УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

530.145.7

фононы в непереходных металлах *)

Е. Г. Бровман, Ю. М. Каган

СОДЕРЖАНИЕ

| Введение | | | 369 |
|---|--------|---------|------------|
| 1. Аднабатическое приближение в мсталле | | | 372 |
| 2. Электронная энергия | | | 375 |
| 3. Динамическая матрица | | | 380 |
| 4. Плинноволновые фононы в металле | | | 384 |
| 5. Проблема сжимаемости | | | 388 |
| 6. Природа нарушения соотношений Копци в метадлах | | | 391 |
| 7. Уравнение состояния металла. «Нулевая молель». | | | 393 |
| 8. Особенности электронных многополюсников | | | 394 |
| 9. Об аномалиях на кривых лисперсии финонов | • | ••• | 399 |
| 1) Мажионана силы в металав Ковалентность | • | ••• | 403 |
| | · | ••• | 406 |
| 12 . The interaction of the part of the state of the s | 1810 - | Mo. | 300 |
| woorbug | 0.111 | MO- | 410 |
| | • | · · | 412 |
| 13. Голь электронов в формировании равновесной решетки металлов | · | ••• | 410 |
| 14. голь электронов в формаровании фоношного спектра металлов | • | • • | 410 795 |
| цитированная литература | • | • • | 425 |

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы достигнут существенный прогресс в развитии наших представлений о динамических свойствах металла. Теория, которая еще недавно носила феноменологический характер, превратилась в значительной степени в микроскопическую теорию. Она позволяет проводить в непереходных металлах практически исчерпывающий качественный и количественный анализ, опираясь при этом лишь на элементарные взаимодействия четкой физической природы.

Такой прогресс связан в первую очередь с происшедшим в 60-е годы общим развитием представлений электронной теории металлов. Для проблемы формирования фононного спектра при этом существенными оказываются как раз наиболее сложившиеся, фактически исходные представления об электрон-ионной системе непереходных металлов (см., например,^{1, 2}). Кратко их можно сформулировать следующим образом.

1. В металлах все валентные электропы коллективизируются, образуя единую подсистему квазисвободных электропов. Оставшиеся ионы

^{*)} Более подробное рассмотрение этой проблемы содержится в статье авторов, публикуемой в сборнике «Lattice Dynamics», Ed. A.A. Maradudin and G. K. Horton, Amsterdam, North-Holland, 1974.

обладают сравнительно малым размером, занимая примерно 10% от объема, приходящегося на один атом в кристалле. Следовательно, ионы фактически не перекрываются и, таким образом, прямое взаимодействие между ионами носит чисто кулоновский характер.

Учет слабого перекрытия или ван-дер-ваальсовых сил между ионами в таких металлах, по всей видимости, был бы заведомым превышением точности теории на современном этане.

2. Сильные осцилляции волновой функции электрона в пределах ионного остова приводят к резкому уменьшению эффективного электронионного взаимодействия на малых расстояниях, а следовательно, и амплитуды рассеяния электрона на ионе при больших передачах импульса. Успех модели квазисвободных электронов при описании электронов вблизи ферми-поверхности связан как раз с тем, что в регулярном металле существенным оказывается рассеяние электронов с передачей большого импульса, равного вектору обратной решетки.

3. При анализе свойств металла особенности поведения волновой функции электрона проводимости в пределах ионного остова чаще всего принципиальной роли не играют. В связи с этим возникает естественная идея введения вместо истинного взаимодействия с многоэлектронным ионом некоторого эффективного одночастичного потенциала (в общем случае нелокального), являющегося более слабым, чем исходный, внутри иона, но сохраняющего рассеивающие свойства исходного иона. Возникающий псевдопотенциал, или модельный потенциал, находится обычно из первых принципов или с привлечением ограниченной экспериментальной информации (см. ¹⁻³).

Таким образом, в отсутствие перекрытия между ионными остовами металл представляет собой вырожденную плазму с электронной плотностью, определяемой валентностью, и со специфической вершиной эффективного электрон-ионного взаимодействия. Это взаимодействие вводит малый параметр теории, каким является отношение V_K/ε_F, где V_K -фурье-компоненты эффективного потенциала в точках вектора обратной решетки К (на языке локального потенциала). Из сказанного легко сделать заключение, что фононы в металле представляют собой низкочастотные коллективные возбуждения электрон-ионной плазмы, основному которой соответствует регулярное расположение ионов. состоянию В связи с этим любая последовательная динамическая теория металла в принципе должна строиться с самого начала как многочастичная и неизбежно несет на себе печать тех трудностей, которые характерны для многочастичной теории при промежуточных плотностях (см., например, ⁴).

В то же время до сих пор теория металлов развивалась главным образом как одночастичная, и именно на этом пути она достигла наибольших количественных успехов. Это связано с тем, что дисперсионные свойства электронного спектра на поверхности Ферми, которые принципиально могут быть описаны на одночастичном языке, наиболее чувствительны к характеру электрон-ионного взаимодействия, а электрон-электронное взаимодействие часто достаточно учесть лишь в форме статического экранирования потенциала изолированного иона.

Если, далее, найти энергию электронного газа в металле как сумму одночастичных энергий, вычисленных во втором порядке теории возмущения, то в этой энергии появится вклад, эффективно содержащий парное косвенное взаимодействие между ионами через электроны проводимости ^{1, 2}. Выделенное в явной форме это взаимодействие вместе с прямым кулоновским образует парное взаимодействие между ионами, которое уже может быть использовано для нахождения колебательного спектра в рамках традиционной схемы Борна — Кармана (см. ^{5, 6}). Альтернативное рассмотрение, в котором прямо определяется косвенное взаимодействие между двумя ионами с самосогласованным учетом экранировки (см., например, обзор 7), или нахождение энергии электронного газа в приближении Хартри — Фока во втором порядке по электрон-ионному взаимодействию, - фактически приводит к тому же самому результату. Различие может состоять лишь в разной степени точности в учете экранировки. Подавляющая часть работ по анализу фононного спектра в конкретных металлах выполнена в этом приближении. (Соответствующие ссылки см. в обзоре².) Среди них особое место занимают работы Тойа⁸ и Воско и др.9. В работе Тойа вообще впервые была сделана попытка найти фононный спектр металла, исходя из микроскопического рассмотрения. Работа 9 была первой серьезной попыткой проенализировать всю проблему в целом, и она до сих пор остается одной из лучших работ в этой области. (Хотя в обеих работах использовался несколько отличающийся метод, однако на конечном этапе физические приближения оказываются эквивалентными.) Поскольку подход во многом оставался одночастичным, то, как и в случае электропного спектра, основной пафос большинства работ оказался связанным с определением эффективного электрон-иопного взаимодействия — этой скорее атомпой, нежели твердотельной характеристики металла. При этом часто возникала иллюзия справедливости этого весьма упрощенного приближения, и вся неточность результатов связывалась лишь с ограниченностью наших знаний об истинном значении электрон-ионного взаимодействия и диэлектрической функции однородного электронного газа.

В действительности реальная картина многочастичного взаимодействия в металле оказывается гораздо более сложной. Помимо парного взаимодействия существует непарное взаимодействие, которое является косвенным взаимодействием через электроны проводимости трех и большего числа ионов. Это взаимодействие играет принципиальную роль, особенно в динамике колебаний (см. ниже), предопределяя, в частности, появление ковалентного типа сил в металле. Последовательное его рассмотрение представляет уже существенные формальные трудности, ибо возникает необходимость наряду с изменением электронного спектра учесть одновременно влияние перестройки электронной волновой функции в кристалле на характер экранировки ионов и энергию кулоновского взаимодействия электронного газа.

В последние годы появились работы 10, 11, в которых рассматривался некий общий микроскопический подход к анализу динамики кристалла, выражающий силовые константы или элементы динамической матрицы через полную обратную матрицу диэлектрической проницаемости, относящуюся ко всем электронам вещества. (Впервые формулировка динамической задачи на языке обратной дизлектрической матрицы в приближении Хартри была дана в приложении к металлу в работе Шэма¹².) В такой общей форме полученное представление в принципе справедливо для любого вещества и поэтому может быть использовано для получения предельных соотношений общего типа. К сожалению, его очень трудно конструктивно использовать для анализа дипамики металла, если пытаться учитывать многоионные эффекты в контролируемом приближении. В результате приближение, которое использовал Шэм для расчета фононов в Na 12, оказывается полностью эквивалентным опять же приближению парного взаимодействия. Попытка частичного учета многоионного взаимодействия в металле в рамках такого подхода была фактически предпринята Марадудиным и Коппелем 13, 14.

В работе авторов ¹⁵⁻¹⁷ была развита многочастичная теория металлов, позволяющая последовательно учесть наряду с парным также непар-

ное межионное взаимодействие через электроны проводимости. Рассмотрение основано на использовании с самого начала плазменного гамильтониана с введением в вершину электрон-ионного взаимодействия эффективного модельного потенциала и нахождении энергии основного состояния как функционала от статической конфигурации ионов. Эта энергия определяется в виде ряда по степеням электрон-ионного взаимодействия, а электрон-электронное взаимодействие в каждом члене этого ряда может быть учтено точно. С физической точки зрения получившееся разложение в явной форме описывает последовательно двухионное, трехионное и т. д. косвенное взаимодействие, с формальной — оно вырождается в ряд по степеням малого параметра V_K/е_F. Зная энергию основного состояния и принимая во внимание справедливость адиабатического приближения, нетрудно определить динамическую матрицу колебаний, а также другие интегральные по электронному спектру характеристики металла, например, уравнение состояния, сжимаемость, модули упругости и т. п.

Мы используем здесь этот подход с тем, чтобы единым образом проанализировать все общие проблемы динамики металлов (природа и роль ковалентности, проблема сжимаемости, особенности фононного спектра, динамическая стабильность и т. п.). С другой стороны, явное определение фононного спектра и основных характеристик нецереходных металлов в рамках этого подхода демонстрирует, что современное состояние теории позволяет с разумной количественной точностью описать целый ряд величин в рамках одних и тех же приближений, пользуясь информацией только об электрон-ионном взаимодействии. Нам представляется, что именно в такой общности и заключается основная задача количественной физической теории.

1. АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ В МЕТАЛЛЕ

Как известно, адиабатическое приближение Борна — Оппенгеймера играет кардинальную роль в динамической теории решеток ⁵. На первый взгляд представляется, что основной критерий адиабатичности - отсутствие в электронном спектре возбуждений с энергией масштаба частот колебаний ядер ω - нарушен в металле. Действительно, вблизи поверхности Ферми возможны электронные переходы со сколь угодно малой энергией возбуждения, и уже во всяком случае для электронов в слое порядка с адиабатическое приближение несправедливо. Однако в то же время для основной части коллективизированных электронов энергия возбуждения порядка с, и в силу этого они должны адиабатически следовать за колеблющимися ядрами. Последнее обстоятельство фактически делает возможным использование адиабатического приближения при определении интегральных по электронному спектру величин. Эта проблема подробно анализировалась в работе Честера ¹⁸ и в работе авторов ¹⁵. В последней работе основное внимание было уделено вопросу о величине перенормировки адиабатических фононов за счет электронфононного взаимодействия при произвольном импульсе фонона. Очевидно, что именно эта проблема является определяющей для оценки точности адиабатического приближения при нахождении фононного спектра металла. Для решения задачи на первом этапе можно воспользоваться традиционной процедурой разделения электронных и ионных степеней свободы. Если гамильтониан системы имеет вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{e}(\mathbf{r}) + \mathcal{H}_{i}(\mathbf{R}) + \mathcal{H}_{ei}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \qquad (1.1)$$

то, выделяя уравнение Шрёдингера для электронов при фиксированном положении ионов

$$[\mathcal{H}_{e}(\mathbf{r}) + \mathcal{H}_{ei}(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \Psi_{m}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{m}(\mathbf{R}) \Psi_{m}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \qquad (1.2)$$

мы затем непосредственно переходим к системе уравнений, описывающей колебательную задачу:

$$[\mathcal{H}_{i}(\mathbf{R}) + E_{n}(\mathbf{R})] \Phi_{n}(\mathbf{R}) + \sum_{m} (A_{nm} + B_{nm}) \Phi_{m}(\mathbf{R}) = E \Phi_{n}(\mathbf{R}), \quad (1.3)$$

где

$$A_{nm} = -\frac{1}{M} \sum_{j} (\nabla_{\mathbf{R}_{j}})_{nm} \nabla_{\mathbf{R}}, \quad B_{nm} = -\frac{1}{M} \sum_{j} (\nabla_{\mathbf{R}_{j}}^{2})_{nm}$$
(1.4)

(R_i — координата *j*-го иопа, остальные обозначения — стандартные).

Если пренебречь недиагональными членами A_{nm} и B_{nm} , то (1.3) представляет собой уравнение, определяющее адиабатический колебательный спектр, а недиагональные члены описывают недиабатическое взаимодействие колебательной и электронной системы.

Следующим шагом является нахождение неадиабатической части полной энергии ΔE . Для этого можно перейти к представлению вторичного квантования по электронам в регулярной решетке и адиабатическим фононам и воспользоваться соотношением, которое непосредственно получается из (1.2):

$$(\mathbf{\nabla}_{\mathbf{R}_{j}})_{nm} = -\frac{[\mathbf{\nabla}_{\mathbf{R}_{j}}, \mathscr{H}_{ei}(\mathbf{r}, \mathbf{R})]_{nm}}{E_{n}(\mathbf{R}) - E_{m}(\mathbf{R})} \,. \tag{1.5}$$

Если ΔE найдена, то для определения перенормировки фононов $\delta \omega_{q\lambda}$ и электронов δE_k за счет электрон-фононного взаимодействия может быть использована процедура варьирования энергии системы по соответствующим числам заполнения, аналогичная той, которая применяется в теории ферми-жидкости Ландау ¹⁹.

При этом

$$\delta\omega_{\mathbf{q}\lambda} = \frac{\delta\left(\Delta E\right)}{\delta N_{\mathbf{q}\lambda}},$$

$$\delta\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\delta\left(\Delta E\right)}{\delta n_{\mathbf{k}}},$$
(1.6)

(q, λ — волновой вектор и номер ветви фонона, k — волновой вектор электрона).

Такая программа была проведена (см. ¹⁵), причем энергия ΔE определялась по теории возмущения во втором порядке по A и в первом по B. Отсылая за подробностями к этой работе, приведем лишь конечный результат для перенормировки фононов:

$$\delta\omega_{\mathbf{q}\lambda} = \sum_{\mathbf{k}} |M_{\mathbf{k}\mathbf{q}\lambda}|^2 \frac{n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}\lambda} + i\delta} - \sum_{\mathbf{k}} |M_{\mathbf{k}\mathbf{q}\lambda}|^2 \frac{n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}, \quad (1.7)$$

где $M_{\mathbf{k}, \mathbf{q}\lambda}$ — стандартный блоховский матричный элемент электронфононного взаимодействия, а $n_{\mathbf{k}}$ — числа заполнения для электронов.

Легко понять смысл приведенного выражения. Второй член в нем описывает адиабатический вклад электронов в частоту фовонного возбуждения, и сам по себе может быть порядка $\omega_{q\lambda}$. Однако собственно неадиабатическая перенормировка оказывается весьма слабой. Для подавляющей части фазового пространства (1.7) дает

$$\Delta \omega_{\mathbf{q}\lambda} = \operatorname{Re} \delta \omega_{\mathbf{q}\lambda} \sim \omega_{\mathbf{q}\lambda} \left(\frac{\omega_0}{\varepsilon_F}\right)^2. \tag{1.8}$$

Затухание $\Gamma_{q\lambda}$ определяется только первым членом в (1.7), в силу чего оно нечувствительно к адиабатической процедуре, и оценка для $\Gamma_{q\lambda}$ — стандартная:

$$\Gamma_{\mathbf{q}\lambda} = \operatorname{Im} \delta \omega_{\mathbf{q}\lambda} \sim \omega_{\mathbf{q}\lambda} \frac{\omega_0}{\varepsilon_F} \,. \tag{1.9}$$

В узкой области импульсов, где $|\mathbf{q} - 2\mathbf{k}_F|/k_F \sim \omega_0/\varepsilon_F$, имеет место более сильный сдвиг по сравнению с (1.8):

$$\Delta \omega_{\mathbf{q}\lambda} \sim \omega_{\mathbf{q}\lambda} \frac{\omega_0}{\varepsilon_F} \ . \tag{1.8'}$$

Для перенормировки электронного спектра вариационная процедура (1.6) приводит к выражению (сохраняем лищь основной член)

$$\Delta \varepsilon_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{q}, \lambda} |M_{\mathbf{k}\mathbf{q}\lambda}|^2 \frac{\omega_{\mathbf{q}\lambda} (1 - 2n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^2 - \omega_{\mathbf{q}\lambda}^2} . \tag{1.10}$$

Простой анализ показывает, что вдали от поверхности Ферми

$$\Delta \varepsilon_{\mathbf{k}} \sim \omega_{o} \frac{\omega_{0}}{\varepsilon_{F}}$$
,

тогда как в узкой «корочке» | $\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{F}} | \sim \omega_0$ перенормировка скорости электронов оказывается уже очень существенной и не содержит параметра $\omega_0/\varepsilon_{\mathbf{F}}$. Последний результат впервые был получен Мигдалом ²⁰.

Приведенные выше оценки позволяют сформулировать общие заключения об использовании адиабатического приближения в металле и роли электрон-фононного взаимодействия.

1) Фононная ветвь возбуждений в металле выделяется с высокой точностью в рамках чисто адиабатического приближения. Учет влияния электрон-фононного взаимодействия на закон дисперсии приводит к очень слабой перенормировке.

2) Макроскопические величины, определяемые из микроскопического рассмотрения в рамках адиабатического приближения, находятся с точностью не меньшей, чем ω_0/ε_F .

3) Для определения свойств, связанных с электронами металла на поверхности Ферми в нулевом порядке по параметру ω_0/ε_F , необходимо после получения адиабатического фононного спектра и электронного спектра в статической решетке провести перенормировку электронов вблизи поверхности Ферми за счет электрон-фононного взаимодействия.

4) Перенормировка фононов в общем случае не накладывает никаких ограничений на константу электрон-фононного взаимодействия, исходящих из требования устойчивости решетки. Обратное утверждение, которое возникает прииспользовании гамильтониана Фрёлиха (см., например, ^{21, 22}), неверно и связано с тем, что электрон-ионное взаимодействие, грубо говоря, учитывается дважды — один раз при выборе «затравочных» фононов, имеющих нормальный продольный звук, второй раз — при вычислении перенормировки в форме первого члена в (1.7). Заметим, что этот результат весьма существен для проблемы сверхпроводимости.

Справедливость адиабатического приближения существенно облегчает применение методов теории поля ²³ к анализу динамики металла. Из предыдущего ясно, что задача нахождения фононного спектра в этом случае сводится фактически к определению энергии взаимодействующего электронного газа в статическом поле фиксированных ионов, для чего может быть непосредственно использована диаграммная техника.

374

В рамках методов теории поля возможен и другой подход, основанный на нахождении церепормировки «затравочных» фононов за счет электроп-фононного взаимодействия 20. При этом важную роль играет полученный Мигдалом результат, согласно которому вершишиая часть электрон-фононного взаимодействия с точностью до того же параметра адиабатичности ω_0/ε_F сводится к простой вершине. Однако существенно. что электрон-ионная система металла не может быть самосогласованно сведена к системе «голых» электронов и фононов с определенным взаимодействием между шими (гамильтопиан Фрёлиха), что было бы аналогом ситуации, имеющей место в квантовой электродинамике. Это связано с тем, что введение любых «затравочных» фононов в металле уже авто матически предполагает участие электронов в их образовании. Поотому использование гамильтониапа Фрёлиха носит заведомо модельный характер. Эта модель оказывается адекватной, когда речь идет о влиянии электрон-фонопного взаимодействия на электроны вблизи поверхности Ферми, т. е., например, для описания электронной кинетики, перенормировки массы и времени жизни электронов ²⁰, для получения уравнения для щели в теории сверхпроводимости (см., например, ^{24, 25}) и т. п.

Заметим чисто рецептурно, что в этих задачах, используя адиабатические фонопы, следует все фононные линии оставлять неперенормированными. (При этом, в частности, для массового оператора получается результат, фактически совпадающий с (1.10).)

Полный анализ роли пеадиабатического взаимодействия электронов и фононов выходит, однако, за рамки пастоящей статьи и должен быть предметом специального обзора.

Заметим также, что можно и на полевом языке последовательно рассмотреть задачу, если в качестве «затравочных» бозе-возбуждений выбрать плазменные колебания ионов в неподвижном нейтрализующем электронном фоне и учесть одновременно электрон-электронное, а также электрон-фононное взаимодействие с вершиной, определяемой «голым» электрон-ионным потенциалом. В модели «желе» такая задача анализировалась, например, в книге Шриффера²⁵. Последовательное рассмотрение с учетом дискретной структуры металла в принципе должно приводить к спектру фононов, совпадающему со спектром адиабатических фононов, находимых в рамках приведенных выше результатов.

В дальнейшем рассмотрение основывается на первом подходе, т. е. на определении энергии взаимодействующих электронов как функции положения ионов. Этот подход для целей настоящего обзора обладает существенным преимуществом, ибо он позволяет единым образом получать как свойства статической решетки металла, так и фононы в ней, и в то же время является наиболее прозрачным с точки зрения анализа физической природы взаимодействий, ответственных за формирование этих величин.

2. ЭЛЕКТРОННАЯ ЭНЕРГИЯ

Как следует из] предыдущей главы, для определения электронного вклада при формировании колебательного спектра необходимо найти энергию электронной системы в поле фиксированных ионов E ($\mathbf{R}_1, \ldots, \mathbf{R}_n$), которая в уравнении для адиабатических фононов (1.3) играет роль потенциальной энергии. При этом достаточно рассматривать задачу при T = 0, носкольку при фиксированном удельном объеме поправки к энергии за счет конечной температуры пропорциональны $(T/\varepsilon_F)^2$.

Поэтому речь идет об определении энергии основного состояния для гамильтониана, фигурирующего в (1.2). В представлении вторичного

квантования по плоским волнам

$$\mathscr{\hat{H}} = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{+} a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} \frac{4\pi e^{2}}{\Omega \mathbf{q}^{2}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{+} a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^{+} a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} U_{\mathbf{k},\,\mathbf{k}+\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}^{+} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \quad \left(\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\mathbf{k}^{2}}{2m}\right):$$

$$(2.1)$$

здесь Ω — полный объем системы. Взаимодействие электрона с системой ионов при этом определяется следующим образом:

$$U_{\mathbf{k},\mathbf{j}\mathbf{k}+\mathbf{q}} = V_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}} \frac{1}{N} \sum_{m} \exp\left(i\mathbf{q}\mathbf{R}_{m}\right), \qquad (2.2)$$

где N — полное число ионов. (Для простоты ограничиваемся здесь моноатомным металлом.)

Для вершины взаимодействия электрона с индивидуальным ионом $v_{k, k+q}$ мы будем пользоваться представлением о «слабом» псевдопотенциале, эффективно учитывающем сокращение взаимодействия внутри ионного остова (см. введение) и правильно описывающем значение амплитуды рассеяния электрона на изолированном ионе. В общем случае этот модельный потенциал нелокален, а когда он может быть сведен к локальному, матричный элемент будет зависеть только от разности импульсов;

$$V_{\mathbf{k}, \, \mathbf{k}+\mathbf{q}} \to V_{\mathbf{q}}.\tag{2.3}$$

С целью упрощения мы получим сначала основные результаты именно для локального псевдопотенциала, а затем специально проанализируем те изменения, которые должны быть учтены при введении пелокальности (см. гл. 12).

Энергию основного состояния электронной системы будем искать в виде разложения по степеням электрон-ионного взаимодействия. Нетрудно написать общий вид такого разложения:

$$E_e = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(3)} + \dots, \qquad (2.4)$$

$$E^{(n)} = \Omega \sum_{\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n} \Gamma^{(n)} (\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n) U_{\mathbf{q}_1} \dots U_{\mathbf{q}_n} \Delta (\mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{q}_n); \qquad (2.5)$$

здесь дельта-символ Δ (q) описывает закон сохранения импульса, отвечающии однородности пространства. Введенные таким образом многополюсники $\Gamma^{(n)}$ являются универсальными характеристиками. Они зависят, очевидно, только от электрон-электронного взаимодействия и не зависят от расположения ионов и от свойств конкретного иона. Из (2.5) следует, что без потери общности многополюсники могут рассматриваться как симметризованные по всем своим аргументам.

