выражения /8/ и /9/ для приближенного определения ПИОКР, однако это грубо и неверно, так как формулы /8/ и /9/ имеют отношение только к "свободным" электронам, а ВЭИО сильно локализованы. Оказывается, что плотность энергии отталкивания между КВЭ и ВЭИО в области максимального распределения ВЭИО не только компенсирует, но и превышает плотность энергии притяжения КВЭ с ВЭИО и с колеблющимся ядром.

Известно, что полное взаимодействие КВЭ с ВЭИО можно учесть только в приближении Хартри-Фока, где при постройке более точной полной ВФ ВЭИО и КВЭ учтен принцип Паули. Действительно, полная ВФ КВЭ и ВЭИО должна иметь вид определителя Слэтера /27/, составленного в нулевом приближении из одноэлектронных ВФ КВЭ $\phi_k(r)$ и ВФ ВЭИО $\phi_\mu(r)$ в атоме. Необходимо особо подчеркнуть, что если в молекуле ВФ КВЭ не является ортогональной ВФ ВЭИО, то тем более этого нельзя требовать от ВФ КВЭ в металле. Если использовать приближение, что $E = E_k + E_{\mu_1} + E_{\mu_2} + E_{\mu_3} + \dots$, то в приближении Хартри-Фока для E_k получаем следующее выражение /13,28/:

$$E_k = \langle \phi_k^* | H_0 + V | \phi_k \rangle + \sum_\mu (E_k - E_\mu) \langle \phi_k^* | \phi_\mu \rangle \langle \phi_\mu^* | \phi_k \rangle. \quad /10/$$

Так как в приближении Хартри-Фока для ВФ КВЭ $\phi_k(r)$ мы получили такое же уравнение, как и в теории псевдопотенциала для псевдоВФ КВЭ $\psi_k(r)$, то становится ясно, почему в теории псевдопотенциала получались такие хорошие результаты, совпадающие с большой точностью с экспериментальными данными. Выражение /10/ показывает, что настоящая ВФ КВЭ $\phi_k(r)$ описывает поведение "свободного" КВЭ в настоящем слабом ПИОКР, который имеет знакомый вид:

$$W = V + \sum (\epsilon - \epsilon_\mu) |\phi_\mu\rangle \langle \phi_\mu^*|. \quad /11/$$

Методами квантовой механики доказано, что в настоящем ПИОКР присутствует член отталкивания между КВЭ и ВЭИО, который приближенно иногда описывают с помощью второго члена в /8/. Тем самым квантовомеханическими методами доказана неэффективность ПИОКР, т.е. его слабое влияние на поведение КВЭ в металлах и возможность применить теорию возмущения при вычислении ВФ и энергетического спектра КВЭ. Тем самым доказана применимость приближения плоских волн для описания поведения почти "свободных" электронов в металлах. Можно сказать, что учет принципа Паули Зоммерфельдом^{/82/} путем введения статистики Ферми-Дирака в теорию Лорентца^{/83/} позволил понять термодинамические свойства КВЭ в металлах, а учет принципа Паули при постройке полной ВФ КВЭ и ВЭИО в виде определителя Слэтера^{/27/} позволяет понять влияние ПИОКР на поведение КВЭ в металлах.

Из физических соображений мы получили, что истинный СКП нелокален, зависит от энергии и экспоненциально убывает с ростом волнового вектора q . Именно экспоненциальное убывание формфактора СКП с ростом вектора обратной решетки q позволяет в приближении ферми-сферы представить формфактор локального модифицированного СКП в виде отношения

$$V(x) = A_0 \times \frac{[B_1 x^2 - 1 - B_2 x^4]}{[\exp(A_2 x^2) - 1 + A_1]} \times A_1, \quad /12/$$

где $x = q/2k_F$. Более простая запись, без члена $B_2 x^4$, использовалась Фаликовым и Голином^{/84/} и Фаликовым и Лином^{/35/} для аналитического описания экспериментально определенных точек формфакторов мышьяка As и сурьмы Sb. Подобная запись использовалась автором в работе^{/19/}, где впервые на основе физических соображений был определен примерный вид интерполяционного модифицированного формфактора локального СКП. Но именно тогда вышел русский перевод книги "Теория псевдопотенциала" В.Хейне,

М.Козна и Д.Уэйра^{/16/}. Из всего ее содержания следовало, что псевдопотенциал произволен, а для почти всех элементов экспериментальные данные имеют слишком сильный разброс. Только в 1976 г., после того, как автору впервые удалось показать^{/13,28/}, что настоящий потенциал имеет форму /11/, которую предлагали для псевдопотенциала, можно было утверждать, что предложенная в^{/19/} аналитическая запись модельного формфактора СКП на самом деле правильна. Действительно, все физические обсуждения в^{/19/} относились к настоящему СКП, а подгонка тогда /1973 г./ делалась к псевдоСКП. Именно поэтому только после доказательства полного совпадения по форме настоящего СКП с предположенным ранее псевдоСКП можно было утверждать, что идеальное совпадение между значениями, вычисленными с помощью предложенной в^{/19/} автором формулы /12/, и значениями, полученными Анималу и Хейне^{/36/} и Анималу^{/37/} с помощью модельного псевдопотенциала Хейне и Абаренкова^{/38/}, не случайно, а вполне закономерно.