Для нахождения явного вида (2.4), (2.5) можно воспользоваться диаграммной техникой (см., например,²³), рассматривая в качестве возмущения в *S*-матрице оператор

$$\mathcal{H}_{int} = \mathcal{H}_{ee} + \mathcal{H}_{ei},$$

где \mathcal{H}_{ee} и \mathcal{H}_{ei} — соответственно второй и третий члены в (2.1). При этом энергии основного состояния может быть сопоставлена совокупность «связанных» вакуумных диаграмм. Каждый член в (2.4) соответствует совокупности всех диаграмм определенного порядка по \mathcal{H}_{ei} и произвольного порядка по \mathcal{H}_{ee} .

В этих диаграммах электрон-ионное взаимодействие в силу аднабатичности задачи играет роль статического внешнего поля. Каждому члену определенного порядка по \mathcal{H}_{ei} отвечает диаграмма, данная на рис. 1, с соответствующим числом волнистых линий внешнего поля.

376

Следует иметь в виду, что коэффициенты перед такой диаграммой не равняются единице, как для функций Грина, где число сверток, приводящих к данной диаграмме, сокращает 1/n! от порядка диаграммы. Нетрудно видеть, что для «связанных» диаграмм рассматриваемого вида,

содержащих внешнее поле \mathcal{H}_{ei} , коэффициент будет всегда зависеть лишь от n, где n — число линий внешнего поля, а после симметризации по внешним импульсам он равен в точности 1/n, так как кольцевая перестановка не меняет сверток, входящих в интеграл, а симметризованный набор диаграмм, очевидно, обладает такой симметрпей. Существенно, что зависпмости коэффициента от порядка диаграммы по электронэлектронным взаимодействиям не возникает, так как внешнее поле «зажимает» концы и действует поэтому



аналогично внешним оператором при расписывании функции Грина по теореме Вика.

При рассмотрении любой многочастичной задачи в металле удобно еще в исходном гамильтониане (1.1) учесть условие электронейтральности в явной форме. В фурье-представлении (это можно сделать еще до проведения вторичного квантования) электронейтральность приводит к исчезновению компонент кулоновского взапмодействия с q = 0 во всех трех членах (1.1). Эти компоненты должны отсутствовать, следовательно, в гамильтониане (2.1), а «голое» ион-ионное взаимодействие в дальнейшем должно рассматриваться вместе с отрицательным однородным компенсирующим фоном. При этом, однако, следует учесть, что в силу неточечности иона при малых q всегда

$$V_{\mathbf{q}\to\mathbf{0}} = -\frac{4\pi z e^2}{\mathbf{q}^2 \Omega_0} + \frac{b}{\Omega_0} , \qquad (2.6)$$

где z — заряд иона, а Ω_0 — объем, приходящийся на один ион. Поэтому при взаимном сокращении всех кулоновских взаимодействий при $\mathbf{q} = 0$ электроп-ионный потенциал сохраняет усредненную по объему некулоновскую часть. В соответствии с этим в гамильтониане (2.1) следует для компоненты $\mathbf{q} = 0$ оставлять

$$V_{\mathbf{q}=\mathbf{0}} = \frac{b}{\Omega_0} \,. \tag{2.7}$$

Возникающий эффективный однородный потенциал играет весьма существенную роль при определении различных свойств металла (см. ниже) и отсутствует только в случае металлического водорода (см. ³⁰).



Перейдем теперь к регулярному рассмотрению отдельных многополюсников $\Gamma^{(n)}$. Многополюсник $\Gamma^{(1)}$ описывается единственной дпаграммой, указанной на рис. 2, где жирная линия обозначает полную гриновскую функцию электрона G и нетрудно видеть, что все возможные усложнения диаграммы за счет электрон-электронного взаимодействия автоматически включены в нее. Поэтому (обозначения — стандартные; см. ²³)

$$\Gamma^{(1)}(0) = -2i \int \frac{d^4 p}{(2\pi)^4} G(p) = n_0,$$
(2.8)

где n_0 — плотность электропного газа. В соответствии с (2.5), (2.7) при этом находим

$$E^{(1)} = N bz / \Omega_0 \tag{2.9}$$

(мы учли, что $n_0 = z/\Omega_0$). Вместе с энергией однородного электронного газа $E^{(0)}$ этот член образует бесструктурную часть полной энергии, существенную для объемных свойств металла и не играющую роли в формировании колебательного спектра. Для $\Gamma^{(2)}$ мы имеем графическое равенство, приведенное на рис. З, где штриховой линией обозначена линия межэлектронного взаимодействия, а через л (q) — неприводимый (не разрезаемый) по этой линии блок, представляющий собой фактически статический поляризационный оператор. Суммирование проводится непосредственно. В результате имеем

$$\Gamma^{(2)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) = -\frac{1}{2} \frac{\pi(\mathbf{q})}{\epsilon(\mathbf{q})},$$
 (2.10)

где

$$\varepsilon (\mathbf{q}) = 1 + \frac{4\pi e^2}{\mathbf{q}^2} \pi (\mathbf{q}) \tag{2.11}$$

- статическая диэлектрическая проницаемость однородного электронного газа.

Рассмотрим теперь многополюсник $\Gamma^{(n)}$ при произвольном значении *n*. Существенно то, что диаграммы описанного типа (см. рис. 1) допу-



скают проведение частичного суммирования, соответствующего замене каждой линии внешнего поля на «жирную» линию с помощью графического соотношения, показанного на рис. 4. Это приводит к выражению

$$\Gamma^{(n)}(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_n) = \frac{\Lambda^{(n)}(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_n)}{\varepsilon(\mathbf{q}_1) \ldots \varepsilon(\mathbf{q}_n)} \quad (n > 2),$$
(2.12)

где $\Lambda^{(n)}$ — совокупность ди-

аграмм с *n* линиями внешнего поля, не содержащих блоков (поляризационных частей), которые можно было бы отнести к «жирным» внешним линиям. Дальнейшее упрощение $\Lambda^{(n)}$ зависит уже от конкретного приближения (см. ниже).

Специального рассмотрения требуют члены, начиная с n = 4, поскольку для них становится неприменимой обычная техника теории возмущений для нахождения основного состояния. Точнее, полная энергия, определенная с ее помощью, уже не будет отвечать состоянию системы с наинизшей энергией. Это связано с тем, что, начиная с n = 4, при нахождении основного состояния необходимо с самого начала принимать во внимание искажение формы поверхности Ферми, тогда как по теории возмущений мы продолжаем следить за сферическим заполнением в импульсном пространстве, характерным для основного состояния невозмущенной системы. Иными словами, происходит специфическое для кристалла изменение симметрии основного состояния, и для его учета требуется модифициро-

вать стандартную теорию возмущений так, чтобы обеспечить дополнительное варьирование по форме поверхности Ферми. Вместо этого можно воспользоваться термодинамической теорией возмущений ²³, в которой автоматически отбираются низшие энергетические состояния, а затем устремить $T \rightarrow 0$.

Реально процедура состоит в нахождении термодинамического потенциала Ω с помощью суммирования диаграмм, имеющих совершенно аналогичную структуру, по определенных теперь для температурных функций Грина, и последующем переходе от Ω (как функции химпотенциала µ) к энергии системы E (как функции числа частиц N). При этом разложение как для Ω , так и для E будет иметь вид (2.4), (2.5). Естественно также, что для коэффициентов ряда для Ω сохранится процедура частичного суммирования, приведшая к (2.12). При переходе к E получающийся многополюсник $\Lambda_{\Omega}^{(n)}$, вообще говоря, перенормируется и станет равным

$$\Lambda^{(n)}(\mathbf{q}_1,\ldots,\mathbf{q}_n) = \Lambda^{(n)}_{\Omega}(\mathbf{q}_1,\ldots,\mathbf{q}_n) + \Lambda^{(n)}_{\mu}(\mathbf{q}_1,\ldots,\mathbf{q}_n).$$
(2.13)

Здесь Λ_{μ} — многополюсник, возникающий за счет перенормировки химпотенциала и отличный от нуля при $n \ge 4$ и только при строгом определенном наборе импульсов q. Так, при n = 4 отлична от нуля только компонента

$$\Lambda_{\mu}^{(4)}(\mathbf{q}_{1}, -\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}, -\mathbf{q}_{2}) = \frac{1}{24} \frac{\partial \mu}{\partial n_{0}} \left(\frac{\partial \pi(\mathbf{q}_{1})}{\partial \mu}\right)_{0} \left(\frac{\partial \pi(\mathbf{q}_{2})}{\partial \mu}\right)_{0}.$$
 (2.14)

Для этого же набора внешних импульсов (когда сумма от некоторых последовательных \mathbf{q}_i обращается в нуль, т. е. когда аргументы двух или нескольких G-функций совпадают) в температурной технике для Ω при предельном переходе $T \rightarrow 0$, наряду с обычным вкладом, отвечающим диаграммному разложению энергии (T = 0), возникает также специфический «аномальный» вклад. Отметим, что «аномальные» вклады появились впервые в задаче о ферми-газе с несферическим взаимодействием ²⁹. При произвольных внешних импульсах, не отвечающих специальным условиям, как «аномальные» вклады, так и член Λ_{μ} отсутствуют, и многонолюсник $\Lambda^{(n)}$ может определяться по стандартной теории возмущений.

Теперь можно найти структурно зависящую часть электронной энертии. Заметим для этого, принимая во внимание (2.2), что в *n*-м члене ряда фигурируют *n* координат ионов, и, таким образом, $E^{(2)}$ содержит координаты пары ионов, т. е. отвечает эффективному парному взаимодействию, а $E^{(n)}$ содержит координаты *n* ионов и отвечает непарному косвенному взаимодействию между *n* ионами через электроны проводимости.

Полученные выше выражения справедливы, естественно, при любой фиксированной конфигурации ионов. При нахождении статической части парной энергии в нерегулярной системе (например, жидком металле) должно быть проведено усреднение по возможным конфигурациям, а в регулярном кристалле из-за интерференции автоматически происходит резкое упрощение, связанное с переходом к суммированию только по векторам обратной решетки К. Действительно, использовав (2.2), нетрудно иолучить

$$E^{(2)} = -\frac{\Omega}{2} \sum_{\mathbf{K}\neq 0} \frac{\pi(\mathbf{K})}{\varepsilon(\mathbf{K})} |V_{\mathbf{K}}|^2 |S(\mathbf{K})|^2, \qquad (2.15)$$

$$E^{(n)} = \Omega \sum_{\mathbf{K}_{1}, \ldots, \mathbf{K}_{n} \neq \mathbf{0}} \frac{\Lambda^{(n)} (\mathbf{K}_{1}, \ldots, \mathbf{K}_{n})}{\varepsilon (\mathbf{K}_{1}) \ldots \varepsilon (\mathbf{K}_{n})} V_{\mathbf{K}_{1}} \ldots V_{\mathbf{K}_{n}} \times S(\mathbf{K}_{1}) \ldots S(\mathbf{K}_{n}) \Delta (\mathbf{K}_{1} + \ldots + \mathbf{K}_{n}) \quad (n > 2); \qquad (2.16)$$

здесь приводится результат для общего случая и соответственно из (2.2) возникает структурный фактор:

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{\nu} \sum_{s} \exp{(i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}_s)}.$$
 (2.17)

Суммирование в нем ведется по всем v ионам в элементарной ячейке, относительная координата которых ρ_s . Из вида (2.16) легко теперь понять, что разложение для электронной энергии статической решетки, начиная с n = 2, фактически представляет собой ряд по малому параметру V_K/ε_F .

Заметим в заключение данной главы, что используемая теория возмущений в действительности является приближенной, ибо когерентная перестройка электронного спектра вблизи границ зон Бриллюэна учитывается в ее рамках лишь приближенно. Однако, как показывает известный анализ ⁵⁸, определение интегральных по электронному спектру характеристик производится при этом с высокой точностью. По-видимому, этот результат является достаточно общим для «хороших» непереходных металлов.

3. ДИНАМИЧЕСКАЯ МАТРИЦА

Перейдем теперь к определению спектра фононов в металле. Для этого учтем, что в соответствии с адиабатическим приближением роль потенциальной энергии в колебательной задаче для металла играет величина (см. (1.3))

$$U(\mathbf{R}) = U_i(\mathbf{R}) + E_e(\mathbf{R}), \qquad (3.1)$$

где U_i (**R**) — потенциальная энергия ионной решетки (погруженной в компенсирующий однородный отрицательный фон), а E_e (**R**) — энергия основного состояния электронной системы, найденная как функция координат ионов. Найдем сначала равновесные положения ядер, отвечающие (3.1). Они задаются условием стационарности и для *s*-го иона в *n*-й элементарной ячейке соответствуют требованию

$$\left(\frac{\partial U(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_{m_s}}\right)_0 = 0. \tag{3.2}$$

Вклад косвенного межионного взаимодействия в это условие непосредственно находится из (2.5):

$$\left(\frac{\partial E^{(n)}}{\partial \mathbf{R}_{ms}}\right)_{0} = -\frac{n}{N} \Omega \sum_{\mathbf{K}_{1}, \ldots, \mathbf{K}_{n}} \mathbf{K}_{n} \Gamma^{(n)} \left(\mathbf{K}_{1}, \ldots, \mathbf{K}_{n}\right) V_{\mathbf{K}_{1}} \ldots \\ \cdots V_{\mathbf{K}_{n}} \operatorname{Im} \left[S\left(\mathbf{K}_{1}\right) \cdots S\left(\mathbf{K}_{n-1}\right) \exp\left(i\mathbf{K}_{n} \mathbf{\rho}_{s}\right)\right]; \quad (3.3)$$

здесь мы воспользовались тем, что $V_{-K} = V_K$ и соотношениями симметрии для многополюсников. Полученное условие, как и следует, не зависит от номера элементарной ячейки. В случае одноатомных кристаллов (решетка Браве) (3.3) тождественно обращается в нуль. В решетке с двумя атомами в элементарной ячейке (3.3) обращается в нуль тождественно, только если сдвиг второго атома меняет пространственную группу симметрии решетки. (Это не так, например, для структуры типа висмута при сдвиге вдоль тригональной оси.) В общем же случае в нуль обращается только суммарная сила, действующая на ион. При этом условие (3.2) является фактически уравнением для нахождения равновесного значения ρ_s для атомов внутри элементарной ячейки.

Для рассмотрения колебательной задачи в гармоническом приближении необходимо теперь найти силовую матрицу (см. например, ^{5, 6}), определенную относительно положения равновесия (3.2):

$$(A)_{ms,\ m's'}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{R}_{ms}^{\alpha} \partial \mathbf{R}_{m's'}^{\beta}}$$
(3.4)

(верхние индексы здесь и в дальнейшем — декартовы координаты).

Вклад в (3.4) от ионной решетки с чисто кулоновским взаимодействием (U_i) имеет стандартный вид. Косвенное же взаимодействие, отвечающее E_e , в соответствии с (2.4), (2.5) снова можно представить в виде ряда по степеням электрон-ионного потенциала. Этот ряд, как нетрудно понять, начинается с n = 2, и общий его член может быть записан в следующей форме $((ms) \neq (m's'))$:

$$(A^{(n_{1})})_{m_{s_{1}}m's'}^{\alpha\beta} = -n(n-1)\frac{\Omega}{N^{2}}\sum_{\mathbf{q}_{1},\mathbf{q}_{2},\mathbf{K}_{3},\ldots,\mathbf{K}_{n}}\Gamma^{(n)}(\mathbf{q}_{1},\mathbf{q}_{2},\mathbf{K}_{3},\ldots,\mathbf{K}_{n})\times \\ \times \mathbf{q}_{1}^{\alpha}\mathbf{q}_{2}^{\beta}V\mathbf{q}_{4}V\mathbf{q}_{2}V_{\mathbf{K}_{3}}\ldots V_{\mathbf{K}_{n}}\exp\left(i\mathbf{q}_{1}(\mathbf{R}_{m}^{(0)}-\mathbf{R}_{m'}^{(0)})+i\mathbf{q}_{1}\mathbf{\rho}_{s}+i\mathbf{q}_{2}\mathbf{\rho}_{s'}\right)S(\mathbf{K}_{3})\ldots \\ \ldots S(\mathbf{K}_{n})\Delta\left(\mathbf{q}_{1}+\mathbf{q}_{2}+\mathbf{K}_{3}+\ldots+\mathbf{K}_{n}\right).$$
(3.5)

При этом одновременно для матрицы с ms = m's' получается автоматически соотношение

$$(A^{(n)})_{ms,\ ms}^{\alpha\beta} = -\sum_{m's'(\neq ms)} (A^{(n)})_{ms,\ m's'}^{\alpha\beta}, \qquad (3.6)$$

которое справедливо отдельно для каждого *n* и фактически является следствием трансляционной симметрии, учтенной в разложении (2.4) в виде точного закона сохранения импульса в каждом члене (2.5) (мы использовали для равновесной координаты иона обозначение $\mathbf{R}_{ms}^{(0)} = \mathbf{R}_{m}^{(0)} + \boldsymbol{\rho}_{s}$). Для первого члена ряда (3.5) получается следующее выражение:

$$(A^{(2)})_{ms, m's'}^{\alpha\beta} = -\frac{\Omega}{N^2} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q}^{\alpha} \mathbf{q}^{\beta} | V_{\mathbf{q}} |^2 \frac{{}^{\prime} \pi (\mathbf{q})}{\varepsilon (\mathbf{q})} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{ms}^{(0)} - \mathbf{R}_{m's'}^{(0)})}.$$
(3.7)

Элементы этой матрицы зависят, таким образом, только от расстояния между ионами и соответствуют аксиальной симметрии, что отражает центральный характер косвенного взаимодействия между двумя ионами в $E^{(2)}$. Ионный вклад в силовую матрицу обладает, очевидно, той же симметрией. Поэтому, если отбросить остальные члены ряда, общая силовая матрица в металле будет также обладать аксиальной симметрией.

Однако следующие члены в (3.5) приводят уже к появлению силовой матрицы более общего вида с ограничениями, накладываемыми лишь пространственной группой симметрии кристалла, что в общей теории соответствовало бы существованию ковалентных сил. Формально это связано с тем, что при n > 2 выражение (3.5) будет зависеть не только от координат пары ионов, но и от структуры кристалла через суммирование по векторам обратной решетки (последнее отсутствует только при n = 2). Физически появление таких членов обусловлено существованием непарного косвенного взаимодействия между ионами. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в гл. 10.

Зная силовую матрицу и используя стандартную процедуру, можно легко найти динамическую матрицу, диагонализация которой и дает фононный спектр:

$$D_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) e_{s'}^{\beta}(\mathbf{q}) = \omega^2 e_s^{\alpha}(\mathbf{q}), \qquad (3.8)$$

$$D_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{M} \sum_{m'} (A)_{ms, m's'}^{\alpha\beta} e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{m's'}^{(0)} - \mathbf{R}_{ms}^{(0)})}.$$
(3.9)

Учитывая трансляционную симметрию, удобно еще заранее ввести для каждого вклада такое определение:

$$D_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \overline{D}_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) - \delta_{ss'} \sum_{s''\neq s'} \overline{D}_{ss'}^{\alpha\beta}(0).$$

Тогда

$$D_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = D_{iss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) + D_{ess'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = D_{iss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) + \sum_{\mathbf{n} \ge \mathbf{2}} D_{(n)ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}). \tag{3.10}$$

Здесь для ионного вклада имеем

$$\bar{D}_{iss'(\mathbf{q})}^{\alpha\beta} = \frac{\Omega_0}{M_{\mathcal{V}}} \sum_{\mathbf{K}} \left(\mathbf{q} + \mathbf{K}\right)^{\alpha} \left(\mathbf{q} + \mathbf{K}\right)^{\beta} \frac{4\pi z^2 e^2}{|\mathbf{q} + \mathbf{K}|^2 \Omega_0^2} e^{\mathbf{J} \mathbf{K}(\rho_g = \rho_{g'})}$$
(3.11)

и для электронного

$$\overline{D}_{(n)ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \Omega_0 \frac{n(n-1)}{M\nu} \sum_{\mathbf{K}_1, \ldots, \mathbf{K}_n} \left[(\mathbf{q} + \mathbf{K}_1)^{\alpha} (\mathbf{q} + \mathbf{K}_2)^{\beta} \times \right]$$

$$\times \Gamma^{(n)}(\mathbf{q} + \mathbf{K}_1, -\mathbf{q} - \mathbf{K}_2, \mathbf{K}_3, \ldots, \mathbf{K}_n) V_{\mathbf{q} + \mathbf{K}_1} V_{-(\mathbf{q} + \mathbf{K}_2)} V_{\mathbf{K}_3} \ldots V_{\mathbf{K}_n} \times e^{i(\mathbf{K}_1 \mathbf{Q}_s - \mathbf{K}_2 \mathbf{Q}_{s'})} S(\mathbf{K}_3) \ldots S(\mathbf{K}_n) \Delta (\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2 + \mathbf{K}_3 + \ldots + \mathbf{K}_n).$$
(3.12)

Проанализируем полученное выражение. Наиболее существенным является то, что характер разложения D_e по степеням электрон-ионного взаимодействия принципиально отличается от соответствующего ряда для статической электронной энергии E_e . Действительно, каждый член этого разложения содержит два множителя V_q , в общем случае при произвольных значениях q, тогда как в членах ряда для энергии фигурируют фурьекомпоненты только при $\mathbf{q} = \mathbf{K} \neq 0$. Однако утверждение о наличии малого параметра $V_{\vec{k}}/\varepsilon_F$, которое соответствует теории псевдопотенциала, отнюдьне эквивалентно утверждению о малости потенциала вообще. Наоборот, легко понять, что при малых передачах импульса электронное взаимодействие отнюдь не мало́ и

$$\left(\frac{1}{\varepsilon_F} \frac{V_q}{\varepsilon(q)}\right)_{q \to 0} \sim 1 \tag{3.13}$$

(мы ввели здесь в явной форме диэлектрическую проницаемость є (q), имея в виду, что согласно (2.12) разложение ведется именно по такому отношению).

Поэтому определение статической энергии и фононов с одинаковой точностью требует учета различного числа членов ряда. Так, при точности $(V_{\rm K}/\varepsilon_F)^2$ в энергии достаточно учесть только член с n = 2 (2.15), тогда как в ряде для D_e при этом, вообще говоря, необходимо принять во внимание члены с n = 3 и n = 4 (при n = 5 соответствующие члены в динамической матрице имеют порядок малости не ниже $(V_{\rm K}/\varepsilon_F)^3$).

Приведенный результат имеет весьма общий характер. Наличие малогопараметра позволяет выразить все интегральные по электронному спектру величины в металле в виде ряда по $V_{\rm K}/\varepsilon_F$, но чем более высокая производная от энергии по координатам ионов входит в задачу, тем больше членов ряда необходимо учитывать (это следует принять во внимание, например, при рассмотрении ангармонизма).