Итак, предложена и физически обоснована аналитическая запись /12/ модельного формфактора локального СКП в приближении ферми-сферы. Это сразу определяет, в каких безразмерных единицах необходимо записывать формфактор, и объясняет, почему он должен иметь такой вид. Именно это отличало работу^{/19/} автора от работ^{/34,35/} Фаликова. Именно физические соображения позволили автору в^{/19/} уменьшить число свободных параметров в /12/. Действительно, из физических соображений следует, что константа A_0 должна определяться дальнедействием кулоновского потенциала, т.е. условием^{/21/} $\lim_{q \rightarrow 0} V(q) = -A_0 = -2\epsilon_F/3$.

Константы B_1 и B_2 должны определяться корнями уравнения $V(q)=0$ с помощью следующих формул:

$$B_2 = (x_{10}^2 \times x_{20}^2)^{-1} ; B_1 = B_2 \times (x_{10}^2 + x_{20}^2), \quad /13/$$

где $x_{10} = q_{10}/2k_F$ и $x_{20} = q_{20}/2k_F$. Для экспериментального определения параметров B_1 и B_2 можно воспользоваться теорией рассеяния, учитывая, что

$$f(\theta) = -\frac{m\Omega_0}{2\pi\hbar^2} \times \\ -\{ \langle k_F + q | W | k_F \rangle + \langle k_F + q | W G_0 W | k_F \rangle + \langle k_F + q | W G_0 W G_0 W | k_F \rangle + \dots \}, /14/$$

где $G_0(r-r')$ - гриновская функция свободного электрона^{/39/}. Можно предположить, что там, где формфактор мал, фазы тоже должны быть незначительными, и поэтому с необходимой

точностью в борновском приближении можно пользоваться равенством /40/

$$\langle k_F + q | W | k_F \rangle = - \frac{4\epsilon_F}{3\pi z} \sum (2\ell + 1) e^{i\delta_\ell} \sin \delta_\ell P_\ell(\cos \theta). \quad /15/$$

Записывая явные выражения полиномов Лежандра $P_\ell(\cos \theta)$ через $x = q/2k_F (\cos \theta = 1 - 2x^2)$, можно получить следующее разложение матричного элемента $\langle k_F + q | W | k_F \rangle$ по степеням x^2 /16/ :

$$\langle k_F + q | W | k_F \rangle = - \frac{2\pi \hbar^2}{m k_F \Omega_0} \{ C_0 - C_1 x^2 + C_2 x^4 - C_3 x^6 + C_4 x^8 \}. \quad /16/$$

В /16/ приняты следующие обозначения:

$$C_0 = e^{i\delta_0} \sin \delta_0 + 3e^{i\delta_1} \sin \delta_1 + 5e^{i\delta_2} \sin \delta_2 + 7e^{i\delta_3} \sin \delta_3 + 9e^{i\delta_4} \sin \delta_4,$$

$$C_1 = 6 \{ e^{i\delta_1} \sin \delta_1 + 5e^{i\delta_2} \sin \delta_2 + 14e^{i\delta_3} \sin \delta_3 + 30e^{i\delta_4} \sin \delta_4 \},$$

$$C_2 = 30 \{ e^{i\delta_2} \sin \delta_2 + 7e^{i\delta_3} \sin \delta_3 + 27e^{i\delta_4} \sin \delta_4 \},$$

$$C_3 = 140 \{ e^{i\delta_3} \sin \delta_3 + 9e^{i\delta_4} \sin \delta_4 \},$$

$$C_4 = 630 e^{i\delta_4} \sin \delta_4.$$

Здесь δ_0 - фаза s - рассеяния, δ_1 - фаза p -рассеяния, δ_2 - фаза d -рассеяния, δ_3 - фаза f -рассеяния и δ_4 - фаза g -рассеяния. После учета правила Фриделя /41/ для C_0 ($C_0 = \pi z/2$) разложение

/16/ можно переписать в виде

$$\langle k_F + q | W | k_F \rangle = - \frac{2}{3} \epsilon_F \left\{ 1 - \frac{C_1}{C_0} x^2 + \frac{C_2}{C_0} x^4 - \frac{C_3}{C_0} x^6 + \frac{C_4}{C_0} x^8 \right\}.$$

/18/

Сравнивая коэффициенты разложения в /18/ с коэффициентами B_1 и B_2 в /12/, можно определить последние. Так как в знаменателе в /12/ имеется экспоненциальный множитель, то имеет смысл сохранить только первые члены разложения в /18/.

В действительности, из равенства /14/ следует, что в точке аннулирования матричного элемента $\langle k_F + q | W | k_F \rangle$ вклад поправок высшего порядка существен. Действительно, так как

$$\begin{aligned} \langle k_F + q | W G_0 W | k_F \rangle = \\ = \int \langle k_F + q | W | q_1 + k_F \rangle \langle k_F + q_1 | G_0 | k_F + q_2 \rangle \langle k_F + q_2 | W | k_F \rangle dq_1 dq_2, \end{aligned} \quad /19/$$

то вклад других матричных элементов $\langle k_F + q_1 | W | k_F + q_2 \rangle$ может быть существенным именно там, где $\langle k_F + q | W | k_F \rangle$ очень мал или аннулируется. Поэтому равенство /16/ с коэффициентами /17/ иногда грубо и не вполне точно. Тем более, что из связи амплитуды рассеяния $f(\theta)$ с дифференциальным сечением $\sigma(\theta)$ следует, что если дифференциальное сечение нигде не аннулируется, а формфактор потенциала рассеяния меняет знак, то амплитуда рассеяния должна быть комплексной. Поэтому необходимые для /13/ волновые вектора лучше всего определять как координаты минимумов дифференциального сечения $\sigma(\theta)$. Если число минимумов дифференциального сечения $\sigma(\theta)$ рассеяния электронов с энергией $\epsilon \geq \epsilon_F$ больше двух, то в числителе модельного формфактора локального СКП необходимо сохранить следующие, более высокие степени разложения. Конечно, имеет смысл учитывать только те $q_{\ell 0}$, для которых $\exp[A_2 x_{\ell 0}] \leq 100 A_1$, так как влияние остальных на форму модельного формфактора несущественно.

В /17/ мы сохранили только первые 4 фазовых сдвига. В теории металлов это оправданно, так как из-за большой скорости КВЭ на ФВ и малого радиуса действия слабого СКП уменьшение δ_{ℓ} с ростом ℓ очень сильное. Следовательно, колебание ИО в металле вместе с сильной экранировкой КВЭ ПИОКР, уменьшая глубину и радиус потенциальных ям ПИОКР, обеспечивают слабое влияние СКП на движение КВЭ и ограничивают члены разложения числителя модельного формфактора.

Параметры A_1 и A_2 в /12/ фиксируют положение локального максимума и затухание модельного формфактора при больших x . Так как в /6/ модифицированный кулоновский потенциал размытого

заряда колеблющегося ядра компенсируется постоянной частью потенциала отталкивания всех электронов в центре ИО, то множитель A_2 в экспоненте должен существенно отличаться от множителя $\nu^2 = 2\langle r^2 \rangle k_F^2$ /7/. На значении A_2 сказывается и самосогласованное распределение ВЭИО и КВЭ. Поэтому параметр A_2 намного больше параметра ν^2 . Однако косвенная связь между двумя параметрами существует. Так как $\langle r^2 \rangle$ увеличивается приблизительно в четыре раза при изменении температуры в интервале $0 \leq T \leq \theta_D$, то, наверное, и коэффициент A_2 должен зависеть от температуры. А зависимость среднеквадратичного отклонения $\langle r^2 \rangle$ от упругих свойств кристаллической структуры обеспечивает зависимость параметра A_2 от модификации кристаллической структуры металла. Таким образом, с увеличением температуры или при переходе в более "мягкую" кристаллическую структуру вместе с увеличением амплитуды колебаний ИО из-за увеличения параметра A_2 уменьшаются матричные элементы СКП для больших волновых векторов q , т.е. уменьшается влияние ПИОКР на энергетический спектр и поведение КВЭ. В настоящей работе мы не учитывали температурной и структурной зависимости параметра A_2 , а выполненное исследование только объясняет причину разброса экспериментальных данных для формфакторов различных соединений одного и того же элемента.

Мы не учитывали в работе и существующую зависимость между параметрами A_1 и A_2 . Действительно, разлагая экспоненту в /12/ и сохраняя только квадратичные члены, можно получить

$$V(q) = \frac{2}{3} \epsilon_F (B_1 x^2 - 1) / (1 + \frac{x^2}{\bar{\kappa}^2}), \quad /20/$$

где $\bar{\kappa}^2 = A_1/A_2$. Связь $\bar{\kappa}$ с радиусом экранировки Томаса-Ферми κ^{-1} ($\kappa = 2k_F \bar{\kappa}$) дает следующую связь между параметрами A_1 и A_2 :

$$A_2 = A_1 \pi k_F a_0. \quad /21/$$

Таким образом, для самостоятельного определения из экспериментов как будто остается только два свободных параметра. Однако возможно возникновение вопроса: почему не сравнить формфактор /20/ с формфактором потенциала точечного иона, который использовался в /20/? После сравнения можно заметить следующую связь:

$$B_1 = \frac{3\beta}{2\epsilon_F \Omega_0 \bar{\kappa}^2} = \frac{3\beta \pi k_F a_0}{2\epsilon_F \Omega_0} = \frac{11,31}{k_F a_0} Z^{7/5}, \quad /22/$$

между параметрами B_1, Z и $k_F a_0$. Так как для металлов $k_F a_0 \approx 1/3 \div 4/3$ (и поэтому $\pi k_F a_0 \approx 1 \div 4$), а заряд ядра Z может быть очень большим ($1 \leq Z^{7/5} \leq 600$), то совершенно ясно, что формула /22/ дает слишком завышенные значения для коэффициента B_1 . Завышенное значение для параметра A_2 дает формула /21/. Поэтому мы не пользовались ими при подгонке параметров. Но сделанные выводы показывают, что нельзя слишком грубо интерпретировать отдельные члены формфактора СКП и что модель потенциала точечного ИО однобока и поэтому далека от настоящего модельного СКП. Следовательно, для получения правильного значения параметров A_1 и A_2, B_1 и B_2 необходимо одновременно учитывать как влияние ИО на кулоновский потенциал заряда ядра /его размазки/, так и влияние потенциала отталкивания /8/ между ВЭИО и КВЭ.