Найдем, имея в виду это обстоятельство, динамическую матрицу, ограничиваясь точностью $(V_{\rm K}/\varepsilon_F)^2$. Для области малых q ситуация является очевидной, и вместе с членом $D_{(2)}$ мы должны оставить в члене n=3 вклады с $\mathbf{K_1}$ или $\mathbf{K_2}$, равными нулю, а в члене $n_1 = 4 - c$ $\mathbf{K_1} = \mathbf{K_2} = 0$. Тогда

$$\overline{D}_{ss'}^{\alpha\beta} = \frac{1}{M\nu} \sum_{\mathbf{K}} (\mathbf{q} + \mathbf{K})^{\alpha} (\mathbf{q} + \mathbf{K})^{\beta} e^{i\mathbf{K}(\mathbf{\varrho}_{s} - \mathbf{\varrho}_{s'})} \varphi (\mathbf{q} + \mathbf{K}) + \frac{6\Omega_{0}}{M\nu} \sum_{\mathbf{K}} \{ [\mathbf{q}^{\alpha} (\mathbf{q} + \mathbf{K})^{\beta} e^{-i\mathbf{K}\mathbf{\varrho}_{s'}S} (\mathbf{K}) + \mathbf{q}^{\beta} (\mathbf{q} + \mathbf{K})^{\alpha} e^{i\mathbf{K}\mathbf{\varrho}_{s}S^{*}} (\mathbf{K})] \times \\
\times V_{\mathbf{K}} V_{-(\mathbf{q} + \mathbf{K})} V_{\mathbf{q}} \Gamma^{(3)} (\mathbf{q}, -\mathbf{q}, -\mathbf{K}, \mathbf{K}) + \\
+ 2\mathbf{q}_{\alpha} \mathbf{q}_{\beta} |V_{\mathbf{q}}|^{2} |V_{\mathbf{K}}|^{2} |S(\mathbf{K})|^{2} \Gamma^{(4)} (\mathbf{q}, -\mathbf{q}, \mathbf{K}, \mathbf{K}) \}.$$
(3.14)

где введена функция

$$\varphi(\mathbf{q}) = \frac{4\pi z^2 e^2}{\mathbf{q}^2 \Omega_0} - \Omega_0 \frac{|V_{\mathbf{q}}|^2 \pi(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} .$$
 (3.15)

В выражении (3.14) первый член представляет собой динамическую матрицу D_{μ} , соответствующую парному взаимодействию — прямому кулоновскому и косвенному, которое возникло из $E^{(2)}$. (В приближении $(V_{\mathbf{K}}/\varepsilon_F)^3$ добавки к парному взаимодействию будут содержаться в $E^{(3)}$; см. гл. 10.) Остальные члены в (3.14) отвечают непарному взаимодействию, и они одного порядка с парным.

При заметных q, сравнимых с граничным импульсом фононов, каждый последующий член в разложении D_e (см. (3.10)) будет содержать лишнюю степень малого параметра, начиная фактически уже с n = 3. Поэтому можно надеяться на быструю сходимость ряда и выделенность парного члена при больших q. Однако есть обстоятельство, которое делает учет $D_{(3)}$ во всей фазовой области весьма существенным. Дело в том, что в большинстве случаев, особенно в поливалентных металлах, происходит очень сильное сокращение прямого и косвенного взаимодействий в D_p ¹⁶ и вклад $D_{(3)}$ должен сравниваться не с $D_{(2)}$, а именно с D_p . Таким образом, учет во всем фазовом пространстве по крайней мере $D_{(3)}$ носит не только принципиальный (симметрия), но и чисто количественный характер. Заметим, что приближение (3.14) справедливо лишь при малых q. При больших q оставшиеся члены в (3.12) становятся того же порядка, что и непарный вклад в (3.14); поэтому, в частности, (3.14) не удовлетворяет условию периодичности в обратном пространстве $D(\mathbf{q} + \mathbf{K}) = D(\mathbf{q})$. По этой причине при больших q следует пользоваться общим выражением (3.12).

В заключение этой главы остановимся кратко на другом возможном методе определения динамической матрицы колебаний, основанном на использовании диэлектрического формализма для периодических структур. Наиболее просто соответствующие результаты можно получить, если. исходя из справедливости адиабатического приближения, воспользоваться гамильтонианом (2.1), разложив член электрон-ионного взаимодействия по смещениям ионов. Далее можно поставить задачу об определении изменения энергии электронной системы, связанной с волной смещения с определенным волновым вектором **q**. В гармоническом приближении нам необходимо найти энергию только во втором порядке по смещению. При этом формально задача оказывается совершенно эквивалентной задаче о диэлектрической проницаемости при точном ее определении (см. ^{4, 31}).

Введем в качестве базиса | n> точные волновые функции иолного гамильтониана периодической статической решстки с учстом электрон-электронного взаимодействия. В этом базисе реакция среды на волну смещения находится непосредственно, и для электронной части динамической матрицы в одноатомном кристалле получается выражение ^{10, 11, 32}

$$D_{e}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{M\Omega_{0}} \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{K}''} (\mathbf{q} + \mathbf{K})^{\alpha} (\mathbf{q} + \mathbf{K}')^{\beta} V_{\mathbf{q} + \mathbf{K}} V_{-(\mathbf{q} + \mathbf{K}')} \chi (\mathbf{q} + \mathbf{K}, -\mathbf{q} - \mathbf{K}');$$
(3.16)

здесь

$$\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \sum_{n} \frac{\langle 0 | \rho_{\mathbf{q}}^{+} | n \rangle \langle n | \rho_{-\mathbf{q}'} | 0 \rangle}{E_{0} - E_{n}}$$
(3.17)

— статическая функция реакции плотность — плотность (см. 4), ρ_q — фурье-компоненты оператора плотности электронов.

В приближении RPA аналогичное выражение впервые было получено в работе Шэма ¹². Результат (3.16) в принципе обладает большой общностью. В частности, он применим и к переходным металлам и диэлектрикам при соответствующем разделении электронной и ионной подсистем. Однако простота этого выражения весьма кажущаяся и использовать его в точном исходном виде практически не представляется возможным.

Если точную многочастичную волновую функцию $|0\rangle$ представить в виде ряда теории возмущения по электрон-ионному взаимодействию в периодической решетке, то легко проследить, что (3.17) будет описываться совокупностью многохвостых диаграмм, представленных на рис. 1, где две линии внешнего поля будут иметь импульсы q и q', а остальные импульсы, равные векторам обратной решетки. По последним будет проводиться суммирование с соответствующими множителями $V_{\rm K}$. Коэффициент при каждой диаграмме с *n* хвостами оказывается равным (n - 1).

Сравнивая этот результат с (3.12), непосредственно убеждаемся, что получающаяся при этом из (3.16) динамическая матрица колебания в точности совпадает с воспроизведенным выше в этом разделе результатом ¹⁵.

Таким образом, если используется теория возмущения по электронионному взаимодействию, то (3.16) не ведет к новому результату (см. также ³²). Однако в исходном виде оно является более общим, ибо в принципе содержит в себе и когерентную перестройку электронного спектра вблизи границ зоны Бриллюэна, где, строго говоря, разложение по электрон-ионному взаимодействию несправедливо.

Как мы уже отмечали в гл. 2, существует еще «полевой» метод определения колебательного спектра, основанный на перенормировке правильно выбранных «затравочных» частиц и использовании простой вершины для электрон-фононного взаимодействия. Задача при этом сводится к решению системы уравнений Дайсона. Можно показать, что если корректно учесть возможность перерассеяния на статической решетке, то результат в окончательной форме также совпадает с (3.12).

4. ДЛИННОВОЛНОВЫЕ ФОНОНЫ В МЕТАЛЛЕ

Начнем более детальное рассмотрение с анализа звука в металле, ограничиваясь на этом этапе для простоты случаем одного атома в элементарной ячейке и точностью порядка $(V_K/\varepsilon_F)^2$. Для этого перейдем в область предельно длинных волн и разложим (3.14) в ряд по **q**. Разложение парной динамической матрицы D_p (первый член в (3.14)) нетрудно произвести, если учесть, что (3.15) приводит к выражению

$$\varphi(\mathbf{q} \to 0) = \frac{z^2}{\pi (0) \Omega_0} + \frac{2bz}{\Omega_0} \equiv \varphi(0). \tag{4.1}$$

Тогда получим

$$D_{p}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{6}{M} \mathbf{q}^{\alpha} \mathbf{q}^{\beta} \varphi(0) + \frac{1}{M} \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \left[\mathbf{q}^{\alpha} \mathbf{q}_{*}^{\beta} \varphi(\mathbf{K}) \uparrow (\mathbf{q}^{\alpha} \mathbf{K}^{\beta} + \mathbf{q}^{\beta} \mathbf{K}^{\alpha}) \mathbf{q}^{\gamma} \frac{\partial \varphi(\mathbf{K})}{\partial \mathbf{K}^{\gamma}} + \frac{1}{2} \mathbf{q}^{\gamma} \mathbf{q}^{\delta} \mathbf{K}^{\alpha} \mathbf{K}^{\beta} \frac{\partial^{2} \varphi(\mathbf{K})}{\partial \mathbf{K}^{\gamma} \partial \mathbf{K}^{\delta}} \right].$$
(4.2)

Трехчастичный вклад в дипамическую матрицу также непосредственно находится из (3.14). При этом удобно сразу ввести неприводимые многополюсники согласно (2.12):

$$D_{(3)}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = -\frac{6}{M} \frac{z}{\pi(0)} \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \left\{ 2\mathbf{q}^{\alpha} \mathbf{q}^{\beta} \left(\frac{V_{\mathbf{K}}}{\varepsilon(\mathbf{K})} \right)^{2} \Lambda^{(3)}(0, \mathbf{K}, -\mathbf{K}) + \right. \\ \left. \left. \left. \left(\mathbf{q}^{\alpha} \mathbf{K}^{\beta} + \mathbf{q}^{\beta} \mathbf{K}^{\alpha} \right) \mathbf{q}^{\gamma} \right[\left(\frac{V_{\mathbf{K}}}{\varepsilon(\mathbf{K})} \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{K}^{\gamma}} \frac{V_{\mathbf{K}}}{\varepsilon(\mathbf{K})} \Lambda^{(3)}(0, \mathbf{K}, -\mathbf{K}) + \left. \left. \left(\frac{V_{\mathbf{K}}}{\varepsilon(\mathbf{K})} \right)^{2} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}^{\gamma}} \Lambda^{(3)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}, -\mathbf{K}, \mathbf{K}) \right)_{\mathbf{q} \neq 0} \right] \right\}.$$
(4.3)

Аналогично для четырехчастичного вклада имеем

$$D_{40}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{12}{M\Omega_0} \left(\frac{z}{\pi(0)}\right)^2 \mathbf{q}^{\alpha} \mathbf{q}^{\beta} \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \left(\frac{V_{\mathbf{K}}}{\varepsilon(\mathbf{K})}\right)^2 \Lambda^{(4)}(0, 0, \mathbf{K}, -\mathbf{K}).$$
(4.4)

При выводе (4.3) и (4.4) мы воспользовались тем, что в соответствии с (2.6) и (2.11)

$$\left(\frac{V_{\mathbf{q}}}{\varepsilon(\mathbf{q})}\right)_{\mathbf{q}\to\mathbf{0}}\to -\frac{z}{\pi(0)\,\Omega_{\mathbf{0}}}\,,\ \left(\frac{\partial}{\partial\mathbf{q}}\,\frac{V_{\mathbf{q}}}{\varepsilon(\mathbf{q})}\right)_{\mathbf{q}\to\mathbf{0}}\to 0.$$

Как видно из полученных выражений, для полного определения скоростей звука или модулей упругости нам необходимо найти явный вид многополюсников $\Lambda^{(3)}$ и $\Lambda^{(4)}$ для частного случая, когда один или два аргумента в них равны нулю. Оказывается, что эту задачу можно решить в общем виде и установить для многополюсников ряд точных соотношений типа тождеств Уорда, справедливых для произвольной нормальной фермижидкости ¹⁷. Диаграммный вывод этих соотношений основывается на технике скелетных диаграмм ³⁸ и дифференцировании «жирных» электронных гриновских функций по химпотенциалу, эквивалентном введению дополнительной вершины с втекающим нулевым импульсом. Подробности можно найти в работе авторов ¹⁷. В ней установлена следующая система тождеств:

$$\varepsilon(0) \Gamma^{(n+1)}(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_n, 0) = -\frac{1}{n+1} \frac{d\Gamma^{(n)}(\mathbf{q}, \ldots, \mathbf{q}_n)}{d\mu}; \qquad (4.5)$$

здесь расходимость при $q \to 0$ от ε (0) компенсируется соответствующим сомножителем в $\Gamma^{(n+1)}$. Поэтому для n > 2 удобно переписать (4.5), введя неприводимые многополюсники (2.12):

$$\frac{\Lambda^{(n+1)}(\mathbf{q}_1,\ldots,\mathbf{q}_n,0)}{\varepsilon(\mathbf{q}_1)\ldots\varepsilon(\mathbf{q}_n)} = -\frac{1}{n+1} \frac{d\Gamma^{(n)}(\mathbf{q}_1,\ldots,\mathbf{q}_n)}{d\mu}.$$
(4.6)

Для необходимых нам частных случаев находим, учитывая (2.10):

$$\frac{\Lambda^{(3)}(0, \mathbf{K}, -\mathbf{K})}{(\varepsilon(\mathbf{K}))^2} = \frac{1}{6} \frac{d}{d\mu} \frac{\pi(\mathbf{K})}{\varepsilon(\mathbf{K})}.$$
(4.7)

При нахождении величины $\Lambda^{(4)}(0, 0, \mathbf{K}, -\mathbf{K})$ следует иметь в виду, что нас интересует определенный предел, а именно $\Lambda^{(4)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}, \mathbf{K}, -\mathbf{K})$. При этом, как нетрудно понять, из-за электронейтральности в этом ² уФН, т. 112, вып. 3 выражении выпадают определенные диаграммы, так что, производя повторное дифференцирование (4.5) по μ, не следует дифференцировать ε (0). В результате получаем

$$\frac{\Lambda^{(4)}(0, 0, \mathbf{K}, -\mathbf{K})}{(\varepsilon(\mathbf{K}))^2} = -\frac{1}{24} \frac{d^2}{d\mu^2} \frac{\pi(\mathbf{K})}{\varepsilon(\mathbf{K})} .$$
(4.8)

С помощью (4.5) можно установить еще одно важное соотношение. Рассмотрим случай n^{*} = 2. Тогда в соответствии с (2.8) и (2.10) получаем

$$\pi\left(0\right) = \frac{dn_0}{d\mu} \,. \tag{4.9}$$

Этот результат, получаемый обычно в теории ферми-жидкости другим способом⁴, является, таким образом, простейшим частным случаем (4.5). Он позволяет преобразовать в (4.7) дифференцирование по химпотенциалу в дифференцирование по электронной плотности:

$$\frac{\Lambda^{(3)}(0,\mathbf{K},-\mathbf{K})}{(\varepsilon(\mathbf{K}))^2} = \frac{\pi(0)}{6} \frac{d}{dn_0} \frac{\pi(\mathbf{K})}{\varepsilon(\mathbf{K})} .$$
(4.10)

С помощью (4.9) можно преобразовать также и (4.8). При этом следует отметить, что под $\Lambda^{(n)}$ в выражениях выше фактически понимается $\Lambda^{(n)}_{\Omega}$ (см. (2.13)) — просто для n = 3 они совнадают. Для определения же полного четырехполюсника к значению (4.8) должен быть добавлен вклад $\Lambda^{(4)}_{\mu}$ (2.14). Положив в нем $\mathbf{q}_2 = 0$, после простых преобразований получим окончательно

$$\frac{\Lambda^{(4)}(\mathbf{K}, -\mathbf{K}, 0, 0)}{(\varepsilon(\mathbf{K}))^2} = -\frac{1}{24} (\pi(0))^2 \frac{d^2}{dn^2} \frac{\pi(\mathbf{K})}{\varepsilon(\mathbf{K})} .$$
(4.11)

Наконец можно получить еще тождество для дифференцирования неприводимых многополюсников ¹⁷

$$\left(\frac{\partial}{\partial q^{\alpha}}\Lambda^{(3)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}, \mathbf{K}, -\mathbf{K})\right)_{\mathbf{q}\to 0} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{K}^{\alpha}}\Lambda^{(3)}(0, \mathbf{K}, -\mathbf{K}).$$
(4.12)

Таким образом, выражения (4.40)—(4.12) показывают, что динамическая матрица при малых q, а следовательно, и все скорости звука зависят от свойств электронной жидкости только через поляризуемость π (q) и его производные.

Анализ скоростей звука удобно вести на языке динамических модулей упругости. Для этого введем обозначение Борна — Хуанга ⁵

$$D^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{\Omega_0}{M} \left[\alpha\beta, \gamma\delta \right] \mathbf{q}^{\gamma} \mathbf{q}^{\delta}$$
(4.13)

и воспользуемся общим выражением для модулей упругости одноатомного кристалла

$$c_{\alpha\beta\gamma\delta} = [\alpha\gamma, \beta\delta] + [\gamma\beta, \alpha\delta] - [\gamma\delta, \alpha\beta]. \qquad (4.14)$$

Сопоставление (4.13) с (4.2) и (4.3) дает возможность определять значение модулей $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$ для произвольного кристалла. Ограничимся здесь для простоты случаем кубической симметрии. Тогда для модуля упругости $c_{11} = c_{xxxx}$, соответствующего продольной скорости звука при q вдоль ребра куба, находим, используя приведенные выше тождества,

$$c_{11} = \frac{n_0^2}{\pi(0)} + \frac{2bn_0}{\Omega_0} + \frac{1}{\Omega_0} \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \left[\varphi(\mathbf{K}) + 2\mathbf{K}_x \frac{\partial \varphi(\mathbf{K})}{\partial \mathbf{K}_x} + \frac{1}{2} (\mathbf{K}_x)^2 \frac{\partial^2 \varphi(\mathbf{K})}{\partial \mathbf{K}_x^2} \right] - n_0 \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \left[2 \| V_{\mathbf{K}} \|^2 \frac{\partial}{\partial n_0} \frac{\pi(\mathbf{K})}{\varepsilon(\mathbf{K})} + \frac{1}{3} \mathbf{K}^\alpha \frac{\partial}{\partial \mathbf{K}^\alpha} \left(\| V_{\mathbf{K}} \|^2 \frac{\partial}{\partial n_0} \frac{\pi(\mathbf{K})}{\varepsilon(\mathbf{K})} \right) + \frac{1}{2} n_0 \| V_{\mathbf{K}} \|^2 \frac{\partial^2}{\partial n_0^2} \frac{\pi(\mathbf{K})}{\varepsilon(\mathbf{K})} \right]. \quad (4.15)$$

Учитывая, что ни прямое ион-ионное взаимодействие, ни «голое» электрон-ионное не зависят от плотности электронов, можно переписать (4.15) еще в следующей удобной форме, введя функцию парного взаимодействия φ (q) (3.15):

$$c_{11} = \frac{\varphi(0)}{\Omega_0} + \frac{1}{\Omega_0} \sum_{\mathbf{K}\neq 0} \left[\varphi(\mathbf{K}) + 2\mathbf{K}_x \frac{\partial \varphi(\mathbf{K})}{\partial \mathbf{K}_x} + \frac{1}{2} \mathbf{K}_x^2 \frac{\partial^2 \varphi(\mathbf{K})}{\partial \mathbf{K}_x^2} \right] + \frac{1}{\Omega_0} \sum_{\mathbf{K}\neq 0} \left[2n_0 \frac{\partial \varphi(\mathbf{K})}{\partial n_0} + \frac{1}{3} n_0 \mathbf{K}^{\alpha} \frac{\partial^2 \varphi(\mathbf{K})}{\partial \mathbf{K}^{\alpha} \partial n_0} + \frac{1}{2} n_0^2 \frac{\partial^2 \varphi(\mathbf{K})}{\partial n_0^2} \right].$$
(4.16)

Выражения (4.15) и (4.16) определяют квадрат продольной скорости звука в металле с точностью до $(V_{\rm K}/\varepsilon_{\rm F})^2$ включительно. Анализ его очень поучителен с физической точки зрения. Первые два члена в (4.15) (первый член в (4.16)) описывают вклад от однородной сплошной среды и совпадают с известным результатом Бардина и Пайнса³⁴. При этом первый членов соответствует плазме с точечными ионами, и если принять для π (0) значение, получающееся в методе самосогласованного поля или методе хаотических фаз, π (0) =- (3/2) $n_0/\varepsilon_{\rm F}$, то он дает продольную скорость звука, найденную впервые Бомом и Стейвером ³⁵. Однако именно второй член в (4.15), связанный с неточечностью ионов, пграет очень существенную роль в формировании продольного звука в металле и. как правило, по величине превосходит первый.

Неодпородность среды проявляется в наличии третьего и четвертого членов в (4.15), которые содержат вклады от прямого взаимодействия ионов дискретной решетки (первый член в φ (K) и его производные), а также от косвенного межнонного взаимодействия через электроны проводимости. Существенным оказывается при этом то, что в продольном звуке вклад многоионных сил (последние члены в (4.15) и (4.16)) в структурно зависящую часть не содержит малости и оказывается одного порядка с вкладом от парного косвенного взаимодействия. Отсюда, в частности, следует, что любое представление, оппрающееся только на парную динамическую матрицу D_p , заведомо неправильно описывает длинноволновую область фононного спектра.

Сопоставляя (4.13) с (4.2)—(4.4) и используя (4.14), не представляет труда найти также и модули сдвига, соответствующие поперечно-ноляризованному звуку. С той же точностью $(V_K/\varepsilon_F)^2$

$$c_{44} = \frac{1}{2\Omega_0} \sum_{\mathbf{K}\neq 0} (\mathbf{K}^{\alpha})^2 \frac{\partial^2 \varphi(\mathbf{K})}{\partial (\mathbf{K}^{\eta})^2} , \qquad (4.17)$$

$$c' = \frac{c_{11} - c_{12}}{2} = \frac{1}{4\Omega_0} \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \left[(\mathbf{K}^x)^2 \frac{\partial^2 \varphi(\mathbf{K})}{\partial (\mathbf{K}^x)^2} + (\mathbf{K}^y)^2 \frac{\partial^2 \varphi(\mathbf{K})}{\partial (\mathbf{K}^y)^2} - 2\mathbf{K}^x \mathbf{K}^y \frac{\partial^2 \varphi(\mathbf{K})}{\partial \mathbf{K}^x \partial \mathbf{K}^y} \right].$$
(4.18)

Из этих выражений следует, что в приближении, удерживающем члены порядка $(V_{\mathbf{K}}/\varepsilon_F)^2$, модули сдвига определяются целиком парным взаимодействием и не содержат вклада от многопонных сил. Вклад последних, как и в энергии статической решетки, начинается с членов порядка $(V_{\mathbf{K}}/\varepsilon_F)^3$. Следует, однако, заметить, что роль этих членов разложения может оказаться весьма существенной с количественной точки зрения. Это связано с тем, что поперечные скорости звука, в отличие от продольпого (4.15). (4.16), не содержат членов, отвечающих сплошной среде ($\mathbf{K} = 0$). Поэтому, если электронный и понный вклады в (4.17), (4.18) сравнимы по величине, учет членов третьего порядка будет давать важную нервую поправку к суммарной величине модуля упругости. Это обстоятельство становится особенно важным, когда скорость поперечного звука оказывается малой. Известны случаи, например в олове ¹⁵ или цинке ¹⁶, когда ионная решетка вообще неустойчива относительно некоторых поперечных колебаний и делается устойчивой только за счет электронного вклада. При этом многоионные члены могут играть даже определяющую роль.

В противоположном случае, когда электронный вклад в (4.17), (4.18) мал по сравнению с ионным за счет особой малости параметра $V_{\mathbf{K}}/\varepsilon_{F}$, как, например, в металлическом натрии, поперечный звук будет практически полностью определяться ионной решеткой.

В металлах с несколькими атомами в элементарной ячейке появляются дополнительно еще оптические ветви колебаний, которые могут быть также проанализированы в длинноволновом пределе. Рассмотрим для примера металл с двумя одинаковыми атомами в элементарной ячейке, и пусть симметрия достаточно высока, так чтобы матрица (3.9) при $\mathbf{q} = 0$ являлась диагональной по декартовым индексам. Тогда возникает распад на три независимых оптических колебания с поляризацией вдоль избранных осей. Используя (3.14), снова с точностью до $(V_K/\varepsilon_F)^2$ включительно находим для предельных частот

$$\omega_{\alpha}^{2} (\mathbf{q}=0) = -\frac{2}{M} \sum_{\mathbf{K}\neq\mathbf{0}} (\mathbf{K}^{\alpha})^{2} \varphi(\mathbf{K}) \cos{(\mathbf{K}\boldsymbol{\rho})} \ (\alpha=x, y, z).$$
(4.19)

Это выражение по структуре близко к выражениям (4.17), (4.18) для модулей сдвига. Здесь также отсутствует однородный вклад (K = 0), и многоионные силы проявляются лишь в членах порядка ($V_{\mathbf{K}}/\varepsilon_F$)³ и выше.