В настоящей работе предлагаются два набора параметров для каждого из 30 элементов. В таблице 1 представлены параметры модельного формфактора, подогнанного к формфактору модельного потенциала Хейне и Абаренкова ^{/38/}, вычисленные Анималу и Хейне ^{/36/} и Анималу ^{/37/}. В таблице 2 представлены параметры модельного формфактора, подогнанного под экспериментальные данные, полученные из оптических или других экспериментов. Так как при их обработке обычно используются определители малого порядка, то различие между двумя наборами коэффициентов должно быть значительным. Действительно, если мы учитываем только уровни $(q_\alpha + k)$, то влияние остальных матричных элементов $\langle k + q_\beta | W | k \rangle$ на матричные элементы $\langle k + q_\alpha | W | k \rangle$ должно определяться следующим выражением:

$$\langle k + q_\alpha | \tilde{W} | k \rangle = \langle k + q_\alpha | W | k \rangle + \sum_{\beta} \frac{\langle k + q_\alpha | W | k + q_\beta \rangle \langle k + q_\beta | W | k \rangle}{E - E(k + q_\beta)}. \quad /23/$$

Именно поэтому иногда предполагают, что формфактор модельного СКП аннулируется при $q \geq 3k_F$. В данной работе этого не предполагается, хотя было ясно, что такое аннулирование можно получить, пренебрегая членом $B_2 x^4$ и увеличивая значения параметров A_1 и A_2 . Это было бы грубым упрощением и возвращением к формуле Голина и Фаликова и Лина и Фаликова. Для лучшего совпадения здесь учитывается изменение массы КВЭ в металле.

При анализе данных табл. 1 и 2 можно заметить некоторую зависимость коэффициентов модельного формфактора от валентности и порядкового номера элемента. Но так как это скорее тенденция, чем точная аналитическая зависимость, которую можно было бы обосновать теоретически из физических соображений, то мы не сделали из этого никаких количественных выводов.

Таблица 1

	z	KF	AO	BI	B2	AI	A2
Li	1	0,58910	0,17390	1,905	0,371	4,600	1,000
Na	1	0,48817	0,14496	1,558	0,373	1,200	0,830
K	1	0,39474	0,11751	1,703	0,577	0,640	0,760
Rb	1	0,36929	0,10994	1,960	0,962	2,700	1,700
Cs	1	0,34117	0,10014	1,999	1,000	1,000	1,2000
Be	2	1,02869	0,70547	2,481	0,925	0,690	1,100
Mg	2	0,72422	0,34966	1,988	0,588	0,740	0,965
Ca	2	0,58652	0,22934	2,710	1,580	2,100	1,500
Sr	2	0,53767	0,19299	3,100	2,130	5,000	1,800
Ba	2	0,51880	0,17943	3,710	3,010	7,000	2,100
Zn	2	0,83423	0,42178	1,654	0,343	0,816	0,730
Cd	2	0,74227	0,36731	1,632	0,360	0,940	0,775
Hg	2	0,72130	0,34685	1,500	0,297	1,680	0,720
B	3	1,21766	0,98846	2,032	0,576	9,800	1,420
Al	3	0,92753	0,57360	2,232	0,704	0,560	0,980
Ga	3	0,87763	0,51350	1,840	0,456	0,970	0,900
In	3	0,79724	0,42372	1,705	0,348	0,690	0,720
Tl	3	0,77382	0,39920	1,459	0,265	0,650	0,580
C	4	1,45940	1,41997	2,040	0,520	1,700	0,920
Si	4	0,95896	0,61307	1,928	0,500	0,545	0,870
Ge	4	0,92060	0,56500	1,686	0,356	0,463	0,735
Sn	4	0,86736	0,50155	1,745	0,334	0,375	0,745
Pb	4	0,83504	0,46487	1,483	0,240	0,320	0,470
P	5	1,00078	0,66770	1,786	0,429	0,642	0,800
As	5	1,00649	0,67534	1,785	0,377	0,710	0,700
Sb	5	0,89864	0,53837	1,705	0,310	0,320	0,605
Bi	5	0,85197	0,48390	1,580	0,242	0,310	0,420
S	6	1,01490	0,67700	1,740	0,400	0,630	0,780
Se	6	0,99271	0,65697	1,712	0,370	0,540	0,680
Te	6	0,92087	0,56533	1,708	0,348	0,380	0,710

Таблица 2

	μ/μ	K_p^2	A0	B1	B2	A1	A2
Li	1,19	0,34704	0,19442	2,50	1,17	56,0	2,10
Na	1,01	0,23831	0,15730	2,38	1,07	42,0	2,00
K	0,99	0,15582	0,10493	2,14	0,88	28,0	1,90
Rb	0,97	0,13637	0,09373	1,83	0,71	15,0	1,80
Cs	0,98	0,11640	0,07918	1,70	0,68	9,0	1,70
Be	1,16	1,05820	0,60816	2,46	1,15	34,0	2,10
Mg	1,61	0,52449	0,34620	2,29	0,99	29,0	2,00
Ca	0,98	0,34400	0,23402	2,08	0,86	13,0	1,90
Sr	0,96	0,28906	0,20084	1,92	0,74	9,0	1,80
Ba	0,94	0,26915	0,19089	1,80	0,65	7,0	1,70
Zn	0,96	0,69594	0,48329	1,98	0,76	14,0	1,90
Cd	0,92	0,55096	0,39924	1,88	0,68	10,0	1,80
Hg	0,88	0,52027	0,39381	1,82	0,66	8,0	1,70
B	1,12	1,48269	0,88255	2,41	1,11	32,0	2,10
Al	1,02	0,86031	0,56229	2,32	1,03	22,0	2,00
Ga	0,97	0,77023	0,52937	2,01	0,79	18,0	1,90
In	0,93	0,63559	0,45562	1,89	0,71	15,0	1,80
Tl	0,88	0,59880	0,45364	1,84	0,70	11,0	1,70
C	1,07	2,12985	1,32701	2,32	1,04	30,0	2,10
Si	1,03	0,91960	0,59521	2,16	0,94	14,0	2,00
Ge	0,98	0,84750	0,57653	2,00	0,85	11,0	1,90
Sn	0,94	0,75231	0,53355	1,95	0,78	9,0	1,80
Pb	0,89	0,69729	0,52232	1,88	0,76	8,0	1,70
P	1,02	1,00156	0,65421	2,14	1,02	13,0	2,00
As	1,00	1,01302	0,67535	2,12	0,99	10,0	1,90
Sb	0,97	0,80755	0,55502	1,94	0,80	7,0	1,80
Bi	0,93	0,72585	0,52032	1,90	0,76	5,0	1,70
S	1,01	1,03186	0,68190	2,10	0,98	9,0	2,00
Se	1,00	0,98547	0,65698	1,98	0,83	7,0	1,80
Te	0,98	0,84800	0,57687	1,94	0,80	6,0	1,60

Таким образом, предложенным параметрам можно верить только в меру их соответствия эксперименту и вычисленным значениям. Конечно, необходимо учитывать, что большинство экспериментальных данных получено при исследовании не чистых элементов, а их соединений. Именно влияние структуры и экранировки КВЭ на СКП является причиной большого разброса экспериментальных данных, что препятствует правильному выбору подгоночных параметров.

На рис. 1, 2 и 3 представлены модельные формфакторы для Zn, Al и P, а на рис. 4 и 5 - модельные СКП для Zn и Al вблизи узла КР. Сравнение кривых для модельных формфакторов и СКП показывает, что легче и проще описывается модельный формфактор в q -пространстве, чем СКП в r -пространстве. Однако вид СКП в r -пространстве может помочь при выборе параметров для формфактора. Полезно, например, сравнить радиус ИО R_0 с точкой аннулирования модельного СКП $y_0 = 2k_F \bar{R}_0$ или затухание последнего при больших r с экранировкой КВЭ кулоновского потенциала ИО согласно формуле

$$V(r) = \frac{ze^2}{a} \frac{2k_F a_0}{2k_F r} e^{-2k_F r / \sqrt{\pi a_0 k_F}} \quad /24/$$

при $r \gg \bar{R}_0$.

Так как в благородных металлах влияние d -электронов последней оболочки очень существенно, то псевдопотенциальное представление для их СКП отсутствует. Поэтому мы пытались подогнать кривую модельного формфактора СКП к существующим экспериментальным данным. На рис. 6, 7 и 8 представлены подогнанные кривые модельного формфактора и экспериментальные данные для Cu, Ag и Au соответственно. Из рисунков видно, что это совпадение - хорошее, однако экспериментальных данных очень мало. Поэтому предложенные параметры необходимо принимать как нулевые приближения, которые можно определить точнее подгонкой СКП для правильного описания спектров КВЭ и фононов, электро- и теплопроводности благородных металлов.

В работе даны две таблицы, чтобы в зависимости от постановки задачи использовать необходимый набор параметров. Если нужна большая точность и учет вклада большого числа плоских волн в ВФ КВЭ $\phi_k(r)$, то необходимо использовать параметры из табл. 1. Если влияние СКП учитывается только для снятия вырождения в точках пересечения энергетических ветвей, то можно пользоваться параметрами из табл. 2. Для благородных металлов при более точном учете влияния других энергетических ветвей необходимо точно учитывать влияние d -электронов последней оболочки, а не приближенно, в виде добавочного члена от-