В связи с этим сохраняются все высказанные выше соображения. В частности, для поливалентных металлов часто характерна сильная взаимная компенсация электронного и ионного вкладов в (4.19), при которой роль многоионного взаимодейстия оказывается весьма существенной (см. ^{15, 16}).

5. ПРОБЛЕМА СЖИМАЕМОСТИ

Одной из интересных проблем в теории металла является вопрос о соотношении между динамической сжимаемостью, т. е. найденной из скорости звука, и статической сжимаемостью, определяемой из энергии:

$$\frac{1}{\varkappa} \equiv B = \Omega \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \Omega^2}\right)_N \tag{5.1}$$

(B - модуль сжатия). Если проанализировать обычно используемые выражения для энергии и динамической матрицы, эквивалентные учету парного взаимодействия, т. е. удержать только члены с n = 2 в (2.4) и (3.10), то окажется, что мы получим несовпадающие выражения для сжимаемости. На первый взгляд с формальной точки зрения это может показаться естественным для системы, где существенную роль играет электронная жидкость, ибо статическая сжимаемость определяется всеми членами в (2.4), в то время как динамическая сжимаемость формируется только из части этих членов с $n \ge 2$. С другой стороны, динамическая задача в металле рассматривается при постоянной электронной плотности, тогда как в статическом случае в явном виде входят члены, соответствующие изменению плотности и, следовательно, например, диэлектрической про-

Однако, как показал подробный анализ ³⁶, хотя все указанные проблемы действительно существуют, при последовательном включении в рассмотрение многоионного взаимодействия удается доказать равенство статической и динамической сжимаемостей.

Для обсуждения этого вопроса определим сначала статическую сжимаемость (5.1), причем с целью упрощения ограничимся рассмотрением решеток с одним атомом в элементарной ячейке (обобщение на произвольный случай не представляет принципиальных трудностей). Для этого воспользуемся выражением для полной статической энергии

$$E = E_i + E_e, \tag{5.2}$$

где E_e определено в гл. 2, а для E_i имеем

$$E_{i} = \frac{1}{2} \sum_{m \neq m'} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{4\pi z^{2} e^{2}}{\mathbf{q}^{2} \Omega} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{m} - \mathbf{R}_{m'})} = \frac{1}{2} N \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \frac{4\pi z^{2} e^{2}}{\mathbf{K}^{2} \Omega_{0}} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{4\pi z^{2} e^{2}}{\mathbf{q}^{2} \Omega_{0}} .$$
 (5.3)

Вклад в модуль сжатия $B^{(0)}$ от энергии однородного взаимодействующего электронного газа $E^{(0)}$ можно получить, если учесть, что

$$(\varkappa^{(0)})^{-1} = n_0^2 \frac{d\mu}{dn_0}$$
,

и воспользоваться выражением (4.9):

$$B^{(0)} = \frac{n_0^2}{\pi(0)} \,. \tag{5.4}$$

Вклад от $E^{(1)}$ находится из (2.9) непосредственно:

$$B^{(1)} = \frac{2bz}{\Omega_0^2} \,. \tag{5.5}$$

При определении сжимаемости, связанной со структурно зависящими членами в (5.2), необходимо иметь в виду, что энергия, помимо явной зависимости от объема, содержит и неявную зависимость через векторы обратной решетки и через зависимость поляризационного оператора π (q) от плотности электронного газа n_0 . В соответствии с этим ³⁶

$$\frac{\partial}{\partial \Omega} = \left(\frac{\partial}{\partial \Omega}\right)_{\mathbf{K}, n_0} - \frac{1}{3\Omega} \mathbf{K}^{\alpha} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{K}^{\alpha}}\right)_{\Omega, n_0} - \frac{n_0}{\Omega} \left(\frac{\partial}{\partial n_0}\right)_{\Omega, \mathbf{K}}$$
(5.6)

(везде дифференцирование при постоянном N).

Форма записи второго члена в (5.6) предполагает подобное изменение элементарной ячейки при изменении объема. В кубическом кристалле при наличии внешнего однородного давления это предположение выполняется автоматически. Для простоты изложения мы ограничимся в дальнейшем именно этим случаем.

Вычислим теперь вклад в сжимаемость, связанный с E_i (5.3) и $E^{(2)}$ (2.15). Зафиксируем сначала электронную плотность и определим ту часть сжимаемости, которая определяется первыми двумя членами в (5.6). При этом примем во внимание, что второй член в (5.3) вообще не зависит от объема (при переходе от суммирования к интегрированию по q появляется Ω , но $\Omega/\Omega_0 = N$), а первый зависит от Ω и явно через K. Кроме того, учтем, что по определению

$$V_{\mathbf{q}} \sim \frac{1}{\Omega_0}$$
.

Тогда непосредственное вычисление дает

$$B_{p}^{(2)} = B_{i} + B_{i}^{(2)} = \frac{1}{\Omega_{0}} \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \left[\varphi(\mathbf{K}) + \frac{5}{9} \mathbf{K}^{\alpha} \frac{\partial \varphi(\mathbf{K})}{\partial \mathbf{K}^{\alpha}} + \frac{1}{18} \mathbf{K}^{\alpha} \mathbf{K}^{\beta} \frac{\partial^{2} \varphi(\mathbf{K})}{\partial \mathbf{K}^{\alpha} \partial \mathbf{K}^{\beta}} \right], \quad (5.7)$$

где φ (**K**) определено выражением (3.15). Нетрудно видеть, что вклад от $E^{(2)}$, связанный с изменением электронной плотности n_0 , имеет следующий вид:

$$B_{np}^{(2)} = -\sum_{\mathbf{K}\neq\mathbf{0}} \left[\frac{1}{2} n_0^2 |V_{\mathbf{K}}|^2 \frac{\partial^2}{\partial n_0^2} \frac{\pi(\mathbf{K})}{\varepsilon(\mathbf{K})} + 2n_0 |V_{\mathbf{K}}|^2 \frac{\partial}{\partial n_0} \frac{\pi(\mathbf{K})}{\varepsilon(\mathbf{K})} + \frac{1}{3} n_0 \mathbf{K}^{\alpha} \frac{\partial}{\partial \mathbf{K}^{\alpha}} \left(|V_{\mathbf{K}}|^2 \frac{\partial}{\partial n_0} \frac{\pi(\mathbf{K})}{\varepsilon(\mathbf{K})} \right) \right].$$
(5.8)

Вводя, как и в гл. 4, парное взаимодействие φ (q), и собирая все вклады в статическую сжимаемость, получаем окончательно

$$B = B^{(0)} + B^{(1)} + B^{(2)}_{np} + B^{(2)}_{np} =$$

$$= \frac{\varphi(0)}{\Omega_0} + \frac{1}{\Omega_0} \sum_{\mathbf{K}\neq 0} \left[\varphi(\mathbf{K}) + \frac{5}{9} \mathbf{K}^{\alpha} \frac{\partial \varphi(\mathbf{K})}{\partial \mathbf{K}^{\alpha}} + \frac{1}{18} \mathbf{K}^{\alpha} \mathbf{K}^{\beta} \frac{\partial^2 \varphi(\mathbf{K})}{\partial \mathbf{K}^{\alpha} \partial \mathbf{K}^{\beta}} \right] +$$

$$+ \frac{1}{\Omega_0} \sum_{\mathbf{K}\neq 0} \left[2n_0 \frac{\partial \varphi(\mathbf{K})}{\partial n_0} + \frac{1}{3} n_0 \frac{\partial^2 \varphi(\mathbf{K})}{\partial n_0 \partial \mathbf{K}^{\alpha}} + \frac{n_0^2}{2} \frac{\partial^2 \varphi(\mathbf{K})}{\partial n_0^2} \right]. \quad (5.9)$$

Учет следующего члена в разложении электронной энергии привел бы к вкладу в сжимаемость порядка $(V_{\rm K}/\varepsilon_F)^3$ и, таким образом, (5.9) определяет статическую сжимаемость с точностью до $(V_{\rm K}/\varepsilon_F)^2$ включительно. Сравним теперь (5.9) с выражением для модуля сжатия,

$$B = \frac{c_{11} + c_{12}}{3}, \tag{5.10}$$

которое будет найдено с той же точностью, если воспользоваться результатами предыдущей главы (4.16), (4.18), полученными из рассмотрения длинноволновых фононов в динамической задаче. Непосредственное сравнение всех вкладов в статическую и динамическую сжимаемость показывает, что оба выражения в точности совпадают.

Аналогичное доказательство можно построить в любом порядке по $V_{\mathbf{K}}/\varepsilon_{F}$. При этом необходимо помнить, что, как следует из предыдущей главы, в динамической матрице каждый раз должно удерживаться на два члена разложения больше, чем в соответствующем разложении для энергии.

Полученный результат носит довольно нетривиальный характер, ибо в статическом подходе оказалось необходимым учитывать члены $E^{(0)}$, $E^{(1)}$ и $E^{(2)}$ в разложении (2.4), тогда как в динамическом подходе совершенно другие члены $E^{(2)}$, $E^{(3)}$ и $E^{(4)}$. Поэтому целесообразно обсудить ситуацию несколько более подробно. Член $E^{(2)}$ в разложении энергии (2.4), если рассматривать фиксированную электронную плотность в сочетании с Е_i, описывает эффективное парное взаимодействие между ионами, и, естественно, что эквивалентный В_р (5.7) вклад в динамической сжимаемости получается из парной части динамической матрицы (второй член в (4.2)). Однако при изменении объема меняется не только расстояние между ионами, но и само взаимодействие за счет изменения электронной плотности. Возникает своеобразная непарность взаимодействия между ионами в металле, хотя она и получается в статической задаче из $E^{(2)}$. Эта непарность приводит к появлению члена $B_{np}^{(2)}$ (5.8). Характерно, что эквивалецтный вклад в динамической задаче связан уже явно с многоионными членами третьего и четвертого порядка по электронному взаимодействию. В связи с этим следует подчеркнуть, что при неучете многоиопного взаимодействия равенство статической и динамической сжимаемостей вообще не может быть получено. Количественное различие между ними может быть довольно значительным, особенно в поливалентных металлах, хотя и в щелочных оно может достигать 30%.

Часть статической сжимаемости, отвечающая сплопной среде, $B^{(0)} + B^{(1)}$, также получается в динамической задаче из D_p (не зависящий от К первый член в (4.2)), причем равенство соответствующих вкладов в сжимаемость достигается только при учете соотношения (4.9). Поскольку это соотношение справедливо лишь в точной теории взаимодействующего электронного газа, учитывающей все порядки теории возмущений, в приближенных теориях $\Omega \partial^2 E^{(0)} / \partial \Omega^2$, вообще говоря, не совпадает с (5.4) (например, это равенство сильно нарушается в приближении случайных фаз).

Энергия электронного газа в качестве функционала от точной гриновской функции, как известно, обладает свойством стационарности ³³ и поэтому обычно определяется с большей точностью, чем такая характеристика, как поляризуемость π (**q**). Поэтому, особенно при анализе фононного спектра металлов, для получения самосогласованных результатов пеобходимо использовать для π (**q**) представления, удовлетворяющие (5.4) ^{16, 37}.

6. ПРИРОДА НАРУШЕНИЯ СООТНОШЕНИЙ КОШИ В МЕТАЛЛАХ

Как известно⁵, если взаимодействие между атомами в кристалле носит парный (центральный) характер, то при отсутствии внешнего давления для модулей упругости должны выполняться так называемые соотношения Коши

$$c_{\alpha\beta\gamma\delta}=c_{\alpha\gamma\beta\delta}$$

Для кубических кристаллов они сводятся к единственному соотношению

$$c_{12} = c_{44}. \tag{6.1}$$

Однако экспериментально установлено, что во всех металлах условие Коши не соблюдается. Одно возможное объяспение (в отсутствие перекрытия между ионами) связано с ролью рассмотренного выше многоионного взаимодействия, приводящего непосредственно к непарным силам. Однако заведомо существуют металлы, где многочастичные силы малы, а соотношение Коши нарушено в полной мере. Примером может служить Na и K, где измеренный фононный спектр ^{38, 39} очень хорошо описывается в приближении чисто парного взаимодействия между ионами. Объяснение этому следует искать в том, что при формировании равновесия решетки электронная жидкость вносит вклад, не сводящийся только к парному взаимодействию между ионами. Качественно понимание этого обстоятельства можно, по-видимому, найти у ряда авторов, однако полный анализ проблемы был дан лишь недавно ³⁶.

Из полученных выше выражений (4.15)—(4.18), найденных с точностью до $(V_{\rm h}/\varepsilon_F)^2$, для кристаллов кубической симметрии можно непосредственно записать

$$c_{12} - c_{44} = \frac{n_0^2}{\pi (0)} + \frac{2bn_0}{\Omega_0} + \frac{1}{\Omega_0} \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \left[\varphi(\mathbf{K}) + \frac{1}{3} \mathbf{K}^{\alpha} \frac{\partial \varphi(\mathbf{K})}{\partial \mathbf{K}^{\alpha}} \right] - \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \left[2n_0 |V_{\mathbf{K}}|^2 \frac{\partial}{\partial n_0} \frac{\pi (\mathbf{K})}{\varepsilon (\mathbf{K})} + \frac{1}{3} \mathbf{K}^{\alpha} \frac{\partial}{\partial \mathbf{K}^{\alpha}} \left(|V_{\mathbf{K}}|^2 \frac{\partial}{\partial n_0} \frac{\pi (\mathbf{K})}{\varepsilon (\mathbf{K})} \right) + \frac{1}{2} n_0^2 \frac{\partial^2}{\partial n_0^2} \frac{\pi (\mathbf{K})}{\varepsilon (\mathbf{K})} \right].$$
(6.2)

Теперь, чтобы ввести условие равновесия, найдем общее выражение для давления $P = -\partial E / \partial \Omega$. В соответствии с (5.2) и (2.4) получаем

$$P = P_i + \sum_{n=0}^{\infty} P^{(n)}.$$
 (6.3)

Давление, производимое однородным взаимодействующим электронным газом,

$$P^{(0)} = -\frac{\partial E^{(0)}}{\partial \Omega},$$

удобно выразить через поляризационный оператор. Для этого надо проинтегрировать по плотности обратную сжимаемость (5.4):

$$P^{(0)} = \frac{1}{2} \frac{n_0^2}{\pi(0)} - \frac{1}{2} \int_0^{n_0} \partial n_0 n_0^2 \frac{\partial}{\partial n_0} \frac{1}{\pi(0)} .$$
 (6.4)

Для P⁽¹⁾ из (2.9) имеем

$$P^{(1)} = \frac{bz}{\Omega_0^2} \,. \tag{6.5}$$

Другие члены ряда (6.2) могут быть получены из энергии непосредственным применением оператора (5.6). Ограничиваясь прежней точностью $(V_{\mathbf{K}}/\varepsilon_F)^2$ и соответственно опуская в (6.3) члены с $n \ge 3$, после ряда преобразований окончательно получаем

$$P = \frac{1}{2} \frac{n_0^2}{\pi(0)} + \frac{bn_0}{\Omega_0} + \frac{1}{2\Omega_0} \sum_{\mathbf{K}\neq 0} \left[\varphi(\mathbf{K}) + \frac{1}{3} \mathbf{K}^{\alpha} \frac{\partial \varphi(\mathbf{K})}{\partial \mathbf{K}^{\alpha}} \right] - \frac{1}{2} \int_0^{n_0} dn_0 n_0^2 \frac{\partial}{\partial n_0} \frac{1}{\pi(0)} - \frac{1}{2} n_0 \sum_{\mathbf{K}\neq 0} |V_{\mathbf{K}}|^2 \frac{\partial}{\partial n_0} \frac{\pi(\mathbf{K})}{\varepsilon(\mathbf{K})} .$$
(6.6)

Теперь, если в (6.2) и (6.6) пренебречь членами, которые содержат производные по электронной плотности, то $c_{12} - c_{44} = 2P$ и условие равновесия P = 0 немедленно приводит к $c_{12} = c_{44}$, т. е. к выполнению соотношения Коши. Наличие производных по плотности как раз и отражает тот факт, что картина взаимодействия в металле не может быть адекватно описана на языке парных сил.

Условие равновесия с учетом всех членов в (6.6) приводит к соотношению

$$c_{12} - c_{44} = \int_{0}^{n_0} dn_0 n_0^2 \frac{\partial}{\partial n_0} \frac{1}{\pi(0)} - \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \left[n_0 |V_{\mathbf{K}}|^2 \frac{\partial}{\partial n_0} \frac{\pi(\mathbf{K})}{\varepsilon(\mathbf{K})} - \frac{1}{3} \mathbf{K}^{\alpha} \frac{\partial}{\partial \mathbf{K}^{\alpha}} \left(|V_{\mathbf{K}}|^2 \frac{\partial}{\partial n_0} \frac{\pi(\mathbf{K})}{\varepsilon(\mathbf{K})} + \frac{n_0^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial n_0^2} \frac{\pi(\mathbf{K})}{\varepsilon(\mathbf{K})} \right) \right].$$
(6.7)

(Последний член можно переписать также через производные от φ (К).) Это выражение четко демонстрирует наличие двух причин нарушения соотношения Коши в металле. Первая связана с непарным характером косвенного межионного взаимодействия и ей соответствует второй член в (6.7) (см. обсуждение в предыдущей главе). Вторая причина кроется в своеобразной роли, которую играет электронная жидкость в формировании условия равновесия металла и фактически связана с тем, что соотношения Коши не выполняются для однородного электронного газа. Ей

392

соответствует член в (6.7), который может быть переписан также в виде

$$(c_{12} - c_{44})_0 = \int_0^{n_0} dn_0 n_0^2 \frac{\partial}{\partial n_0^2} \frac{1}{\pi(0)} = -2P^{(0)} + \frac{1}{\varkappa^{(0)}} .$$
(6.8)

Интересно, что этот вклад не сводится просто к удвоенному давлению электронной жидкости, как это иногда считали в ранних работах.

Выражение (6.8) зависит только от свойств электронной жидкости и может быть найдено для конкретных металлов, если воспользоваться энергией $E^{(0)}$, например, в интерполяционпой форме Нозьера — Пайнса⁴. В качестве примера приведем здесь значения этой величины для Na, K и Al:

Na
$$(c_{12} - c_{44})_0 = 0.176$$
, K $(c_{12} - c_{44})_0 = 0.096$, Al $(c_{12} - c_{44})_0 = 0.250$.

Экспериментальные значения модулей упругости дают для этой разности соответственно 0,092, 0,059 и 1,176. Таким образом, непарность косвенного межионного взаимодействия оказывается здесь существенной даже в случае щелочных металлов, а в случае Al она является определяющей.

7. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛА. «НУЛЕВАЯ МОДЕЛЬ»

Полученное в предыдущей главе выражение (6.3) (или (6.6)) является фактически уравнением состояния металла для данной структуры при T = 0:

$$P = P(\Omega_0). \tag{7.1}$$

Условие равновесия в отсутствие внешнего давления

$$P\left(\Omega_{0}\right) = 0 \tag{7.2}$$

позволяет при известном псевдопотенциале найти равновесный объем элементарной ячейки. Поскольку обычно равновесное значение Ω_{ρ} (0) известно экспериментально с большой точностью, уравнение (7.2) может быть эффективно использовано как независимое соотношение между параметрами при модельном задании эффективного электропного взаимодействия.

Как показывает непосредственный анализ, в простых непереходных металлах вклад $P^{(2)}$ относительно невелик, и для полуколичественного анализа очень удобной оказывается так называемая «нулевая модель» $^{40, 41}$, в которой структурно зависящие электронные члены опущены. Уравнение состояния в этой модели имеет простой вид

$$P = P^{(0)} + \frac{bz}{\Omega_0^2} - \frac{1}{3} \gamma \frac{z^2 e^2}{\Omega_0^{4/3}}, \qquad (7.3)$$

где у — копстанта, входящая в выражение для энергии ионной решетки (на один ион)

$$E_i = -\gamma \frac{z^2 e^2}{\Omega_0^{1/3}},$$

непосредственно связанная с постоянной Маделунга. Нулевая модель особенно эффективна в случае металлов типа Na и K, где фурье-компоненты псевдопотенциала в точках обратной решетки малы.

Соответственно для модуля сжатия в «нулевой модели» имеем

$$B = \frac{z^2}{\Omega_0^2 \pi (0)} + \frac{2bz}{\Omega_0^2} - \frac{4}{9} \gamma \frac{z^2 e^2}{\Omega^{4/3}}.$$
 (7.4)

Из вида выражений (7.3) и (7.4) и из прямой оценки входящих в них членов слепует, что в непереходных металлах очень существенную роль в условии равновесия играет некулоновская часть усредненного электронионного взаимодействия, т. е. вторые члены в (7.3), (7.4). Равновесный объем формируется в первую очередь в результате конкуренции этого вклала и вклада, определяемого энергией ионной решетки.

В модели точечных ионов, т. е. при b = 0, давление и сжимаемость при обычных плотностях оказываются вообще отрицательными. Это позволяет, в частности, понять, почему устойчивой металлической фазе



Рис. 5. Уравнения состояния для Nа и К.

водорода должна отвечать значительно большая плотность по сравнению с щелочными металлами (конкуренция вкладов от E_i и $E^{(0)}$)³⁰.

В случае металлов типа Na и К малым оказывается и вклад от $E^{(0)}$. При этом из (7.3) и (7.4) немедленно следует универсальный закон для уравнения состояния 40, 41

$$\frac{P}{B(0)} = \frac{3}{2} \left[\left(\frac{\Omega_0(0)}{\Omega_0} \right)^2 - \left(\frac{\Omega_0(0)}{\Omega_0} \right)^{4/3} \right] = f\left(\frac{\Omega_0}{\Omega_0(0)} \right)$$
(7.5)

 $(B_0, (0), \Omega_0, (0)$ — модуль сжатия и объем элементарной ячейки при P = 0). Интересно, что такой закон был эмпирически установлен при анализе экспериментальных данных для щелочных металлов 42.

На рис. 5 приведено найденное в работе 40 уравнение состояния в этих переменных и соответствующие экспериментальные точки для Na и K из 26, 43. Видно, что имеется хорошее согласие в сравнительно широкой области давлений.

8. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ МНОГОПОЛЮСНИКОВ

Из предыдущих глав ясно, что в многоэлектронной теории особую роль играют многополюсники Г⁽ⁿ⁾ — диаграммы с произвольным числом линий внешнего поля, в которых заключены все свойства электронной ферми-жидкости. Для анализа конкретных задач необходимо иметь для них явное аналитическое представление (см. ниже гл. 11). Однако в ряде случаев (особенности в законе дисперсии фононов, асимптотическое поведение межионного взаимодействия и т. п.) наибольший интерес представляет лишь «особая» часть этих многополюсников, т. е. характер и положение сингулярностей многополюсников как функции внешних импульсов. Мы начнем с общего анализа именно этой проблемы.

В работе авторов 44 был развит метод, нозволяющий находить особенности многополюсников без явного аналитического вычисления диаграмм. Этот метод является в некотором смысле аналогом метода Ландау⁴⁵ для определения особенностей диаграмм в квантовой теории поля. Основное своеобразие, существенно отличающее случай электронных многополюсников, связано с наличием фона ферми-частиц и поверхности Ферми в импульсном пространстве, а также с трехмерностью задачи, что все вместе приводит к особенностям специфического вида.

Рассмотрим подробно кольцевые диаграммы, т. е. диаграммы, не содержащие линий электрон-электронного взаимодействия (рис. 6). Как будет ясно из дальнейшего, именно эти диаграммы определяют ведущие особенности многополюсника, т. е. всей совокупности диаграмм с фиксированным числом хвостов внешнего поля.

Для того чтобы учесть в многополюсниках высокого порядка (при $n \ge 4$) влияние искажения поверхности Ферми (см. гл. 2), будем использовать температурную технику²³, а затем устремим $T \rightarrow 0$. Характерной



Рис. 6.