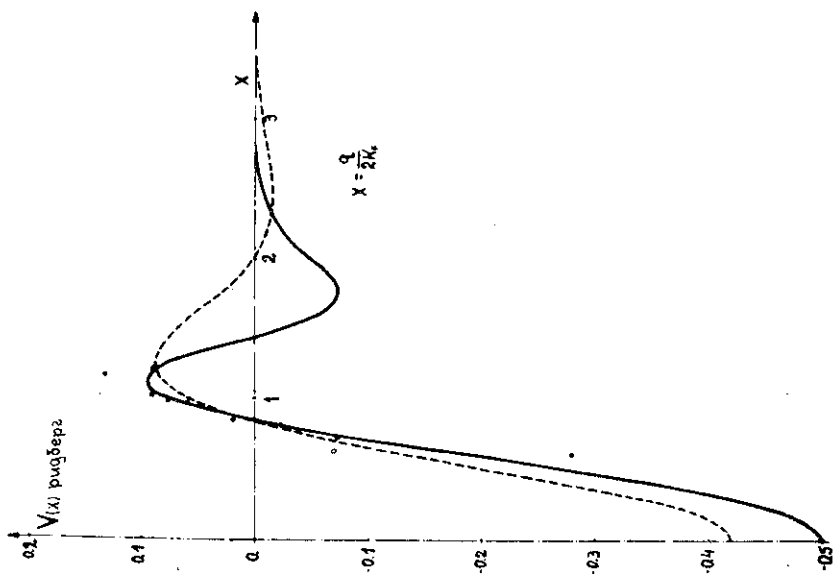


Рис. 1. Модельный формфактор СКП 2п.

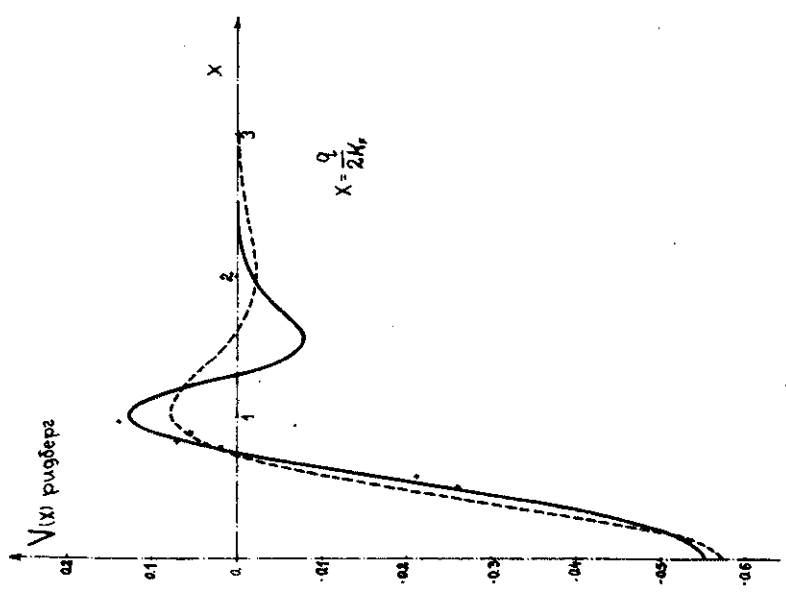


Рис. 2. Модельный формфактор СКП 1п.

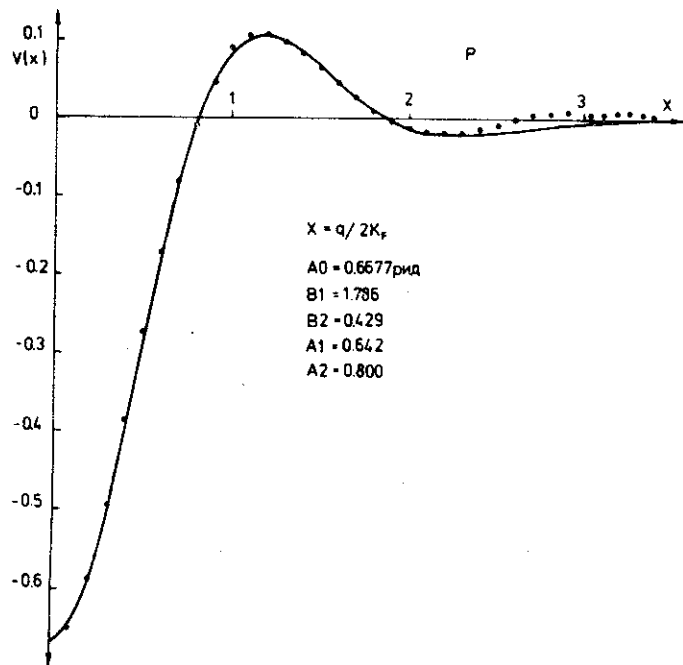


Рис.3. Модельный формфактор СКП P.

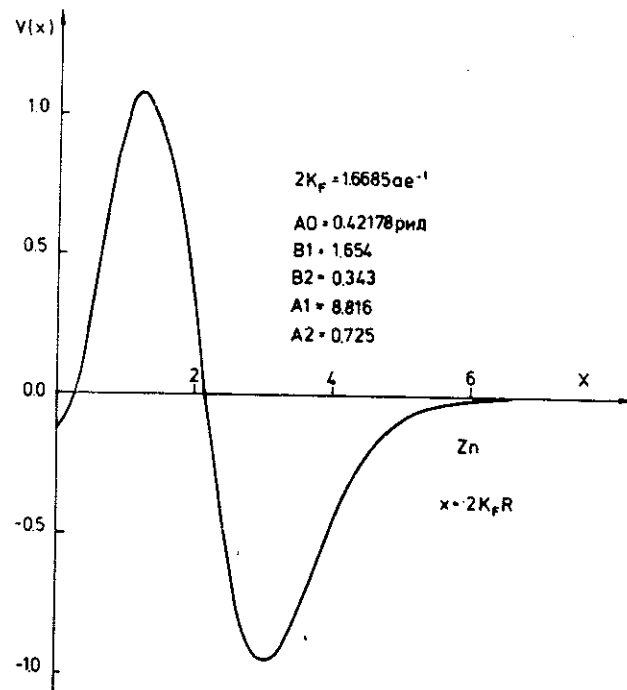


Рис.4. Модельный СКП Zn.

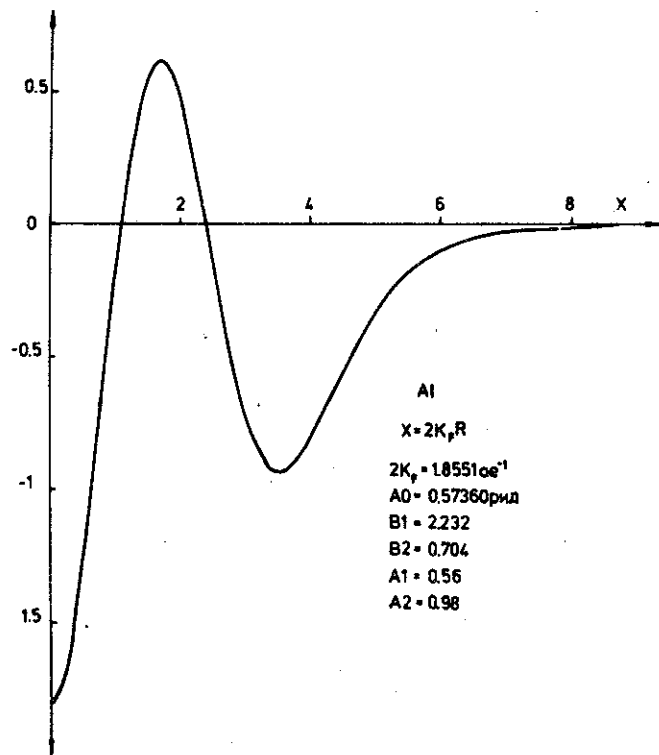


Рис.5. Модельный СКП Al.

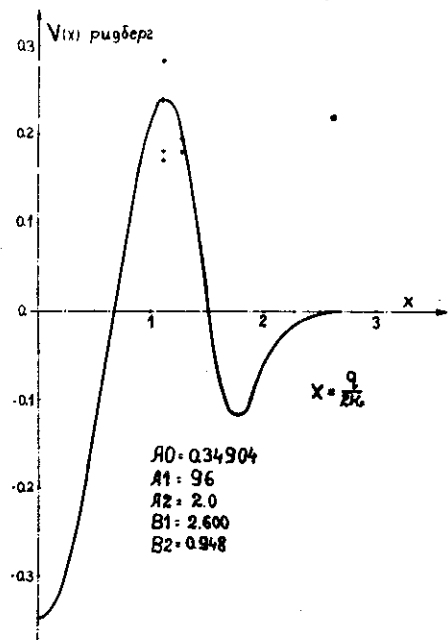


Рис.6. Подогнанный к экспериментальным данным модельный формфактор СКП Cu.

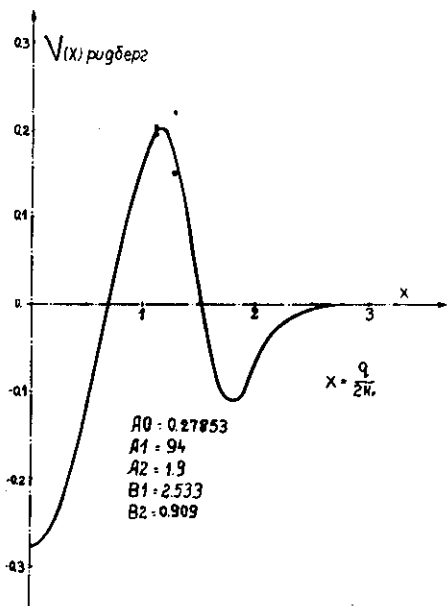


Рис. 7. Подогнанный к экспериментальным данным модельный формфактор СКП Ag.

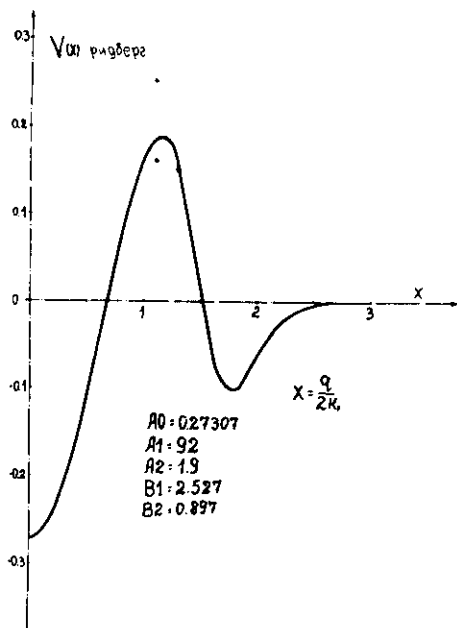


Рис. 8. Подогнанный к экспериментальным данным модельный формфактор Au.