особенностью кольцевых днаграмм со статическими внешними концами, которые в силу адиабатичности задачи только и фигурируют в предыдущих главах, является наличие одной и той же частоты ω во всех электронных пропагаторах. При этом, как нетрудно видеть, предельный переход $T \rightarrow 0$ эквивалентен использованию следующего представления для гриповской функции свободных электронов:

$$G_{0}(\mathbf{p}, \omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{0}(\mathbf{p}) + \imath \delta \operatorname{sgn}(\omega - \mu)}, \qquad (8.1)$$

где ε_0 (**p**) = **p**²/2*m*, а μ — химический потенциал. Это выражение при $\delta \rightarrow 0$ совпадает с обычным ²³, однако оно имеет для наших целей то преимущество, что мнимая добавка в знаменателе (8.1) одинакова для всех гриновских функций кольца. Кольцевой диаграмме с *n* хвостами внешнего поля (см. рис. 6, *e*) отвечает следующее выражение (мы онускаем коэффициенты. при учете которых это выражение совпадает с $\Gamma^{(n)}$ (**q**₁,...,**q**_n)):

$$I^{(n)}(\mathbf{q}_{1}, \ldots, \mathbf{q}_{n}) = \frac{2}{i} \int \frac{d\mathbf{p} \, d\omega}{(2\pi)^{4}} \frac{1}{[\omega - \varepsilon_{0}(\mathbf{p}_{1}) + i\delta \operatorname{sgn}(\omega - \mu)] \ldots [\omega - \varepsilon_{0}(\mathbf{p}_{n}) + i\delta \operatorname{sgn}(\omega - \mu)]}; \quad (8.2)$$

здесь все \mathbf{p}_i линейно сязаны с \mathbf{p} и \mathbf{q}_i . Используя известную формулу параметризации Фейнмана, выражение (8.2) можно переписать в виде

$$J^{(n)}(q_1, \ldots, q_n) = (n-1)! \frac{2}{i} \int \frac{d\mathbf{p} \, d\omega}{(2\pi)^4} \int_0^1 \int_0^1 \frac{d\alpha_1 \ldots d\alpha_n}{[f]^n} \,\delta\left(\sum_{i=1}^n \alpha_i - 1\right), \quad (8.3)$$

$$f = \omega - \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \varepsilon_0(\mathbf{p}_i) + i\delta \operatorname{sgn}(\omega - \mu).$$
(8.4)

В (8.4) мы использовали в явной форме условие

$$\sum_{i=1}^{n} \alpha_i = 1.$$
 (8.5)

Согласно «принципу Адамара» особенность многократного интеграла типа (8.3) появляется только при той совокупности действительных параметров $\mathbf{q}_{2}^{(0)}$, которой отвечает обращение f в нуль, причем в точке, где одновременио каждой переменной интегрирования отвечает: 1) нуль второго порядка или 2) совпадание с фиксированными границами контура интегрирования. Проанализируем с этой точки зрения выражения (8.3), (8.4). Из вида (8.4) непосредственно следует, что по ω особенность может быть только второго типа. При интегрировании по ω весь контур интегрирования может быть смещен, за исклюением точки $\omega = \mu$, которая остается фиксированной. Отсюда получаем первое условие

$$\omega = \mu. \tag{8.6}$$

По переменной **p** особенность, наоборот, может быть только первого типа. Условие $\partial f/\partial \mathbf{p} = 0$ приводит при этом к соотношению

$$\sum_{i=1}^{n} \alpha_i \mathbf{p}_i = 0. \tag{8.7}$$

По переменным α_i особенность может быть как первого, так и второго типа. В первом случае, предварительно исключая α_n из (8.3) с помощью (8.5), из условия $\partial f/\partial \alpha_i = 0$ находим

$$\varepsilon_0(\mathbf{p}_i) = \varepsilon_0(\mathbf{p}_n).$$

Принимая во внимание альтернативную возможность возникновения граничной особенности по любой из переменных α_i , а также условие f = 0, окончательно имеем

$$\varepsilon_0$$
 (\mathbf{p}_i) = µ или $\alpha_i = 0$ ($i = 1, 2, ..., n$). (8.8)

Таким образом, необходимым условием появления особенности у функции $I^{(n)}(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_n)$ (8.2) является выполнение соотношений (8.7) и (8.8). В случае $\alpha_i = 0$ пропагатор, соответствующий данной электронной линии, вообще выпадает, и особенность будет отвечать особенности диаграммы более низкого порядка («редуцированной» диаграммы), получающейся стягиванием данной электронной линии в точку.

Определим теперь характер возникающих особенностей. Для этого выполним в (8.3) интегрирование по ω , а затем по р в явной форме. Непосредственное вычисление дает

$$I^{(n)}(\mathbf{q}_{1},\ldots,\mathbf{q}_{n}) = \frac{m}{\pi^{2}}(-1)^{n-1} \frac{\partial^{n-2}}{\partial\mu^{(n-2)}} \int_{0}^{1} d\alpha_{1} \int_{0}^{1-\alpha_{1}} d\alpha_{2} \ldots \int_{0}^{1-\alpha_{1}-\ldots-\alpha_{n-2}} d\alpha_{n-1} \times \sqrt{2m\mu + \sum_{i,\ j=1}^{n-1} (\varkappa_{i}\varkappa_{j}) \alpha_{i}\alpha_{j} - \sum_{i=1}^{n-1} \alpha_{i}\varkappa_{i}^{2}}; \quad (8.9)$$

здесь

$$\boldsymbol{\varkappa}_s = \mathbf{q}_1 + \ldots + \mathbf{q}_s. \tag{8.10}$$

В (8.9) предполагается, что интегрирование ведется только по области где подкоренное выражение положительно. Кроме того, мы учли, что $\varkappa_n = 0$, и провели в явном виде интегрирование по α_n .

Квадратичная форма под корнем в (8.9) является положительно определенной, ибо она построена на коэффициентах, образующих определитель Грама. При фиксированном значении внешних импульсов q_i подкоренное выражение будет иметь минимум в точке $\{\overline{\alpha}_i\}$, определяемой как решение системы уравнений

$$\sum_{j=1}^{n-1} (\varkappa_i \varkappa_j) \, \widetilde{\alpha}_j = \frac{1}{2} \, \varkappa_i^2. \tag{8.11}$$

В этой точке стоящее под корнем выражение становится равным (K_F — импульс Ферми)

$$\Delta = K_F^2 - \varkappa^2, \quad \varkappa^2 = \left(\sum_{i=1}^{n-1} \overline{\alpha}_i \varkappa_i\right)^2. \tag{8.12}$$

Заметим, что условия существования особенности (8.7), (8.8) приводит, естественно, к той же системе уравнений (8.11), причем в самой точке особенности

$$\Delta = 0. \tag{8.12'}$$

При этом особенность реализуется только при тех значениях впешних импульсов $\mathbf{q}_i^{(0)}$ (или $\boldsymbol{\varkappa}_i^{(0)}$), для которых решение системы (8.11), отвечающее (8.12). лежит в области интегрирования (8.9).

Разлагая при малых Δ подкоренное выражение в (8.9) вблизи $\{\alpha_{i}^{(0)}\}$ и проведя интегрирование для особой части $I^{(n)}$, после ряда преобразований находим⁴⁴

$$I_{0000}^{(n)} \sim (-1)^{(2n+s-1)/2} \frac{\partial^{(n-2)}}{\partial \Delta^{(n-2)}} (\Delta^{(s+1)/2} \ln |\Delta|) \sim \sim (-1)^{(2n+s-1)/2} \Delta^{(s-2n+5)/2} \ln |\Delta| \quad (s-\text{нечетное}),$$
(8.13)

причем Δ здесь может иметь любой знак;

$$I_{0C00}^{(n)} \sim (-1)^{(2n+s+2)/2} \frac{\partial^{(n-2)}}{\partial \Delta^{(n-2)}} \Delta^{(s+1)/2} \sim \\ \sim (-1)^{(2n+s+2)/2} (\Delta)^{(s-2n+5)/2} \quad (s-\text{четное}, \ \Delta > 0); \ (8.14)$$

при $\Delta < 0$ диаграмма особенностей не имеет. Здесь *s* — ранг квадратной матрицы, составленной из \varkappa_i :

 $||\boldsymbol{\varkappa}_i\boldsymbol{\varkappa}_k||. \tag{8.15}$

Выражения (8.13), (8.14) определяют поведение $I^{(n)}$ вблизи ведущей особенности кольцевой диаграммы с *n* хвостами. Такая диаграмма на самом деле будет содержать еще и более слабые «граничные» особенности, которым отвечает в (8.8) равенство нулю одного или нескольких α_i . Поведение $I^{(n)}$ вблизи граничной особенности, которой соответствуют *k* значений $\alpha_i = 0$, будет описываться теми же выражениями (8.13), (8.14) с заменой

$$n \rightarrow n' = n - k, \quad s \rightarrow s',$$

где s' — ранг квадратной матрицы n'-го порядка, остающейся после вычеркивания в исходной матрице $|| \varkappa_i \varkappa_k || k$ строчек и столбцов с индексами, которым соответствуют $\alpha_i = 0$.

Выражения (8.13)—(8.14) вместе с (8.6)—(8.8) (или (8.11)—(8.12)) полностью решают задачу о характере и положении особенностей кольцевых диаграмм с хвостами статического внешнего поля для системы фермичастиц. Вместе с тем представляется, что эти особенности остаются ведущими и для всего многополюсника с *n* хвостами внешнего поля. Действительно, наиболее примечательным результатом здесь является тот факт, что для появления особенности необходимо, чтобы все виртуальные частицы лежали на поверхности Ферми (см. (8.8)). Это является отражением роли резкой границы в импульсном пространстве, которая характерна для распределения Ферми. При учете взаимодействия между электронами, как известно, эта резкая граница сохраняется (см. ⁴⁶, а также ²³). С другой стороны, с каждой линией взаимодействия на более сложных диаграммах будут появляться два электронных пропагатора и одновременно

397

дополнительное четырехкратное интегрирование. В результате можно думать, что учет диаграмм с межэлектронным взаимодействием не приведет ни к появлению более сильных особенностей, ни к размытию найденных выше особенностей.

Рассмотрим тенерь особенности отдельных конкретных многополюсников. В случае двухполюсника (см. рис. 6, *a*) решение (8.11) дает $\overline{\alpha_1} = 1/2$. Тогда, принимая во внимание, что s = 1 и $\varkappa_1 = q_1$, из (8.12) и (8.13) находим для особой части

$$I_{\text{oco6}}^{(2)}(\mathbf{q}_{1}, -\mathbf{q}_{1}) \sim \left(K_{F}^{2} - \frac{q_{1}^{2}}{4}\right) \ln \left(K_{F}^{2} - \frac{q_{1}^{2}}{4}\right).$$
 (8.16)

Мы приходим к известной особенности, характерной для обычной поляризационной петли ⁴⁷.

Для трехполюсника (см. рис. 6, б) ранг матрицы (8.15) равен s = 2, и решение системы (8.11) дает

$$\tilde{\alpha}_1 = \frac{1}{2} \varkappa_2^2 \frac{\varkappa_1^2 - \varkappa_1 \varkappa_2}{\varkappa_1^2 \varkappa_2^2 - (\varkappa_1 \varkappa_2)^2}, \quad \tilde{\alpha}_{22} = \frac{1}{2} \varkappa_1^2 \frac{\varkappa_2^2 - \varkappa_1 \varkappa_2}{\varkappa_1^2 \varkappa_2^2 - (\varkappa_1 \varkappa_2)^2}.$$

Сумма этих величин должна быть меньше 1. Отсюда сразу следует ограничение

$$\check{\varkappa_1}, \check{\varkappa_2} < \frac{\pi}{2}$$
.

Принимая во внимание (8.10) ($\varkappa_1 = \mathbf{q}_1, \varkappa_2 = -\mathbf{q}_3$) и произвол нумерации внешних импульсов, из этого условия можно заключить, что особенность. существует, только когда векторы \mathbf{q}_1 , \mathbf{q}_2 , \mathbf{q}_3 образуют остроугольный треугольник.

Используя найденные значения $\overline{\alpha}_i$ из (8.12), находим

$$\varkappa^{2} = \frac{1}{4} \frac{(\varkappa_{1} - \varkappa_{2})^{2}}{1 - [(\varkappa_{1}\varkappa_{2})^{2}/\varkappa_{1}^{2}\varkappa_{2}^{2}]} = \frac{1}{4} \frac{q_{2}^{2}}{\sin^{2}(\hat{q}_{1}q_{3})} = q_{R}^{2}$$

где q_в — радиус описанного круга для треугольника, образованного векторами **q**₁, **q**₂, **q**₃. Тогда для особой части трехполюсника из (8.14) имеем

$$I_{\text{oco6}}^{(3)}(\mathbf{q}_1, \, \mathbf{q}_2, \, \mathbf{q}_3) \sim \sqrt{K_F^2 - q_R^2}, \, q_R < K_F.$$
 (8.17)

(При $q_R > K_F I^{(3)}$ является аналитической функцией.) В вырожденном случае, когда векторы q_1 и q_2 параллельны, ранг матрицы (8.15) понижается до s = 1, и мы приходим к более сильной особенности:

$$I_{\text{oco6}}^{(3)}(\mathbf{q}_{1}, -\mathbf{q}_{1}, 0) \sim \ln \left| K_{F}^{2} - \frac{q_{1}^{2}}{4} \right|.$$
 (8.18)

В случае четырехполюсника для ведущей особенности (s = 3) находим из (8.13)

$$I_{\text{ocof}}^{(4)}(\mathbf{q}_1, \, \mathbf{q}_2, \, \mathbf{q}_3, \, \mathbf{q}_4) \sim \ln \left| K_F^2 - \varkappa_R^2 \right|,$$
 (8.19)

где величина \varkappa_R^3 находится из (8.11), (8.12) и отвечает радиусу сферы. описанной вокруг тетраэдра со сторонами q_1 , q_2 , q_3 , q_4 , $q_1 + q_2$, $q_1 + q_3$. Если все векторы лежат в одной плоскости, то ранг матрицы понижается до s = 2 и из (8.14) при этом имеем

$$I_{\text{oco5}}^{(4)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4) \sim \frac{1}{\sqrt{K_F^2 - \varkappa^2}}, \ \varkappa < K_F.$$
 (8.20)

Для многополюсников более высокого порядка возникает интересная проблема. связанная с трехмерностью пространства, т. е. с тем, что всегда $s\leqslant 3,$ а число внешних хвостов растет. Мы не будем здесь анализировать этот случай, отсылая за подробностями к цитированной выше работе $^{44}.$

Все рассмотренные выше особенности ярко проявляются на кривых дисперсии фононов в металлах. Подробнее данный вопрос рассмотрен в следующей главе.

9. ОБ АНОМАЛИЯХ НА КРИВЫХ ДИСПЕРСИИ ФОНОНОВ

Как показано в предыдущей главе, наличие резкой ферми-границы в импульсном распределении электронов приводит к появлению целой «иерархии» сингулярностей в электронных многополюсниках (8.13)— (8.14).

Существенным является тот факт, что такого рода особенности могут наблюдаться экспериментально прямым образом с помощью измерения кривых дисперсии фононов. Действительно, при изучении фононов во всем импульсном пространстве непрерывное изменение q неизбежно приведет к выполнению критических условий (8.9) для многополюсников, фигурирующих в динамической матрице (3.12). Простейшей из рассмотренных особенностей является особенность двухполюсника, отвечающая поляризационному оператору однородного электронного газа. Впервые утверждение о том, что эта особенность должна проявиться в фопонном спектре, было сделано в работе Кона ⁴⁸. Позже «коновская» особенность неоднократно наблюдалась в эксперименте по неупругому рассеянию нейтронов (⁴⁹⁻⁵¹ и т. д.). Из вида динамической матрицы следует, что сингулярность для фонона с волновым вектором q возникает при условии

$$|\mathbf{q} + \mathbf{K}| = 2K_F. \tag{9.1}$$

Если поверхность Ферми вблизи границ зоны Бриллюэна сильно перестраивается, то в принципе дополнительно к особенностям в точках (9.1), которые могут несколько сдвинуться, могут появиться особенности при некоторых других значениях **q**. Это легко понять, если воспользоваться анализом, приведенным в гл. 8. Действительно, при явном учете анизотропии закона дисперсии электронов в гриновских функциях условие (8.7) заменится на

$$\sum \alpha_i \frac{\partial \varepsilon(\mathbf{p}_i)}{\partial \mathbf{p}_i} = \sum_i \alpha_i \mathbf{v}_i (\mathbf{p}_i) = 0; \qquad (9.2)$$

здесь \mathbf{v}_i (**p**) — групповая скорость электронов. (Остальные условия остаются неизменными.) Из условия положительности α_i в случае двухполюсника сразу следует, что особенность имеет место для векторов $\mathbf{q} + \mathbf{K}$, соединяющих две точки на поверхности Ферми, имеющие строго противоположно направленные групповые скорости. В случае сферической поверхности Ферми условие (9.2) совпадает с (9.1), а при сильном искажении могут возникнуть дополнительные особенности. В этом случае характер особепности может резко усилиться, папример, для кусков поверхности Ферми цплиндрической формы особенность в производной становится корневого типа, а для плоских кусков поверхности сама особая часть становится логарифмической ⁵². Интересно, что «плоская» ситуация имеет место для электронов в сильном магнитном поле ⁵³.

Особенности, отвечающие более сложным диаграммам ($\Gamma^{(n)}$), связаны с косвепным взаимодействием между тремя и более ионами, и соответствующие многополюсники входят в динамическую матрицу с некоторыми импульсами, равными векторам обратной решетки. Рассмотрим более подробно особенность, соответствующую трехполюснику. В этом случае, как видно из выражения (3.12), один из импульсов, например, q_3 , должен быть равен вектору обратной решетки K_3 . Из найденного ранее условия ясно поэтому, что «треугольные» особенности могут вызываться лишь векторами | $K | < 2 | K_F |$. Следовательно, в одновалентных металлах таких особенностей, как и более сложных, вообще нет, и они появятся лишь в многовалентных металлах и только для самых малых по модулю векторов обратной решетки. При этом должно соблюдаться условие $q_R = K_F$ в треугольнике со сторонами $q + K_1$, $q - K_1 - K_3$, K_3 .



Рис. 7. Геометрия и общий вид особенности «трехполюсника» для различных углов треугольника.

На рис. 7 дано геометрическое построение, демонстрирующее положение и характер особенности в металле со структурой ОЦК и $r_s \sim 2$ (характерная плотность Pb). Указаны также и «коновские» аномалии, отвечающие редуцированным из «треххвостки» диаграмм, причем они связаны как с q_1 , так и с q_2 . Выбран определенный вектор обратной решетки, соответствующий узлу [111] и рассмотрено несколько направлений распространения фонона q, отмеченных цифрами. Особенности возникают, когда конец вектора q, обозначенный O_3 , пересекает окружность радиуса K_F , построенную на векторе [111]. Из рисунка можно наглядно наблюдать, как особенность, резко выраженная для остроугольных треугольников (2, 3, 4), сглаживается и исчезает для тупоугольных, например, (6). Этим обстоятельством можно воспользоваться для экспериментального отделения треугольных особенностей от «коновских».

Необходимо заметить, что полученные в гл. 8 результаты, отвечают использованию теории возмущений по электрон-ионному взаимодействию и неприменимы для электронов вблизи бриллюэновских плоскостей. Поскольку один из векторов трехполюсника должен быть равен вектору обратной решетки, выражение (8.17) работает вне узкой области вблизи особенности. Внутри же нее поведение трехполюсника будет носить более сложный характер, зависящий от конкретного вида поверхности Ферми и волновых функций электрона, и особенность будет размываться. Это является общим результатом для проявления особенностей многополюсников на кривых дисперсии фононов. Исключение составляет только особенность двухполюсника, которая не размывается. Однако, как видно из рис. 7, аномальный характер трехполюсника имеет место в значительно более широкой области. Поэтому, несмотря на размытие, он может проявляться в достаточно сильной степени. Следует отметить, что хотя многополюсники более высокого порядка обладают более сильными особенностями (в принципе также размывающимися), появление каждый раз дополнительного множителя $V_{\mathbf{K}}/\varepsilon_F$ с ростом *n*, по-видимому, делает выявление особенностей многополюсников с n > 3 затруднительным.

Появление особенностей на кривых дисперсии, отражающих топологию поверхности Ферми, является одним из наиболее ярких проявлений роли электронов в образовании фононного спектра. В отличие от неметаллов, где ω_{α} (q) является аналитической функцией q, во всяком случае вне точек вырождения, в металле эта функция является сугубо неаналитической.

Особенностям в фононном спектре отвечает обращение в бесконечность групповой скорости v_{α} (**q**) = $\partial \omega_{\alpha}$ (**q**)/ ∂ **q**. Поэтому наиболее ярко они должны выявляться именно на кривых зависимости групповой ско-





рости от **q**. На рис. 8 и 9 приведены теоретические кривые v_{α} (**q**) для трех симметричных направлений для случая Na и Al, найденные при учете членов $E^{(2)}$ и $E^{(3)}$. Видно, как разительно отличаются кривые: почти полное отсутствие тонкой структуры в первом случае и чрезвычайно резко выраженная тонкая структура во втором.

Результат для Na легко понять, если учесть малость отношения $V_{|q|=2K_F}/\varepsilon_F$, характерную для щелочных металлов, и принять во внимание, что в этих металлах $|\mathbf{K}_{\min}| > 2K_F$ и следовательно, вообще отсутствуют особенности трехполюсника (и более высоких многополюсников). Картина особенно примечательна по той причине, что просто, глядя на кривые дисперсии обоих металлов (см. ниже), трудно догадаться, сколь различную информацию они несут. В частности, становится ясной

3 **УФН,** т. 112, вып. 3

причина, по которой так легко описать спектр Na в рамках феноменологической модели короткодействующих сил, в отличие от металлов типа Al.

Вид кривых на рис. 9 весьма своеобразен. Области плавного изменения v_{α} (q) разделены многочисленными особенностями либо «коновскими». либо принадлежащими трехполюснику. Здесь фигурируют коновские особенности только «диаметрального» типа, т. е. связанные с исходной



Рис. 9. Групповая скорость $\partial \omega / \partial q$ для фононов в Al.

сферой квазисвободных электронов и тем самым с условием (9.1). Мы уже отмечали, что особенности в фононном спектре, связанные с учетом многоионного взаимодействия, не являются истинными математическими особенностями и должны частично размываться. В силу этого поведение кривых вблизи особенностей трехполюсника изображено условно. Интересно, что хотя каждая особенность, связанная с непарным взаимодействием, содержит лишний множитель $V_{\mathbf{K}}/\varepsilon_F$, из-за сильного ее характера и заметного интервала протяженности имеет место заметная перестройка целых областей кривых.

На рис. 9 приведены также результаты исключительно прецизионных измерений Веймуфа и Стедмана ⁵⁴, позволивших им определить групповую скорость фононов в Al как функцию q. Работа была посвящена специально поискам аномалий Кона. Помимо тех аномалий двухполюсника, которые фигурируют на теоретической кривой, авторы нашли целый ряд аномалий, связанных с перестройкой электронного спектра вблизи границ зон Бриллюэна, положение которых диктуется положением точек на поверхности Ферми, в которых групповые скорости электронов антипарадлельны (см. (9.2)).

В работе были обнаружены по крайней мере две особенности, которые не могут быть идентифицированы как «коновские». Они расположены при q = 0.43 по направлению [100] и q = 0.33 по направлению [110] (в единицах $2\pi/a$). Непосредственный анализ показал, что положение этих особенностей совпадает с положением особенностей трехполюсника (в первом случае $K_1 = 0, 0, -2, K_2 = 1, 1, -1, K_3 = 1, 1, 1$ и есть 16 эквивалентных наборов векторов обратной решетки, а во втором $K_1 = 1, -1, -1, K_2 = 2, 0, 0, K_3 = 1, 1, 1, и число эквивалентных наборов равно 8).$ Таким образом, в этом эксперименте, по-видимому, впервые наблюдены особепности, отвечающие трехчастичному взаимодействию.

Отметим в заключение общее разумное соответствие между теоретическими кривыми и экспериментальными результатами, что на уровне производной от закона дисперсии фононов носит весьма нетривиальный характер и могло быть достигнуто принципиально только в рамках микроскопического рассмотрения

10. МЕЖИОННЫЕ СИЛЫ В МЕТАЛЛЕ, КОВАЛЕНТНОСТЬ

Весь предыдущий анализ статических и динамических характеристик металла производился в импульсном пространстве. Однако в принципе возможно альтернативное описание и в координатном пространстве. Действительно, в силу справедливости адиабатического приближения энергия электронной системы в поле ионов играет роль потенциала в задаче о движении ионов (см. гл. 1). Этот потенциал (см. (2.5)) может рассматриваться как эффективное межионное взаимодействие, и таким образом, мы приходим к представлению о силах, связывающих ионы в металле.

Такое представление, как уже указывалось, не является необходимым для рассматриваемого круга задач. Тем не менее оно оказывается полезным для обсуждения ряда физических вопросов, традиционно рассматриваемых в прямом пространстве, например, вопроса о ковалентности. Традиционное построение динамики кристаллов также основывалось именно на таком языке ⁵. В частности, для металлов считалось характерным наличие парного центрально-симметричного взаимодействия между ионами, которое отвечает аддитивности сил.

Между тем развитая выше теория показывает, что в металле осуществляются значительно более сложные по характеру межионные взаимодействия. Действительно, парные центральные силы естественно возникают из прямого ион-ионного взаимодействия и косвенного

$$\varphi_{2}^{(2)}(\mathbf{R}_{1}-\mathbf{R}_{2}) = \frac{2! \Omega}{N^{2}} \sum_{\mathbf{q}\neq 0} \Gamma^{(2)}(\mathbf{q},-\mathbf{q}) |V_{\mathbf{q}}|^{2} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{1}-\mathbf{R}_{2})}.$$
(10.1)

Однако наряду с ними имеются и взаимодействия, связывающие тройки и более ионов. Так, из члена $E^{(3)}$ мы находим ($\mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_2 \neq \mathbf{R}_3$)

$$\varphi_{3}^{(3)} (\mathbf{R}_{1} - \mathbf{R}_{3}, \mathbf{R}_{2} - \mathbf{R}_{3}) = \frac{3! \Omega}{N^{3}} \sum_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2} \neq 0} \Gamma^{(3)} (\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}, -\mathbf{q}_{1} - \mathbf{q}_{2}) \times \\ \times V_{\mathbf{q}_{1}} V_{\mathbf{q}_{2}} V_{-\mathbf{q}_{1} - \mathbf{q}_{2}} \exp [i \mathbf{q}_{1} (\mathbf{R}_{1} - \mathbf{R}_{3}) + i \mathbf{q}_{2} (\mathbf{R}_{2} - \mathbf{R}_{3})].$$
(10.2)

Наличие такого члена сразу указывает на неаддитивность межионных взаимодействий и возникновение в металле своеобразных непарных сил ковалентного типа.

Разложение (2.5) указывает еще на одно интересное обстоятельство. В члене *n*-го порядка содержатся вклады не только от взаимодействия *n*, но и от меньшего числа «различных» ионов, так как он учитывает возможность многократного рассеяния на одном и том же отдельном ионе. Так, например, в $E^{(3)}$ содержится также и косвенное парное взаимодействие как результат двукратного рассеяния на одном ионе и однократного на другом:

$$\varphi_{2}^{(3)} (\mathbf{R}_{1} - \mathbf{R}_{2}) = = 3 \cdot 2! \frac{\Omega}{N^{3}} \sum_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2} \neq \mathbf{0}} e^{i\mathbf{q}_{1}(\mathbf{R}_{1} - \mathbf{R}_{2})} \Gamma^{(3)} (\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}, -\mathbf{q}_{1}, -\mathbf{q}_{2}) V_{\mathbf{q}_{1}} V_{\mathbf{q}_{2}} V_{-(\mathbf{q}_{1} + \mathbf{q}_{2})}.$$
(10.3)

Кроме того, имеется еще и однородный член из-за трехкратного рассеяния на отдельном ионе:

$$\varphi_{1}^{(3)} = \frac{\Omega}{N^{3}} \sum_{q_{1}, q_{2} \neq 0} \Gamma^{(3)}(q_{1}, q_{2}, -q_{1}-q_{2}) V_{q_{1}}, V_{q_{2}} V_{-(q_{1}+q_{2})}.$$
(10.4)

Такой же член содержится, очевидно, и в $E^{(2)}$:

$$\varphi_{1}^{(2)} = \frac{\Omega}{N} \sum_{\mathbf{q}} \Gamma^{(2)} \left(\mathbf{q}, -\mathbf{q} \right) |V_{\mathbf{q}}|^{2}.$$
(10.5)

Ясно, что в общем случае электронная энергия может быть представлена в виде ряда

$$E_e = \varphi_0 + \sum_n \varphi_1(\mathbf{R}_n) + \frac{1}{2!} \sum_{n \neq m} \varphi_2(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) + \frac{1}{3!} \sum_{n \neq m \neq l} \varphi_3(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m, \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_l). \quad (10.6)$$

Каждый член этого разложения, описывающий косвенное взаимодействие одновременно между k различными ионами, согласно предыдущему в свою очередь может быть представлен в виде ряда

$$\varphi_k(\lbrace \mathbf{R}_i \rbrace) = \sum_{p \ge h} \varphi_k^{(p)}(\lbrace \mathbf{R}_i \rbrace).$$
(10.7)

Если проанализировать полученные выражения, то мы сталкиваемся со следующим интересным результатом. Ряды (10.6) и (10.7) являются разложениями по степеням электрон-ионного взаимодействия, но отнюдь не по степеням малого параметра V_K/ε_F, как, например, в (2.16). Из каждого члена определенного порядка по $V_{\mathbf{K}}/\varepsilon_F$, например, из $E^{(3)}$, возникают несколько членов (10.2)--(10.4), содержащих V_g уже в промежуточных областях импульсов, где потенциал, вообще говоря, не является слабым (см. (3.13)). Если роль малых q в (10.3), (10.4) оказывается существенной, как это имеет место в ряде поливалентных металлов, то сходимость ряда (10.7) оказывается медленной. В частности, парное взаимодействие, которое в соответствии с обычной практикой берется лишь из E⁽²⁾, на самом деле существенно изменяется, и это может оказаться важным для ряда задач, использующих координатные представления, например, для описания вакансий. Поэтому было бы заманчиво построить технику для суммирования ряда (10.7) и выразить ответ, например, через точную амплитуду рассеяния электрона на отдельном ионе. Однако из-за наличия электрон-электронного взаимодействия для характерных металлических плотностей электронов, строго говоря, это невозможно.

Заметим, что для нашей задачи этого не требуется, так как в металлическом равновесном кристалле в целом из-за интерференции происходит взаимная компенсация электронного рассеяния, отвечающего членам $\phi_{\mathbf{K}}^{(p)}$ при фиксированном значении *p*. В результате остаются лишь вклады от рассеяния электронов с передачей импульса, равного векторам обратной решетки. Именно поэтому суммарное межионное взаимодействие в металле выражается в виде ряда по степеням малого параметра $V_{\mathbf{K}}/\varepsilon_F$, хотя сами взаимодействия в кластерах из нескольких ионов в электронной жидкости этого параметра в явной форме на содержат, и ряд (10.7) описывается более медленно сходящимися разложениями. В силу этого выделение из членов определенного порядка по $V_{\mathbf{K}}/\varepsilon_F$ в (2.5) парных и непарных взаимодействия и расчетах оказывается существенно менее эффективным, чем определение их совместного вклада. Так, поправки, например.

404

к парному взаимодействию от $E^{(3)}$ (10.3) и трехчастичное взаимодействие (10.2) из того же члена, как показывает непосредственный анализ (см. ²⁸), являются величинами одного порядка и, как правило, бо́льшими, чем само $E^{(3)}$.

Таким образом, кооперативный характер взаимодействий в металле приводит к возникновению сложных по своему характеру непарных сил, которые представляют собой силы, объединяющие кластеры из трех, четырех и т. д. ионов. Если почему-либо существенными являются области в фазовом пространстве вблизи границ бриллюэновских зон, то для описания вклада этой области во взаимодействие мы должны пользоваться выражением типа (3.16), не проводя разложения в ряд по электронному потенциалу. При этом возникает еще некоторая добавка к (10.6), не имеющая «кластерного» характера, а когерентным образом относящаяся ко всему кристаллу в целом. Такие непарные члены, в частности, должны быть существенны для сцепления и динамики колебаний полупроводников, где вообще нет свободной поверхности Ферми, а также в тех металлах, где на поверхность Ферми «попадает» большое количество щелей (например, в Ве). Для большинства же металлических кристаллов (а также в жидком металле) опи, по-видимому, заметной роли не играют.

Обсудим вопрос об асимптотическом поведении получающихся сил. Полное парное косвенное взаимодействие между ионами описывается членом φ_2 в (10.6). Первый член разложения (10.7) для φ_2 представляет собой обычное выражение, используемое для описания взаимодействия между двумя ионами в электронной жидкости (см., например, ¹), приводящее к аксиально-симметричной силовой матрице в форме (3.7). Как известно, в силу неаналитичности поляризационного оператора при $|\mathbf{q}| =$ $= 2K_F$ (см. (8.16)) функция $\varphi_2^{(2)}$ (10.1) имеет неэкспоненциальную асимптотику (осцилляции Фриделя)

$$\varphi_2^{(2)} \sim \frac{\cos 2K_F |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|}{K_F^3 |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|^3} .$$
(10.8)

Нетрудно понять, что следующие члены в φ_2 спадают во всяком случае не медленнее, чем (10.8). Это можно увидеть из того факта, что хотя, например, $\Gamma^{(3)}$ имеет более сильную неаналитичность, чем $\Gamma^{(2)}$ (см. (8.17)), но зато в $\varphi_2^{(3)}$ (10.3) содержится лишнее интегрирование по **q**. Аналогичная ситуация имеет место и для всех остальных вкладов в парное взаимодействие. Таким образом, асимптотика парного взаимодействия сохраняется в форме (10.8), а коэффициент при этом члене будет собираться в виде разложения по псевдопотенциалу.

Дальнодействующий характер этого взаимодействия обусловливает медленное спадание параметров силовой матрицы с номером координационной сферы, что впервые выявилось в ставших уже классическими экспериментах по измерению фононного спектра свинца ⁵⁰, где косвенное взаимодействие играет очень большую роль.

Заметим, что учет несферичности реальной поверхности Ферми может в некоторых случаях изменить асимптотику парных сил. Так, в случае строго цилиндрической формы поверхности Ферми из-за более сильного характера особенности (52 , см. гл. 9) вместо $1/r^3$ появляется $1/r^2$, а в случае плоской поверхности даже 1/r.

Совокупность членов φ_k с $k \ge 3$ описывает непарное косвенное взаимодействие при фиксированной плотности. Сопоставляя снова характер ведущей особенности для многополюсника *n*-го 1 порядка и общее выражение (2.12) с числом интегрирований по **q**, можно прийти к заключению, что непарное взаимодействие с ростом расстояния между любой из пар ионов падает асимптотически также не медленнее, чем (10.8). Заметим в заключение, что непарное взаимодействие, зависящее от взаимного расположения в пространстве нескольких ионов и приводящее к появлению сил ковалентного типа, чувствительно к структуре кристалла. Поэтому оно принципиально отличается от парных сил и не может быть ими имитировано ни при каком специальном выборе электрон-ионного взаимодействия, в том числе и в нелокальной форме. Роль непарных сил в динамике поливалентных металлов может быть весьма существенной, а в ряде случаев определяющей, например, в проблеме динамической стабильности сложных металлов ^{15, 16}. Все черты этого взаимодействия в принципе несет уже ведущий член (10.2), а в динамической матрице связанный с ним вклад с n = 3 (3.12). Поэтому при анализе фононного спектра поливалентных металлов учет по крайней мере этого члена в динамической матрице представляется принципиальным.

С экспериментальной точки зрения особый интерес представляет прямое обнаружение проявления непарных сил. С одной возможностью такого обнаружения мы уже сталкивались — речь идет о «треугольных» или более высокого порядка особенностях на кривых дисперсии фононов (см. гл. 9). Мы остановимся здесь еще на одном прямом проявлении непарных сил — на обусловленном ими снятии вырождения в фононном спектре ⁵⁵.

Как уже отмечалось, парное взаимодействие приводит к аксиальной симметрии силовой матрицы для каждой пары ионов. В силу этого динамическая матрица в общем случае может обладать более высокой симметрией, чем это диктуется пространственной группой симметрии решетки. Это обстоятельство может приводить к дополнительной симметрии в фононном спектре в определенных точках фазового пространства, которая, однако, снимается при наличии непарных сил. Поэтому сама качественная перестройка спектра и ее масштаб является свидетельством существования непарных сил и их количественной характеристикой.

Ярким примером такой ситуации является поведение закона дисперсии фононов в гексагональных металлах в симметричной точке K^{55} . При отсутствии непарных сил в этой точке имеются две вырожденные частоты, $\omega_1^2 = \omega_3^2$, и две другие частоты, ω_2^2 и ω_4^2 , сдвинутые от них вверх и вниз на строго одинаковое расстояние. В случае наличия непарных сил вырожденный уровень смещается относительно центра ($\omega_2^2 + \omega_4^2$)/2. Имеющиеся экспериментальные данные по измерению фононного спектра в гексагональных металлах четко демонстрируют смещение вырожденной частоты (см., например, спектр Mg ниже на рис. 13), причем величина этого смещения свидетельствует о заметном масштабе непарных сил. Особенно велико оно оказалось в Zn ⁵⁶ и Be ⁵⁷.

11. ВЫЧИСЛЕНИЕ НЕПРИВОДИМЫХ МНОГОПОЛЮСНИКОВ

Для количественного анализа фононного спектра во всем фазовом пространстве необходимо знать важные характеристики однородной электронной жидкости — цеприводимые многополюсники $\Lambda^{(n)}$ (q_1, \ldots, q_n) с произвольными значениями импульсов внешних «хвостов».

Конечно, из-за отсутствия при характерных металлических плотностях малого параметра нельзя надеяться на получение для них точных выражений. Однако в настоящее время существует ряд интерполяционных схем, позволяющих получать достаточно разумные приближения (см. ниже). Во всех случаях требуется знать основные «скелетные» структуры, являющиеся основой для дальнейших приближений. Нетрудно понять, что им отвечают многохвостные диаграммы (для двухполюсника — простая поляризационная петля). Найденное выше представление (8.9) оказывается очень удобным для проведения непосредственного интегрирования таких кольцевых диаграмм. (В работе ²⁷ развит метод, позволяющий находить аналитическое выражение, отвечающее произвольной *n*-хвостке.) Для многополюсника (простой петли) получается известное выражение ⁴⁷

$$\pi_{0}(\mathbf{q}) = \frac{3}{2} \frac{n}{\varepsilon_{F}} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{4} \frac{1 - (q/2K_{F})^{2}}{q/2K_{F}} \ln \left| \frac{1 + (q/2K_{F})}{1 - (q/2K_{F})} \right| \right].$$
(11.1)

Для трехполюсника имеем 44, 75

$$\Lambda_{0}^{(3)}(\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}, \mathbf{q}_{3}) = \frac{2}{3} \frac{m^{2}}{\pi^{2}} \frac{q_{R}^{2}}{q_{1}q_{2}q_{3}} \left\{ \sum_{m} \cos \theta_{m} \ln \left| \frac{2K_{F} + q_{m}}{2K_{F} - q_{m}} \right| - \Delta \times \begin{bmatrix} \ln \left| (1 - \Delta A) / (1 + \Delta A) \right| & \text{для} & K_{F} / q_{K} < 1 \\ 2 \arctan \Delta A & \text{для} & K_{F} / q_{R} > 1 \end{bmatrix} \right\}; \quad (11.2)$$

здесь $\Delta = \sqrt[]{|(K_F/q_R)^2 - 1|},$

$$A = \frac{q_1 q_2 q_3}{(2K_F)^3 \{1 - \lfloor (q_1^2 + q_2^2 + q_3^2)/2 (2K_F)^2 \}\}}, \quad q_R = \frac{q_1 q_2 q_3}{2\sqrt{q_1^2 q_2^2 - (\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2)^2}}, \quad (11.3)$$

 q_R — радиус описанного круга, $\cos \theta_i = -(\mathbf{q}_k \mathbf{q}_l)/q_k q_l$. Для арктангенса предполагается ветвь $0 \leq \arctan g \leq \pi$. К результату аналогичного типа можно прийти также при прямом вычислении одноэлектронной энергии в третьем порядке по электрон-ионному взаимодействию ⁵⁹. Выражение для трехполюсника (11.2) получается автоматически симметричным относительно перестановок q_i .

Для четырехполюсника необходимо уже производить симметризацию специально (операция S):

$$\Lambda_0^{(4)}(\mathbf{q}_1, \, \mathbf{q}_2, \, \mathbf{q}_3, \, \mathbf{q}_4) = \frac{1}{4} \, SI^{(4)}(\mathbf{q}_1, \, \mathbf{q}_2, \, \mathbf{q}_3, \, \mathbf{q}_4); \tag{11.4}$$

здесь интеграл $I^{(4)}$ определен в (8.9). В общем «пространственном» случае формула для $I^{(4)}$ получается довольно громоздкой и выражается через однократный интеграл (см. ²⁷). Если рассмотреть часто встречающийся илоский случай, когда все четыре импульса q_i лежат в одной плоскости, интегрирование проводится до конца, и мы получаем

$$I_{0}^{(4)}(\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}, \mathbf{q}_{3}, \mathbf{q}_{4}) = 3m \left[P_{1}\Lambda^{(3)}(\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}, -(\mathbf{q}_{1}+\mathbf{q}_{2})) + P_{2}\Lambda^{(3)}(\mathbf{q}_{2}, \mathbf{q}_{3}, -(\mathbf{q}_{2}+\mathbf{q}_{3})) + P_{3}\Lambda^{(3)}(\mathbf{q}_{3}, \mathbf{q}_{4}, -(\mathbf{q}_{3}+\mathbf{q}_{4})) + P_{4}\Lambda^{(3)}(\mathbf{q}_{4}, \mathbf{q}_{1}, -(\mathbf{q}_{1}+\mathbf{q}_{4}))\right]; \quad (11.5)$$

здесь трехполюсник Л(3) определен в (11.2), а

$$P_1 = \frac{2}{(\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2) (2\mathbf{S}_{34} 2\mathbf{S}_{12}/4\mathbf{S}_{12}^2) + \mathbf{q}_3 \mathbf{q}_4} , \ 2\mathbf{S}_{34} = [\mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4]$$

(остальные P_i получаются путем циклической перестановки).

Важный частный случай этого выражения возникает, когда импульсы совпадают попарно:

$$\Lambda_{0}^{(4)}(\mathbf{q}_{1}, -\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{20} - \mathbf{q}_{2}) = \frac{1}{12} [I_{A}^{(4)}(\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}, -\mathbf{q}_{1}, -\mathbf{q}_{2}) + I_{B}^{(4)}(\mathbf{q}_{1}, -\mathbf{q}_{1}, -\mathbf{q}_{2}, \mathbf{q}_{2}) + I_{B}^{(4)}(\mathbf{q}_{1}, -\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}, -\mathbf{q}_{2})]; \quad (11.6)$$

здесь



Симметризованное выражение для (11.6) получается довольно компактным²⁷:

$$\begin{split} \Lambda_{0}^{(4)}\left(\mathbf{q}_{1}, -\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}, -\mathbf{q}_{2}\right) &= -\frac{m^{3}}{6\pi^{2}} \frac{(4K_{F}^{2}-q_{3}^{-2})}{q_{1}q_{2}q_{3}^{+}\left(\mathbf{q}_{1}\mathbf{q}_{2}\right)} \frac{1}{\Delta^{+}} \times \\ &\times \left\{ \frac{-(1/2)\ln\left|(1-\Delta^{+}A^{+})/(1+\Delta^{+}A^{+})\right|, \ K_{F}/q_{R}^{+} < 1,}{\arctan\left(\Delta^{+}A^{+}\right), \ K_{F}/q_{R}^{+} > 1,} \right\} + \\ &+ \frac{m^{3}}{6\pi^{2}} \frac{(4K_{F}^{2}-q_{3}^{-2})}{q_{1}q_{2}q_{3}^{-}\left(\mathbf{q}_{1}\mathbf{q}_{2}\right)} \frac{1}{\Delta^{-}} \times \left\{ \frac{-(1/2)\ln\left|(1-\Delta^{-}A^{-})/(1+\Delta^{-}A^{-})\right|, \ K_{F}/q_{R}^{-} < 1,}{\operatorname{arctg}\Delta^{-}A^{-}, \ K_{F}/q_{R}^{-} > 1} \right\}; \end{split}$$

здесь $\mathbf{q}_3^{\pm} = -(\mathbf{q}_1 \pm \mathbf{q}_2)$, и соответственно введены q_R^{\pm} , Δ^{\pm} , A^{\pm} .

Диаграмма I⁽⁴⁾ интересна тем, что в ней содержится «аномальный» вклад, связанный с совпадением полюсов от двух G-функций. Как уже отмечалось выше, интегральное представление (8.9) автоматически дает сумму «нормального» и «аномального» вкладов. Однако «аномальный» вклад, в принципе, можно выделить:

$$I_{Ba}^{(4)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_2) = -2 \sum_{\mathbf{p}} \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mu) \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}_1})(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}-\mathbf{q}_2})} . \quad (11.7)$$

Полученный интеграл (для области q₁, q₂ > 2K_F) нетрудно подсчитать:

$$I_{Ba}^{(4)} = -\frac{m^3}{\pi^2} \frac{1}{q_1 q_2 q_3^{\dagger} \Delta^+} \ln \left| \frac{q_1 q_2 + 4K_F^2 [(\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2)/q_1 q_2] + 2K_F q_3^{\dagger} \Delta^+}{q_1 q_2 + 4K_F^2 [(\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2)/q_1 q_2] - 2K_F q_3^{\dagger} \Delta^+} \right|.$$
(11.8)

Любопытным свойством аномальных вкладов является то, что при

малых K_F они пропорциональны K_F , тогда как «нормальные» $\sim K_F^3$. Полный четырехполюсник $\Lambda^{(4)}$, как следует из (2.13), складывается из (11.7) и добавки $\Lambda_{\mu}^{(4)}$, которая в данном приближении равна (см. (2.14))

$$\Lambda_{\mu 0}^{(4)}(\mathbf{q}_{1}, -\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}, -\mathbf{q}_{2}) = \frac{1}{24} \frac{m^{3}}{\pi^{2} K_{F} q_{1} q_{2}} \ln \left| \frac{2K_{F} + q_{1}}{2K_{F} - q_{1}} \right| \ln \left| \frac{2K_{F} + q_{2}}{2K_{F} - q_{2}} \right|.$$
(11.9)

Непосредственное использование выражений (11.1), (11.2), (11.6) и т. д., отвечающих кольцевым диаграммам, соответствует, очевидно, приближению типа самосогласованного поля, в котором учитывается перерассеяние электрона на экранированных ионах без обмена с возмущенным фоном. Такое приближение, справедливое в случае больших плотностей, имеет ограниченную точность при характерных металлических плотностях. К сожалению, в этой области плотностей в электронном газе отсутствует малый параметр, что не позволило до сих пор развить регулярную, контролируемую по точности технику, адекватную проблеме.

Однако, несмотря на трудности, в последнее время наметился прогресс в анализе этой задачи, основанный на использовании некоторых само-

408

согласованных схем или попытке отобрать и просуммировать целые классы диаграмм. Все эти работы исследуют диэлектрическую постоянную однородного газа и приводят к значению поляризационного оператора, которое в статическом случае может быть представлено в форме

$$\pi(\mathbf{q}) = \frac{\pi_0(\mathbf{q})}{1 - (4\pi e^2/q^2) G(\mathbf{q}) \pi_0(\mathbf{q})} \cdot$$
(11.10)

Различаются только функции $G(\mathbf{q})$, играющие роль эффективного электрон-электронного взаимодействия.