талкивания. Влияние незанятых d - и f -состояний у Ca, Sr и Ba необходимо учитывать в виде добавки ВФ этих состояний к плоской волне "свободного" КВЭ.

Проведенное исследование показывает, что модельный формфактор хорошо описывает экспериментальные результаты, так как его аналитический вид выбран с помощью необходимых и достаточных физических соображений. Слабое изменение параметров модельного формфактора при переходе от одного элемента к другому показывает, что учтенные физические соображения привели к правильному определению формы модельного формфактора, учитывающего основные особенности СКП. Это дает нам основание предполагать, что малые изменения параметров решетки можно учитывать с помощью изменения масштаба для волнового вектора q , т.е. путем изменения k_F вследствие изменения элементарного объема

$$\Omega_0 [k_F = \pi (\frac{3z}{\pi \Omega_0})^{1/3}]$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Bardeen J. Phys.Rev., 1937, 52, p. 688.
2. Bohm D., Pines D. Phys.Rev., 1951, 82, p. 625; 1952, 85, p. 338; 1953, 92, p. 609.
3. Pauli W. Zeit. f.Phys., 1925, 31, p. 765.
4. Займан Дж. Электроны и фононы. ИЛ, М., 1962.
5. Каллуей Дж. Теория энергетической зонной структуры, "Мир", М., 1969.
6. Crocknell A. Adv.Phys., 1969, 18, p.681; 1971, 20, p.1.
7. Крэкнелл А., Уонг К. Поверхность Ферми. Атомиздат, М., 1978.
8. Gold A.V. Phys.Trans.Roy.Soc., 1958, A251, p. 85.
9. Harrison W.A. Phys.Rev., 1959, 116, p. 555; 1960, 118, p. 1182, 1190.
10. Джонс Г. Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах, "Мир", М., 1968.
11. Brillouin L. Actual Seis.Ind., 1933, p. 71; 1934, p. 159.
12. Fock V.A. Zeit.f.Phys., 1930, 61, p. 126; 62, p. 795.
13. Рангелов Й.М. ФММ, 1978, 46, с. 127; ОИЯИ, P17-12101, Дубна, 1979.
14. Харрисон У. Теория твердого тела. "Мир", М., 1972.
15. Абрикосов А.А. Введение в теорию нормальных металлов. "Наука", М., 1972.
16. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. "Мир", М., 1973.
17. Киттель Ч. Элементарная физика твердого тела. "Наука", М., 1965.
18. Зейтц Ф. Современная теория твердого тела. ГИТЛ, М.-Л., 1949.
19. Рангелов Й.М. ФТТ, 1973, 15, с. 969.
20. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. "Мир", М., 1968.
21. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. "Мир", М., 1966.
22. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика-нерелятивистская теория. "Наука", М., 1974.
23. Dickinson W.C. Phys.Rev., 1950, 88, p. 563.
24. Гомбаш П. Статистическая теория атома и ее применения. ИЛ, М., 1951.
25. Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток. ИЛ, М., 1958.
26. Kohn W., Sham L.J. Phys.Rev., 1965, A140, p. 1133.
27. Slater J.C. Phys.Rev., 1929, 34, p. 1293; 1930, 35, p. 210.
28. Рангелов Й.М. ФНТ, 1977, 3, с. 745.
29. Phillips J.C., Kleinman L. Phys.Rev., 1959, 116, p. 287; p. 880; 1960, 118, p. 1153.

30. Antoncik E. Jour.Phys.Chem.Solid, 1959, 10, p. 314.
31. Austin B.J., Heine V., Sham L.J. Phys.Rev., 1962, 127, p. 276.
32. Sommerfeld A. Zeit.f.Physik., 1928, 7, p. 1; Naturwiss, 1927, 15S, p. 824.
33. Lorentz H.A. Amsterdam.Pros., 1904-1905, 7, p. 438, 585, 684; Теория электронов. ОНТИ, М.-Л., 1934.
34. Falicov L.M., Golin S. Phys.Rev., 1966, 137A, p. 871.
35. Falicov L.N., Lin P.J. Phys.Rev., 1966, 141, p. 562; 142, p. 441.
36. Heine W., Animalu A.O.E. Phil.Mag., 1965, 12, p. 1249.
37. Animalu A.O.E. Proc.Roy.Soc., 1966, 294, p. 376.
38. Heine W., Abarenkov I. Phil.Mag., 1964, 9, p. 451; 1965, 12, p. 529.
39. Тейлор Дж. Теория рассеяния. "Мир", М., 1975.
40. Архипов Р.Г. ЖЭТФ, 1970, 59, с. 1711.
41. Friedel J. Nuovo Cimento, Supp., 1958, v.7, p.287.

Рукопись поступила в издательский отдел
28 октября 1980 года.