Первая попытка выйти за рамки RPA была сделана Хаббардом (см. ⁶⁰), который попытался приближенно просуммировать простейший класс обменных диаграмм. В результате он пришел к выражению вида (11.10) с

$$G_{\rm H}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + K_F^2} \,. \tag{11.11}$$

Однако в такой форме л (q) не удовлетворяет тождеству (4.9). В дальнейшем было предложено несколько модификаций (11.11). Чаще всего использовалась форма, введенная Гелдартом и Воско ³⁷:

$$G_{\rm HGV}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + \xi K_F^2} ,$$
 (11.12)

где параметр ξ находился как раз из условия, чтобы (11.10) удовлетворяло тождеству (4.9). Поскольку, как мы уже отмечали в гл. 5, сжимаемость \varkappa находится из энергии с довольно высокой точностью, π (0), а вместе с тем и ε (q) при малых q определялись при этом с вполне разумной точностью. В области металлических плотностей в сжимаемости основную роль играет обменный член (см., например, ⁴) и

$$\xi = \frac{2}{1 + (0,0155\pi/K_F a_B)} \approx 2. \tag{11.13}$$

Цальнейший шаг был сделан в недавной серии работ Гелдарта и Тейлора ⁶¹⁻⁶³, в которой была предпринята попытка отобрать наиболее существенный класс диаграмм для статического поляризационного оператора. При этом на каждом этапе прослеживалось взаимное сокращение определенных совокупностей диаграмм, которое сильно выражено в кулоновском случае. Особое внимание было также уделено необходимости выполнения тождества (4.9).

Совершенно другой подход, но приведший к близким результатам для той же области q, был развит в работах Аргоннской группы ⁶⁴⁻⁶⁶. В них была сделана приближенная попытка самосогласованным образом включить поправки на локальное поле с целью учета корреляции на малых расстояниях между электронами, для чего использовалась парная корреляционная функция.

Подход, основанный па методе расцепления уравнений движения для гриновских функций, был предложен в работах Тойго и Вудруффа⁶⁷⁻⁶⁹. В принципе такая техника для рассматриваемой проблемы может оказаться весьма полезной. Исследование є (q) проводилось также еще в ряде работ (см. ⁷⁰⁻⁷³).

Заметим, что в динамической матрице и при описании статических свойств нас фактически интересует поведение статического поляризационного оператора только при $q \leq 2K_F$. Резкое падение π_0 (q) при $q > 2K_F$ делает несущественной неточность в определении G (q) в этой области. Однако при $q \leq 2K_F$ все работы последнего времени дают сравнительно сходное поведение G (q) (рис. 10), и следует думать, что оно воспроизводит истинное поведение в этой области с разумной точностью. Соответственным образом можно улучшить и приближения для неприводимых многополюсников. Для этого заметим, что полный неприводимый поляризационный оператор описывается следующей диаграммой:



Анализируя приближения, приводящие к (11.10), нетрудно понять, что фактически они эквивалентны замене точной вершины на приближен-



Рис. 10. Функция эффективного взаимодействия G (q) в различных теориях.

| Н — тес | эрия Х. | аббарда, | TW = | Тойго — |
|---------|---------|-----------------------------|---------|----------|
| Вудруф | ba. GT | — Гелда | рта — | Тейлора. |
| STLS - | Сингви | - Тоси - | — Лэнц | а — Съё |
| ланцера | . HGV - | Хаббарл | ta — Γe | ллапта |
| | , | Воско | • | Helpin |

ную, зависящую лишь от переданного импульса (и $G(\mathbf{p}) \rightarrow G_0(\mathbf{p})$):

$$T(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \approx T(\mathbf{q}) = \frac{1}{1 - (4\pi e^2/q^2) G(\mathbf{q}) \pi_0(\mathbf{q})}$$

(11.14)

Действуя аналогичным образом для многополюсников, т. е. учитывая в каждой вершине возможность обмена и корреляции электрона с экранирующим фоном, получаем

$$\Gamma^{(n)}(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_n) = \frac{\Lambda_0^{(n)}(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_n)}{\widetilde{\varepsilon}(\mathbf{q}_1) \ldots \widetilde{\varepsilon}(\mathbf{q}_n)}$$
(11.15)

(
$$\Lambda_0^{(n)}$$
 — кольцевая *n*-хвостка); здесь

$$\widetilde{\varepsilon}(\mathbf{q}) = \frac{\varepsilon(\mathbf{q})}{T(\mathbf{q})} = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} (1 - G(\mathbf{q})) \pi_0(\mathbf{q}).$$
(11.16)

Заметим, и это весьма существенно, что при этом приближения для всех неприводимых многополюсников оказываются согласованными в том смысле, что автоматически выполняется ие:

рархия тождеств (4.6), так как для кольцевых диаграмм с помощью представления (8.9) можно непосредственно показать, что

$$\Lambda_0^{(n+1)}(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_{n_0}) = -\frac{1}{n+1} \frac{d\Lambda^{(n)}(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_{n_0})}{d\mu} .$$
(11.17)

12. МНОГОЧАСТИЧНАЯ ЗАДАЧА ПРИ УЧЕТЕ НЕЛОКАЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОН-ИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

До сих пор все рассмотрение велось в предположении локальности вершины электрон-ионного взаимодействия, что соответствовало замене (2.3) в исходном гамильтониане (2.1). С принципиальной точки зрения нелокальность потенциала не вносит новых физических аспектов в задачу, и все качественные результаты остаются неизменными, однако формально учет нелокальности приводит к некоторым усложнениям в схеме многочастичной теории. Это связано с тем, что при этом отсутствует столь упрощающая задачу факторизация на множители, относящиеся отдельно к ионным и отдельно к электронным свойствам, так как вершины электрон-ионного взаимодействия, зависящие теперь от пачального импульса, входят в подынтегральное выражение (рис. 11).

Рассмотрим специально лишь вопрос об энергии, имея в виду, что переход к динамической матрице и другим величинам остается таким же, как и в случае локального потенциала. Если отказаться от (2.3), то для $E^{(1)}$ циаграмма (см. рис. 2) вместо (2.9), очевидно, дает

$$E^{(1)} = \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}} n_{\mathbf{k}}. \tag{12.1}$$

Апалогично для энергии E⁽²⁾ мы можем использовать то же диаграммное представление, что и прежде (см. рис. 3). Однако теперь возникают характерные неприводимые по электрон-электронному взаимодействию блоки



Рис. 11.

(рис. 12, а и б), которые уже не выражаются через неприводимый поляризационный блок π (q). Проведя суммирование по всем поляризационным блокам, нанизанным на линии электрон-электронного взаимодействия, получаем (рис. 12)

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \left| \frac{1}{N} \sum_{n} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_{n}} \right|^{2} \left\{ R\left(\mathbf{q}\right) - \frac{4\pi e^{2}}{\mathbf{q}^{2}\varepsilon\left(\mathbf{q}\right)} \left| T\left(\mathbf{q}\right) \right|^{2} \right\}.$$
 (12.2)

В локальном случае $R(\mathbf{q}) = V_{-\mathbf{q}}T_{\mathbf{q}} = |V_{\mathbf{q}}|^2\pi(\mathbf{q})$ и выражение (12.2) сводится к обычному (2.15). Простейшее приближение, отвечающее RPA, состоит в том (для нелокального случая), чтобы в R (**q**) и T (**q**) пренебречь электрон-электронным взаимодействием:

$$R(\mathbf{q}) = \int \frac{d^{3}\mathbf{k}}{(2\pi)^{3}} \frac{n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} |V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}}|^{2},$$

$$T(\mathbf{q}) = \int \frac{d^{3}k}{(2\pi)^{3}} \frac{n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}}.$$
(12.3)

Подставляя все в (12.2), мы придем к выражению для $E^{(2)}$, которое совпадает с выражением, обычно используемым на практике при нелокальном потенциале 74.

Интересно выделить в явном виде экранировку нелокального потенциала. В графической форме соответствующее выражение имеет вид. совпадающий с рис. 4 при учете усложнения с вершиной (см. рис. 11). В аналитическом виде это соответствует

$$\widetilde{V}_{\mathbf{k},\,\mathbf{k}+\mathbf{q}} = V_{\mathbf{k},\,\mathbf{k}+\mathbf{q}} + V_{sq}\left(\mathbf{q}\right),\tag{12.4}$$

$$V_{sq}(\mathbf{q}) = -T(\mathbf{q}) \frac{4\pi e^2}{\mathbf{q}^2 \varepsilon(\mathbf{q})} \,. \tag{12.5}$$

Экранирующий потенциал V_{sq} (q), таким образом, всегда является локальным. Если и исходный потенциал является локальным, то мы приходим к естественному выражению

$$\widetilde{V}_{\mathbf{k}, \, \mathbf{k}+\mathbf{q}} \rightarrow U_{\mathbf{q}}/\varepsilon\left(\mathbf{q}\right),$$
 (12.6)

которое и использовалось нами при выделении неприводимых блоков (2.12). Теперь при подстановке в (12.2) вместо одного из T (q) экранирующего потенциала (V_{sq} (q)) можно получить другое общее представление для $E^{(2)}$. В приближении (12.3) оно отвечает следующей широко используемой форме:

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \left| \frac{1}{N} \sum_{n} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_{n}} \right|^{2} \int \frac{d^{3}\mathbf{k}}{(2\pi)^{3}} \frac{n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}} \widetilde{V}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{q}}.$$
(12.7)

Рассмотрим теперь произвольный член $E^{(n)}$ с n > 2. Этот член будет определяться блоком с n хвостами внешнего поля (см. рис. 1), причем все вершины снова зависят от импульсов электрона до и после рассеяния и поэтому должны быть включены в общее интегрирование каждой диаграммы. Интересно, что и в этом случае можно провести частичное суммирование, приводящее к замене каждой линии внешнего поля на «жирпую», что в данный момент эквивалентно замене $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rightarrow \widetilde{V}_{\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}}$.

В явном виде мы приведем здесь выражение (аналогичное (12.7)), отвечающее учету только кольцевых диаграмм, т.е. при отсутствии внутри кольца линий электрон-электронного взаимодействия (см. обсуждение в гл. 11):

$$E^{(3)} = \frac{1}{3} \sum_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}, \mathbf{q}_{3}} \frac{1}{N^{3}} \sum_{n_{1}n_{2}n_{3}} \exp\left(i\mathbf{q}_{1}\mathbf{R}_{n_{4}} + i\mathbf{q}_{2}\mathbf{R}_{n_{2}} + i\mathbf{q}_{3}\mathbf{R}_{n_{3}}\right) Q^{(3)}\left(\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}, \mathbf{q}_{3}\right) \Delta\left(\mathbf{q}_{1} + \mathbf{q}_{2} + \mathbf{q}_{3}\right), \quad (12.8)$$

$$Q^{(3)}\left(\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}, \mathbf{q}_{3}\right) = \frac{2}{i} \int \frac{d^{3}\mathbf{p} \, d\omega}{(2\pi)^{4}} \widetilde{V}_{\mathbf{p}, \mathbf{p}+\mathbf{q}_{1}}\widetilde{V}_{\mathbf{p}+\mathbf{q}_{1}, \mathbf{p}+\mathbf{q}_{1}+\mathbf{q}_{2}}\widetilde{V}_{\mathbf{p}+\mathbf{q}_{1}+\mathbf{q}_{2}, \mathbf{p}} \times S^{(0)}\left(\mathbf{p}, \omega\right) G^{(0)}\left(\mathbf{p}+\mathbf{q}_{1}, \omega\right) G^{(0)}\left(\mathbf{p}+\mathbf{q}_{1}+\mathbf{q}_{2}, \omega\right),$$

где гриновская функция электрона определена согласно (8.1). Заметим, что интегрирование в этом выражении по ω проводится так же элементарно, как и ранее.

В случае локального потенциала справедливо соотношение (12.6) и мы имеем

$$Q^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) \rightarrow \frac{V(\mathbf{q}_1)}{\varepsilon(\mathbf{q}_1)} \frac{V(\mathbf{q}_2)}{\varepsilon(\mathbf{q}_2)} \frac{V(\mathbf{q}_3)}{\varepsilon(\mathbf{q}_3)} \Lambda_0^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3),$$

где $\Lambda^{(3)}$ — трехполюсник, найденный в гл. 11. При произвольном *n* выражение для $E^{(n)}$ имеет аналогичную структуру.

Из вида приведенных выражений и из анализа общих исходных формул можно показать, что все общие результаты полностью сохраняются и в случае нелокального потенциала. Это относится, в частности, к соотношению между динамической и статической сжимаемостями, к положению и характеру особенностей в фононном спектре, к непарному характеру косвенного межионного взаимодействия и т. п. (При этом сам по себе учет нелокальности не меняет картины взаимодействия между ионами в металле, а следовательно, ни в коей мере не является альтернативой учету многочастичных сил, как это иногда утверждалось.)

412

Поэтому правильное описание качественной картины при аналитической простоте делает приближение, соответствующее локальному эффективному электрон-ионному взаимодействию, привлекательным всякий раз, когда в первую очередь существенной является физическая сторона результатов.

13. РОЛЬ ЭЛЕКТРОНОВ В ФОРМИРОВАНИИ РАВНОВЕСНОЙ РЕШЕТКИ МЕТАЛЛОВ

Изложенная в предыдущих главах микроскопическая теория позволяет в единой схеме с помощью одних и тех же величин описывать как колебательный спектр, так и равновесную структуру металла.

В этой главе мы хотели бы выявить некоторые общие закономерности, позволяющие понять роль электронов в образовании статической решетки в реальных металлах. При этом нас

будет интересовать характер формирования и равновесной плотности, и равновесной кристаллографической структуры.

Первая, более простая, проблема качественно уже рассматривалась в гл. 7. С целью количественной иллюстрации на рис. 13 приведена зависимость полной энергии и ее отдельных вкладов от объема элементарной ячейки для Na⁴¹. Видно, что роль структурно зависящих членов $E^{(2)}$ и $E^{(3)}$ в Na действительно очень мала. Равновесная плотность возникает главным образом в результате конкуренции ионной энергии $E_i \sim \sim \Omega_0^{-1/3}$ и энергии $E^{(1)} \sim \Omega_0^{-1}$. Качественно это сохраняется и для других непереходных металлов, так что введенная ранее нулевая модель (см. гл. 7) правильно схватывает основные закономерности в образовании равновесного объема.

Если учесть, что E_i относительно слабо зависит от структуры, а $E^{(1)}$ (и $E^{(0)}$) вообще не зависит, то становится ясным, что равновесная плотность определяется в значительной степени независимо от структуры, т. е. конкретной конфигурации ионов.

06 Νπ 0,4 0,2 E ⁽¹⁾ E. puðbene/amor $F^{(2)}+E^{(3)}$ 0 $E^{(0)}$ -0,2 E, -0,4 F $\Omega_n = 37.7$ -0,6 Ũ 50 100 150 Ω_0, \mathring{A}^3

Рис. 13. Зависимость полной энергии Na и се отдельных вкладов от объема элементарной ячейки Ω₀.

Заметим еще, что наличие минимума на кривой *E* (Ω₀) свидетельствует о локально устойчивой металлической фазе. Для того чтобы выяснить, является ли она абсолютно стабильной, требуется, в принципе, сравнение с другими фазами, например, атомарной или молекулярной.

Вопрос об объяснении осуществления той или иной структуры является значительно более деликатным, так как при этом большие объемные члены выпадают из рассмотрения и необходимо изучать малые структурно зависящие члены.

Рассмотрим теперь проблему объяснения «анизотропии» одноосных металлов, т. е. того, каким образом в рассматриваемой теории объясняются различные отношения c/a для металлов. Прежде всего заметим, что теперь конкуренция идет между ионной энергией E_i и электронной $E^{(2)} + E^{(3)} + \ldots$ При этом ионная энергия имеет наименьшее значение для плотноупакованных структур. Что касается наиболее важного из элек-

тронных вкладов $E^{(2)}$, то, как впервые отмечено Хейне и Виэром², он проявляет тенденцию к анизотропизации структур. Это нетрудно понять. В электронную энергию статической решетки вносят вклад лишь значения потенциала в узлах обратной решетки (см. (2.15)). Из этого выражения ясно, что если увеличивать анизотропию, т. е. сдвигать часть узлов обратной решетки в область меньших **q**, где $V_{\mathbf{q}}$ сильнее, то мы всегда выиграем в энергии. Однако очень большие искажения заведомо невыгодны из-за резкого возрастания эвальдовской энергии (сближаются заряды), поэтому реальная ситуация при промежуточных искажениях зависит от масштаба потенциала.





Рис. 14. Зависимость полной энергии Mg и ее отдельных вкладов от *c/a*.

Рис. 15. Постоянная Маделунга для ионной энергии в структуре β -Sn как функция c/a.

На рис. 14 эти соображения иллюстрируются на примере Mg ⁷⁵. Видно, что в Mg электронная энергия имеет тенденцию к анизотропии, но лишь слабо сдвигает c/a от значения, соответствующего минимуму ионной энергии (c/a = 1,636).

По-видимому, аналогичная ситуация имеет место в металлическом олове (β -Sn). На рис. 15 изображена постоянная Маделунга α_M для этой структуры как функция c/a. Она имеет минимум при c/a = 0,545, близком к экспериментально наблюдаемому (при T = 0 c/a = 0,553), так что электронный вклад также лишь незначительно сдвигает минимум, который уже имелся в ионной решетке. (Заметим, что решетке Ge $c/a = \sqrt{2}$ соответствует на этой кривой максимум.) Однако в принципе возможна и такая ситуация, в которой сильное электрон-ионное взаимодействие «побеждает» и приводит к анизотропным структурам.

В качестве яркого примера рассмотрим металлическую фазу водорода ³⁰, где константа электрон-ионного взаимодействия очень велика из-за отсутствия ионного «остова». На рис. 16 изображена полная энергия как функция с/а для ряда одноосных структур (кубическим решеткам соответствуют отдельные точки). Везде наблюдается анизотропия, т. е. превалирование электронного вклада и уход от плотноупакованных структур, причем во всех случаях возникают «двугорбые» кривые, и искажение является сильным. Возможно, что аналогичная ситуация осуществляется для Zn и Cd, в которых наблюдаются как раз большие отклонения c/a от идеального значения.



Рис. 16. Полная энергия одноосных решеток металлического водорода как функция с/а. Обозначены следующие структуры: 1 — гранецентрированная кубическая (ГЦК), 2 — объемноцентрированная кубическая (ОЦК), 3 — гексагональная плотноупакованная (ГЦУ), 4 алмаз, 5 — белого олова, 6 — гранецентрированная (ГЦУ), 4 нальная (ГЦТ), 7 — простая кубическая (ЦК), 8 — простая тетрагональная (ШТ), 9 — тригональная (ромбоздрическая) (РЭ), 10 — простая гексагональная.

Приведенные примеры и замечания позволяют понять качественную картину влияния электронов на формирование равновесной структуры металлов, принципиальным отличием которых как раз является наличие подсистемы квазисвободных электронов.

14 РОЛЬ ЭЛЕКТРОНОВ В ФОРМИРОВАНИИ ФОНОННОГО СПЕКТРА МЕТАЛЛОВ

Обратимся теперь к анализу общих закономерностей влияния электронов на формирование фононного спектра металлов.

Следует сразу подчеркнуть, что изучение таких дифференциальных характеристик, как фононный спектр, открывает уникальную возможность для сопоставления теоретических представлений с экспериментом, ибо речь идет об определении фононного спектра во всем фазовом объеме. Соответственно, результаты будут чувствительны к поведению как электрон-ионного, так и электрон-электронного взаимодействия для непрерывного интервала импульсов, в отличие от статических величин, которые определяются соответствующими значениями в дискретных точках обратной решетки.

Роль электронов наиболее ярко выявляется, если сопоставить спектр колебаний ионной решетки металла с наблюдаемым экспериментальным спектром. На рис. 17 приведены кривые для ионной решетки Na и экспериментальные точки ⁷⁶. Наиболее существенно перестраиваются, конечно,



Рис. 17. Частоты колебаний ионной решетки и экспериментальные частоты фононов в Na,

продольные ветви, которые из ионных плазменных колебаний в неподвижном фоне при учете «отклика» электронов становятся акустическими. (При малых импульсах этот вопрос подробно разобран в гл. 4.) Более неожиданным является то, что ионной решеткой схватывается характерная величина частот, а некоторые поперечные встви вообще очень хорошо описываются уже в этом приближении (аналогичная картина имеет место с модулями сдвига (см. ниже)).

Таблица I

Квадраты частот в единицах плазменной частоты

| | Na | A | .1 | Pb | | |
|--|----------------|----------------|------------------------|---------------------|----------------|--|
| | L, T (H15) | $L(x_1)$ | T (x5) | L (x ₁) | $T(x_5)$ | |
| $(\omega_i/\omega_0)^2 \ (\omega_{\mathrm{exp}}/\omega_0)^2$ | 0,333 0,248 | 0,678 0,105 | 0, 161 0,037 | 0,678 0,031 | 0,161 0,007 | |

Резко отличная ситуация наблюдается в металлическом Al (рис. 18; приведенные экспериментальные данные взяты из работы Стедмана и др. 77). Теперь характерные частоты ионной решетки на границе зоны уже присоответствующие экспериментальные мерно в два раза больше, чем

значения. Еще более существенна компенсация для фононов в Pb. Чтобы проиллюстриситуацию, в табл. I ровать привелены значения величин $(\omega_i/\omega_0)^2$ и $(\omega_{exp}/\omega_0)^2$. Здесь ω_0 плазменная ионная частота. являющаяся естественной масштабной характеристикой спектра, а ω_i^2 и ω_{exp}^2 взяты на границе зоны Бриллюэна по [001].

Таблица демонстрирует громадное нарастание вклада от электронов в ряду Na, Al, Pb (см. аналогичное обсуждение у Воско и др. ⁹). Таким образом, уже анализ экспериментальных результатов без введения какихлибо конкретных теоретических схем позволяет сделать вывод о том, что роль электронов очень сильно меняется от металла к металлу.

Покажем теперь, что микроскопическая теория позволяет

совершенно естественным образом объяснить указанную закономерность. Рассмотрим для простоты электронный вклад только во втором приближении по псевдопотенциалу. Введем для удобства следующее обозначение:

$$\Psi(\mathbf{q}) = \frac{|V_{\mathbf{q}}|^2 \pi(\mathbf{q}) q^2}{\varepsilon(\mathbf{q})} \frac{\Omega_0}{4\pi z^2 e^2} . \tag{14.1}$$

Тогда электронный вклад в динамическую матрицу одноатомного металла принимает в соответствии с (3.12) следующий вид:

$$D_{(2)}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = -\omega_0^2 \left[\sum_{\mathbf{K}} \frac{(\mathbf{q}+\mathbf{K})^{\alpha} (\mathbf{q}+\mathbf{K})^{\beta}}{|\mathbf{q}+\mathbf{K}|^2} \Psi(\mathbf{q}+\mathbf{K}) - \frac{\mathbf{K}^{\alpha} \mathbf{K}^{\beta}}{|\mathbf{K}|^2} \Psi(\mathbf{K}) \right]. \quad (14.2)$$

Для всех трех металлов во всех изображенных на рис. 17 и 18 симметричных направлениях q динамическая матрица факторизуется и ветви колебаний распадаются на чисто продольные и чисто поперечные.

Нетрудно видеть из рассмотрения соответствующих урлов, что член с К = 0 не вносит вклада в поперечные ветви колебаний, и мы получаем

$$\omega_l^2 = \omega_{li}^2 - \omega_0^2 \left\{ \Psi(\mathbf{q}) + \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \left[\Psi(\mathbf{q} + \mathbf{K}) \cos^2(\mathbf{e}_l, \mathbf{q} + \mathbf{K}) - \Psi(\mathbf{K}) \cos^2(\mathbf{e}_l, \mathbf{K}) \right] \right\},$$
(14.3)

$$\omega_t^2 = \omega_{ti}^2 - \omega_0^2 \left\{ \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \left[\Psi \left(\mathbf{q} + \mathbf{K} \right) \cos^2 \left(\mathbf{e}_t, \, \mathbf{q} + \mathbf{K} \right) - \Psi \left(\mathbf{K} \right) \cos^2 \left(\mathbf{e}_t, \, \mathbf{K} \right) \right] \right\}, \quad (14.4)$$

4 УФН, т. 112, вып. 3



Рис. 18. Частоты колебаний ионной решетки

и экспериментальные частоты фононов в Al.



Таким образом, поперечные ветви колебаний экранируются лишь с помощью «процессов переброса» и не имеют вклада от «сплошной среды» (это обстоятельство уже обсуждалось в связи с проблемой модулей сдвига (см. гл. 4)). Из выражений (14.3), (14.4) очевидно, что существенное значение приобретает характер поведения Ψ (q) и расположение векторов обратной решетки для данного конкретного металла.



Рис. 19. Энергетическая характеристика Ψ (q) для Na, Al, Pb и положения узлов соответствующих обратных решеток.

На рис. 19 приведена функция Ψ (q) для Na, Al, Pb и указано расположение узлов, причем для единообразия использованы вычисления Анималу ⁷⁸ в рамках модели Абаренкова — Хейне. (Для удобства часть рисунка приведена еще в увеличенном масштабе.)

Теперь ясно, что для Na решающим обстоятельством является именно расположение узлов обратной решетки, ближайший из которых находится далеко правее q_0 — первого нуля V_q . Это, очевидно, соответствует тому, что в одновалентном Na поверхность Ферми целиком умещается в первой зоне Бриллюэна, т. е. $2K_F < K_{\min}$, а q_0 обычно еще несколько меньше $2K_F$. В результате члены с $\mathbf{K} \neq 0$ в (14.3), (14.4) играют очень малую роль, а поэтому поперечные ветви колебаний в Na почти полностью определяются ионной решеткой (особенно при малых q). Что касается продольных ветвей, то тут основным для электронного вклада является член с $\mathbf{K} = 0$ в (14.3). Как нетрудно понять, электронный вклад в продольные фононы на границе зоны определяется главным образом величиной Ψ (q) при q, равном половине расстояния до соответствующего узла, а поэтому в Na также слабо экранирует ионную решетку. При этом очевидно, в полном соответствии с рис. 17, что наиболее сильно должны сдвигаться значения частот для q в направлении [011].

Ближайшие узлы обратной решетки в Al и Pb лежат значительно ближе, чем в Na, что, конечно, связано с тем, что они являются многовалентными металлами. При этом, во-первых, начинают играть существенную роль члены с $\mathbf{K} \neq 0$, а во-вторых, член, отвечающий «сплошной среде» на границе зон Бриллюэна, является весьма большим. Все это и объясняет значительное усиление роли электронов, причем из рис. 19 ясно, что и поведение Ψ (q) и расположение узлов указывает на максимально сильный электронный вклад именно в Pb.

Еще более интересные возможности для сопоставления теории с экспериментом дает анализ двухатомных металлов, в которых имеются оптические частоты колебаний. Рассмотрим специально предельные оптические частоты при $\mathbf{q} = 0$, обозначив их в соответствии с поляризацией колебаний ω_c^2 (0) и ω_a^2 (0) (в одноосных кристаллах две частоты ω_a^2 (0) вырождены). В табл. II приводятся данные для этих частот в Be, Mg, Zn

Таблица II

| | Be (z) (x, y) | | | Mg | | Zn | β-Sn | | |
|--|---------------------------------|----------------|---------------------|----------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|--|
| | | | $(z) \qquad (x, y)$ | | $(z) \qquad (x, y)$ | | (z) | (x, y) | |
| $(\omega_i/\omega_0)^2$ $(\omega_{exp}/\omega_0)^2$ | 0,890 0,166 | 0,055 0,074 | 0,906 0,175 | 0,047 0,046 | 0,953 0,121 | 0,024 0,026 | 0,001 0,007 | 0,499 0,066 | |

Квадраты частот в единицах плазменной частоты

и β -Sn (в тех же обозначениях, что и в табл. I). Видно, что для каждого элемента имеется низкая частота, вклад в которую от электронов певелик,



Рис. 20. Энергетическая характеристика Ψ (q) для Be, Mg, Zn, Sn и положения узлов соответствующих обратных решеток.

и высокая — где он очень существен. Для объяснения этого результата^{15, 16} воспользуемся выражением (4.19), которое мы перепишем с учетом обозначения (14.1):

$$\omega_s^2(0) = \omega_{si}^2(0) - \omega_0^2 \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \Psi(\mathbf{K}) \cos{(\mathbf{K}, \mathbf{\rho})} \cos^2{(\mathbf{e}_s, \mathbf{K})}; \qquad (14.5)$$

здесь р — базисный вектор второго атома, а е_s — поляризация ветви колебания.

С помощью рис. 20, на котором изображена функция Ψ (q) для соответствующих элементов, можно объяснить данные, приведенные в табл. 11. Действительно, фактор соз (e_s , \tilde{K}) делает совершенно различной роль отдельных узлов обратной решетки для частот с разными поляризациями. В гексагональных металлах наиболее «сильный» узел [001] вносит вклад лишь в экранировку ω_c^2 (0), а в олове узел [110], наоборот, сильно экранирует именно частоту ω_a^2 (0). Другие же частоты экранируются слабо. Кроме того, из рис. 20 ясно видно, что интенсивность экранировки, обязанной узлу [001], растет в ряду Ве, Mg, Zn, что соответствует данным, приведенным в табл. II. Таким образом, специфическое поведение оптических частот также находит себе в микроскопической теории естественное объяснение. Заметим, между прочим, что изложенные соображения поясняют не только то, как меняется электронное экранирование от металла



Рис. 21. Частоты колебаний ионной решетки для β-Sn.

к металлу, но также показывают, каким образом при изотропии взаимодействия V (| q |) только за счет расположении узлов обратной решетки возникает резко анизотропный характер спектра колебаний.

Рассмотрим теперь вопрос о роли электронов в динамической стабилизации решетки металла. Как мы уже отмечали, в симметричных решетках всегда, а в остальных, например, в висмуте, при выполнении определенных условий, сумма всех сил, действующих на данный атом в положении равновесия, равна нулю, т. е. данной конфигурации отвечает стационарная точка. Однако этой ситуации может соответствовать не

только минимум, но также максимум или седловая точка. При этом решетка оказывается динамически нестабильной и появляются мнимые частоты колебаний. Естественно различать длинноволновую упругую нестабильность, т. е. нестабильность относительно определенной однородной деформации и коротковолновую, соответствующую фононам с конечным импульсом.

В работах ^{15, 16} было впервые показано на примере β -Sn и Zn, что ионная решетка реальных металлов может обладать динамической нестабильностью. Соответствующие результаты приводятся на рис. 21 и 22. Видно, что имеет место сложный характер нестабильности, причем есть примеры как длинноволновой, так и коротковолновой нестабильности. Таким образом, ионные решетки Sn и Zn хотя и являются устойчивыми относительно изменения (c/a) (см. рис. 15), но оказываются неустойчивыми относительно более сложных деформаций.

Косвенное взаимодействие через электроны стабилизирует решетку, что ясно уже из самого существования этих металлов в соответствующих кристаллических фазах. При этом, как мы уже отмечали в гл. (4), в общем случае становится существенной роль членов в разложении энергии начиная с $n \ge 3$. Имеющийся к настоящему времени количественный анализ β -Sn ¹⁵ и Zn ⁵⁵ показывает, что при использовании потенциала типа Абаренкова — Хейне динамическая нестабильность при учете только $D_{(2)}$ сохраняется в обоих металлах. В связи с этим возникает общий вопрос, является ли существование собственно непарных межионных сил совершенно принципиальным для стабильности подобных металлов или такая стабилизация могла бы быть достигнута за счет только парных сил. Этот вопрос тем более интересен, что, как было показано в гл. 10, в членах более высокого порядка по потенциалу также содержится и парная часть взаимодействия. Строгий ответ на этот вопрос отсутствует. Корректное выделение непарного взаимодействия вместе с уточнением электрон-ионного



Рис. 22. Частоты колебаний ионной гешетки для гексагональных металлов (Ве, Mg, Zn).

потенциала могло бы в существенной степени пояснить ситуацию, по крайней мере в конкретных металлах. Нам представляется, однако, что в металлах типа металлического олова многоионные силы ковалентного типа заведомо должны играть важную роль в динамической стабилизации решетки.

Заметим, что электронный вклад может не только стабилизировать решетку, но при сильном электрон-ионном потенциале «переэкранировать» прямое ион-ионное взаимодействие. Так, для металлического водорода (при P = 0) становятся нестабильными все кубические решетки, которые при учете только ион-ионного взаимодействия, разумеется, были устойчивы ³⁰. Поэтому устойчивыми в этом случае являются лишь сильно анизотропные структуры. При больших давлениях, однако, роль прямого ион-ионного взаимодействия становится превалирующей и соответственно кубические решетки металлического водорода устойчивыми ⁷⁹.



Рис. 23. Кривые дисперсии фононов в Na.



Рис. 24. Кривые дисперсии фононов в Mg.

До сих пор рассматривалась главным образом качественная картина формирования фононного спектра и статической решетки металла. Однако развитая выше микроскопическая теория позволяет дать и полное качественное описание всей этой совокупности свойств.

Для иллюстрации рассмотрим некоторые результаты, полученные для Mg ⁷⁵, Na ^{28, 41} и Al ²⁸. Выбор этих металлов не случаен, а связан с тем.



Рис. 25. Кривые дисперсии фононов в Al (штриховая кривая — без D₃).

что детальный анализ их ферми-поверхностей указывает на слабую роль нелокальности эффективного электрон-ионного взаимодействия ^{80, 81, 82}. Это делает разумным представление модельного псевдопотенциала в простой локальной форме (см. ^{41, 75}). Свободные параметры (два для Na и Al и три для Mg) определяются в рамках «обратной» задачи с помощью соответствующего числа экспериментальных величин, причем один из них

всегда находился из условия равновесия (6.2), а в Mg еще один — из условия минимальности энергии относительно c/a (см. ⁷⁵).

На рис. 23—25 приводятся вычисленные с учетом членов третьего порядка по псевдопотенциалу кривые дисперсии фононов для Na, Mg и Al, а также экспериментальные дапные из работ ^{76, 77, 83}. Видно, что имеется очень хорошее согласие



Рис. 26. Уравнение состояния для Мg.

между теоретическими и экспериментальными результатами. Особенно существенным является то, что, используя тот же самый псевдопотенциал, можно дать количественное описание и основных статических характеристик металла. В табл. III на примере магния приводятся следующие данные: энергия E, давление P, модуль сжатия B_{11} , модули сдвига B_{22} , B_{12} , B_{44} , $B_{33} - [(B_{68})^2/B_{88}]$, связанные с обычными

Таблица III

| gM | E *) | $B_1 = P$ | $B_{11} = B$ | B_2 | B_{22} | B_{12} | B_{44} | $B_{48}=rac{arphi a^2\omega_{lpha}^2}{4}$ | $B_{99} = \frac{\rho c^2 \omega_c^2}{4}$ | $B_{33} = B_{66}$ | B_{68} | $B_{33} = -\frac{(B_{68})^2}{B_{88}}$ |
|--|---|---|--|--|--|--|--|--|--|--|--|---------------------------------------|
| Еі E ⁽⁰⁾ E ⁽¹⁾ E ⁽²⁾ E ⁽³⁾ Экспе- римент | $-2,1524$ $-0,2304$ $0,6705$ $-0,0906$ $-0,0323$ $-1,7705$ $-1,7787$ $(\pm 0,0060)$ $B_{11} = B = -1$ $A_{12} = \frac{1}{9} (2c_{11} + c_{12})$ ергия в риб | $-6,82 \\ 1,62 \\ 6,38 \\ -1,94 \\ 0,77 \\ 0,00 \\ 0,00 \\ 1 \\ 9 \\ (2c_{11} \\ 3 + 2c_3 \\ 3 + 2c_3 \\ 266epe/an$ | $\begin{array}{c} -9.10\\ 3.56\\ 12.76\\ -5.79\\ 1.95\\ 3.38\\ 3.69\\ +2c_{12}\\ 3-2c_{12}\\ 3-2c_{13}\\ model{eq:12}\\ \end{array}$ | -0,0438 0 0,0407 0,0031 0,0000 0,0000 + c_{33} + 4 $(-2c_{12})$, дули упр | 5,66 0 -1,19 -1,46 3,01 3,01 c ₁₃), B ₃₃ - yrocru | $\begin{array}{c} \text{C.015} \\ 0 \\ 0 \\ -0.057 \\ 0.007 \\ -0.035 \\ -0.028 \\ \end{array}$ $B_{22} = \frac{1}{9} \frac{(B_{68})^2}{B_{88}} - B_{1011} $ | $ \begin{array}{c} 1,70\\ 0\\ 0,90\\ 0,79\\ 1,81\\ 1,84\\ -\left(2c_{2}\right)^{2} - \frac{1}{2}\\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\\ $ | $2,65 \\ 0 \\ 1,06 \\ -0,93 \\ 2,78 \\ 2,57 \\ 11 + 2c_1 \\ \frac{1}{2} (c_{11} - \frac{1}{2}) $ | $ \begin{array}{r} 134,5 \\ 0 \\ -97,7 \\ -10,9 \\ 26,0 \\ 26,0 \\ 26,0 \\ \end{array} $ | $2,98 \\ 0 \\ 0,19 \\ -1,04 \\ 2,13 \\ - \\ 33 - 8c_{4} \\ B_{44} =$ | 2,26 0 -0,93 0,55 0,78 - $_{3}),$ $c_{44}.$ | 1,91 1,88 |

 c_{ik} (см. ⁷⁵), а также B_{88} и B_{99} — две предельные оптические частоты колебаний при $\mathbf{q} = 0$. Во всех случаях наблюдается хорошее количественное соответствие теории с экспериментом (аналогичная картина имеет место для Na и Al²⁸), что совершенно не тривиально, так как для разных величин роль электронов совершенно различна. Очень интересно также, что, не меняя псевдопотенциала, а изменяя лишь плотность электронов, можно с достаточной точностью вычислить и свойства металла под давлением. Например, на рис. 26 приводится нулевая изотерма $P = P(\Omega)$ для Mg



Рис. 27. Фурье-компонента исевдопотенциала в Mg.

в широком интервале давлений (экспериментальные точки Дрикамера⁸⁴). Уравнение состояния для Na было приведено выше (см. рис. 5).

На рис. 27 построена фурье-компонента использованного модельного потенциала, а точками обозначены значения псевдопотенциала, полученные из анализа поверхности Ферми магния⁸⁰. Сопоставление показывает, что выбранный псевдопотенциал должен неплохо воспроизводить одновременно и электронный спектр вблизи поверхности Ферми. (Отметим, правда, что вопрос о сходимости в «псевдопотенциальных» зонных расчетах еще не достаточно изучен— см. обсуждение в ⁸⁵.)

ФОНОНЫ В НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

Возвращаясь к табл. III, можно оценить роль отдельных вкладов различные физические величины, в частности, вкладов третьего в порядка по псевдопотенциалу. Видно, что в ряде случаев они весьма значительны, причем возрастают от эпергии к модулям упругости. Прямая других металлах, например β-Sn ^{28, 86}, показывает, оценка их в что они могут решающим образом определять, например, характерные частоты колебаний фононного спектра. Более подробное количественное обсуждение этого вопроса содержится в обзоре ²⁸.

Следует специально отметить в заключение, что для некоторых металлов количественное согласие теории с экспериментом, если использовать ту же простую схему для описания электрон-ионного взаимодействия, может и не быть столь убедительным, как для Na, Mg, Al. Это, однако, не играет принципиальной роли (например, для данного иона взаимодействие с электроном может быть существенно нелокальным). Важно, что развитая к настоящему времени микроскопическая теория, аккуратно учитывающая взаимодействия в металле, несомненно, дает разумное количественное описание всей совокупности свойств металлов в целом.

Институт атомной энергии им. И. В. Курчатова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. В. Харрисон, Псевдопотенциалы в теории металлов, М., «Мир», 1968. 2. V. Heine, D. Weaire, Sol. State Phys. 24, 249 (1970).

- M. L. Cohen, V. Heine, ibid., p. 37.
 D. Pines, P. Nozieres, The Theory of Quantum Liquids, N.Y., Benjamin, 1966.
 M. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, М., има 4050 ИЛ, 1958.
- ИЛ, 1958.
 6. А. Марадудин, Э. Монтролл, Дж. Вейсс, Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении, М., «Мир», 1965.
 7. W. Cochran, Inelastic Scattering of Neutrons, v. 1, Vienna, IAEA, 1965, p. 3.
 8. T. Toya, J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ. 6, 161, 183 (1958).
 9. S. H. Vosco, R. Taylor, G. H. Keech, Canad. J. Phys. 43, 1187 (1965).
 10. L. J. Sham, Phys. Rev. 188, 1431 (1969).
 11. R. M. Pick, M. H. Cohen, R. M. Martin, ibid. B1, 910 (1970).
 12. L. J. Sham, Proc. Roy. Soc. A283, 33 (1965).
 13. J. V. Koppel, A. A. Maradudin, Phys. Lett. A24, 224 (1967).
 14. J. V. Koppel, Ph.D. Thesis (San Diego, 1968) (неопубликовано).
 15. E. F. EpoBMAH, Ю. KaraH, ЖЭТФ, 52, 557 (1967).
 16. Yu. Kagan, E. G. Brovman, Neutron Inelastic Scattering, v. 1, Vienna, IAEA, 1968, p. 3.

- Yu. Kagan, E. G. Brovman, Neutron Inelastic Scattering, v. 1, уленна, IAEA, 1968, р. 3.
 E. Г. Бровман, Ю. Каган, ЖЭТФ 57, 1329 (1969).
 G. V. Chester, Adv. Phys. 10, 357 (1961).
 Л. Ландау, ЖЭТФ 30, 1058 (1956).
 A. Б. Мигдал, ЖЭТФ 34, 1438 (1958).
 C. В. Тябликов, В. В. Толмачев, ibid., стр. 1254.
 S. К. Јозhi, А. К. Rajagopal, Sol. State Phys. 22, 159 (1968).
 А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Даялошинский, Методы квантовой теории поля в статистической физике. М., Физматиз, 1962.

- А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, Методыквантовой теорим поля в статистической физике, М., Физматтиз, 1962.
 Г. М. Элпашберг, ЖЭТФ 38, 966 (1960).
 J. E. Schrieffer, Theory of Superconductivity, N.Y., Benjamin, 1964.
 C. E. Monfort, C. A. Swenson, J. Phys. Chem. Sol. 26, 291 (1965).
 E. G. Brovman, Yu. Kagan, сборник «Lattice Dynamics», Ed. A. A. Maradudin and G. K. Horton, Amsterdam, North-Holland, 1974.
 W. Kohn, J. M. Luttinger, Phys. Rev. 118, 41 (1960).
 E. G. Brovman, Ю. Каган, А. Холас, ЖЭТФ 61, 2429 (1971).
 C. Baym, Ann. Phys. (N.Y.) 14, 1 (1961).
 C. J. Pethick, Phys. Rev. B2, 1789 (1970).
 J. M. Luttinger, J. C. Ward, ibid. 118, 1417 (1960).
 J. Bardeen, D. Pines, ibid. 99, 1140 (1955).

- Bohm, T. Staver, ibid. 84, 836 (1950).
 E. Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас, ЖӘТФ 57, 1635 (1969).
 J. W. Geldart, S. H. Vosco, Canad. J. Phys. 44, 2137 (1966).
 A. D. B. Woods, B. N. Brockhouse, R. H. March, A. T. Stewart, Beomore Phys. 4492 (4062). 35. А. D. B. WOODS, B. N. Brocknouse, К. Н. March, A. T. Stewart, R. Bowers, Phys. Rev. 128, 1112 (1962).
 39. R. A. Cowley, A. D. B. Woods, G. Dolling, ibid. 150, 487 (1966).
 40. Е. Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас, Письма ЖЭТФ 10, 45 (1969).
 41. Е. Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас, ФТТ 12, 1001 (1970).
 42. N. Bernardes, C. A. Swenson, сборник «Solids under Pressure», Ed. Worksward, N. Warksward, 162

- W. Paul, N.Y., Warshauer, 1963.

- W. Paul, N.Y., Warshauer, 1963.
 43. R. I. Beecroft, C. A. Swenson, J. Phys. Chem. Sol. 18, 329 (1961).
 44. E. F. Бровман, Ю. Каган, ЖЭТФ 63, 1937 (1972).
 45. L. Landau, Nucl. Phys. 13, 181 (1959).
 46. A. Б. Мигдан, ЖЭТФ 32, 399 (1957).
 47. J. Lindhard, J. Kgl. Dansk. Mat. Phys. Madd. 28, 8 (1954).
 48. W. Kohn, Phys. Rev. Lett. 2, 393 (1959).
 49. B. N. Brockhouse, K. R. Rao, A. D. B. Woods, ibid. 7, 93 (1961).
 50. B. N. Brockhouse, T. Arase, C. Caglioti, K. R. Rao, A. D. B. Woods, Phys. Rev. 128, 1099 (1962). Phys. Rev. 128, 1099 (1962).
- 51. R. Stedman, L. Almqvist, G. Nilsson, ibid. 162, 545 (1967). 52. А. М. Афанасьев, Ю. Каган, ЖЭТФ 43, 1456 (1962). 53. А. Я. Бланк, Е. А. Канер, ЖЭТФ 23, 673 (1965). 54. J. W. Weymouth, R. Stedman, Phys. Rev. B2, 4743 (1970).

- 54. J. W. Weymouth, R. Stedman, Phys. Rev. B2, 4743 (1970).
 55. E. G. Brovman, Yu. Kagan, A. Holas, сборник¹⁶, стр. 165.
 56. L. Almqvist, R. Stedman, J. Phys. F1, 785 (1971).
 57. A. P. Roy, B. A. Dasannacharya, C. L. Thaper, P. K. Iyengar, Phys. Rev. Lett. 20, 906 (1973).
 58. A. R. Williams, D. Weaire, J. Phys C3, 386 (1970).
 59. P. Lloyd, C. A. Sholl, J. Phys. C1, 1620 (1968).
 60. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A243, 336 (1957).
 61. J. W. Geldart, R. Taylor, Canad. J. Phys. 48, 155 (1970).
 62. J. W. Geldart, R. Taylor, ibid., p. 167.

- 62. J. W. Geldart, R. Taylor, ibid., p. 167. 63. J. W. Geldart, R. Taylor, Sol. State Comm. 9, 7 (1971). 64. K. S. Singwi, M. P. Tosi, R. H. Land, A. Sjolander, Phys. Rev. 176, 589 (1968).
- 65. K. S. Singwi, A. Sjolander, M. P. Tosi, R. H. Land, ibid. B1, 1044 (1970).
- 66. P. Vashista, K. S. Singwi, ibid. B6, 875 (1972).
 67. F. Toigo, T. O. Woodruff, ibid. B2, 3958 (1970).
 68. F. Toigo, T. O. Woodruff, ibid. B4, 4312 (1971).
 69. F. Toigo, T. O. Woodruff, ibid., p. 371.
 70. L. Kleinman, ibid. 160, 585 (1967).
 71. L. Kleinman, ibid. 173, 383 (1968).
 72. D. C. Lagaroth, ibid. 1752 (1969).

- 72. D. C. Langreth, ibid. 181, 753 (1969).

- 73. R. W. Shaw, J. Phys. C3, 1140 (1970). 74. A. O. E. Animalu, Phil. Mag. 11, 379 (1965). 75. Е. Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас, ЖЭТФ 61, 737 (1971). 76. A. D. B. Woods, B. N. Brockhouse, R. H. March, A. T. Stewart,
- R. Bowers, Phys. Rev. 128, 1112 (1962). 77. R. Stedman, G. Nilson, ibid. 145, 492 (1966)
- 78. A. O. E. An imalu, Proc. Roy. Soc. A294, 376 (1966).
- 18. A. O. E. Animalu, Proc. Roy. Soc. A294, 376 (1966).
 79. E. F. Epobman, K. Karah, A. Xonac, ЖЭТФ 62, 1492, (1972).
 80. J. C. Kimball, R. W. Stark, F. M. Mueller, Phys. Rev. 162, 600 (1967).
 81. M. J. G. Lee, Proc. Roy. Soc. A295, 440 (1966).
 82. N. W. Ashcroft, Phil. Mag. 8, 2055 (1963).
 83. A. Pindor, R. Pynn, J. Phys. C2, 1037 (1969).
 84. G. Drickamer, Sol. State Phys. 17, 1 (1965).
 85. J. P. Van Dyke, Phys. Rev. B7, 2358 (1973).
 86. E. G. Brovman, G. Solt, Sol. State Comm. 8, 903 (1970).