

A-21-2
A-21-7

H-76

Jerzy Górecki

PROBLEM WIELOKROTNEGO ROZPRASZANIA W TEORII PROCESÓW
ELEKTRONOWYCH W CIEKŁYCH METALACH

Praca doktorska wykonana
w Samodzielnej Pracowni
Teorii Kinetyki Chemicznej
Instytutu Chemii Fizycznej PAN

Promotor: Doc.dr hab. JAN POPIELAWSKI

W A R S Z A W A

lipiec 1983

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.235/83



70000000008852

PODZIĘKOWANIE

Pragnę serdecznie podziękować Panu Docentowi Doktorowi
Habilitowanemu JANOWI POPIELAWSKIEMU za wprowadzenie
w interesującą dziedzinę wiedzy i troskliwą opiekę
naukową, która umożliwiła mi wykonanie tej pracy.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Górecki', written in a cursive style.

Jerzy Górecki



B 235/83

SPIS TREŚCI

	strona
0. Wstęp	1
1. Elementy teorii rozpraszania i kwantowej teorii wielu ciał	5
2. Ciekły metal	16
2.1 Podstawowe wiadomości o strukturze ciekłego metal	17
2.2 Wybór potencjału oddziaływania elektron-jon dla ciekłych metali w ramach przybliżenia jednoelektronowego	27
2.3 Struktura elektronowa ciekłych metali	33
3. Podstawowe metody typu CPA używane do opisu właściwości elektronowych ciekłych metali	47
4. Historia i aktualny stan badań zjawisk transportu elektronowego w ciekłych metalach	58
Cel i zakres rozprawy	68
5. Dyskusja wyrażen określających oporność właściwą i siłę termoelektryczną dla ciekłych metali	71
6. Postać funkcji wierzchołkowej i wzór określający oporność właściwą dla różnych przybliżeń typu CPA	80
SCOCA	83
EMA	87
SE	90
OCA	94
LW	96

7.	Uproszczenie wyrażenia określającego oporność właściwą ciekłego metalu w ramach przybliżenia prawie swobodnego elektronu	98
8.	Rezultaty obliczeń oporności właściwej i siły termoelektrycznej ciekłych metali uwzględniające efekty wielokrotnego rozpraszania	105
9.	Zastosowanie metody modelowego potencjału do oszacowania wpływu efektów wielokrotnego rozpraszania na obliczoną wartość oporności właściwej	128
10.	Podsumowanie	138
Dodatek A.	Notacja i podstawowe wzory dla obliczeń wykorzystujących współrzędne sferyczne	143
Dodatek B.	Metody obliczania macierzy rozpraszania na pojedynczym potencjale	146
Dodatek C.	Wyznaczanie funkcji korelacyjnych wyższych rzędów w oparciu o znajomość T lub Σ	149
Dodatek D.	Analiza wyrażen występujących we wzorze Kubo-Greenwooda	152
Dodatek E.	Równania określające właściwą energię własną dla przybliżeń typu CPA	158
Dodatek F.	Przekształcenia niektórych wyrażen występujących we wzorach opisujących wpływ efektów wielokrotnego rozpraszania na oporność właściwą ciekłych metali	163
	Spis ważniejszych oznaczeń użytych w rozprawie	168
	Literatura	172

O. WSTĘP

Ostatnie lata przyniosły znaczny rozwój badań nad układami, w których atomy rozmieszczone są w sposób nieregularny / układy nieuporządkowane /. Dużym zainteresowaniem cieszą się obecnie amorficzne półprzewodniki ^{6/}, a w szczególności SiH_x , który to materiał w opinii wielu specjalistów ^{11/} ma szansę zrewolucjonizować elektronikę przyszłości, oraz szkła metaliczne ^{9/}. Ciekawe są również własności układów wykazujących przejście metal-niemetal. Zainteresowanie tymi materiałami to, w zasadzie, zainteresowanie ich własnościami elektronowymi / strukturą elektronową, efektem fotoelektrycznym / oraz zjawiskami transportu elektronowego. Ważnym zadaniem fizyki teoretycznej materii skondensowanej jest wytłumaczenie wyników doświadczeń na gruncie własności pojedynczych atomów i danych o strukturze układu.

Celem tej rozprawy jest przedyskutowanie niektórych metod opisu zjawisk transportu elektronowego w układach nieuporządkowanych o charakterze metalicznym. Aby lepiej "zlokalizować" jej tematykę pragnę przytoczyć następującą klasyfikację "stopnia skomplikowania" zjawisk elektronowych w układach o przewodnictwie metalicznym opartą o idee Ramakrishnana ^{12/}, a następnie, na jej podstawie, pokrótce omówię aktualny stan badań w tej dziedzinie.

Klasyfikacja "nieuporządkowania" strukturalnego:

0. Czysty krystaliczny metal w $T=0^\circ\text{K}$
1. Czysty krystaliczny metal w temperaturach wyższych od zera bezwzględnego
2. Metal z domieszkami
3. Stop substytucyjny

4. Czysty ciekły metal
5. Ciekły stop
6. Metal amorficzny
7. Układy metal-niemetal /np układy metal-tlenek metalu /

Już w latach dwudziestych naszego stulecia poradzono sobie z opisem zjawisk elektronowych zachodzących w idealnych kryształach. Zauważono, że jednoelektronowe funkcje falowe mogą być zapisane w postaci fal Blocha ^{10/}:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad /0.1/$$

gdzie funkcja $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ posiada pełną symetrię sieci. Stany elektronowe w kryształach idealnych charakteryzuje więc wektor falowy \vec{k} . Takie podejście doprowadziło do zrozumienia struktury pasmowej i wyjaśniło wiele zjawisk, ale opis był ściśle związany z symetrią układu. Metody oparte o twierdzenie Blocha /0.1/ zostały następnie przeniesione na układy 1. i 2. / w sensie podanej klasyfikacji / przy założeniu, że odstępstwa od struktury idealnego kryształu mogą być traktowane jako niewielkie zaburzenie. Mimo, że własności elektronowe układów "bardziej" nieuporządkowanych / 3. i dalsze / nie różnią się drastycznie od własności układów krystalicznych / podobne są gęstości stanów elektronowych czy też wartości oporności właściwej /, zachodzi zasadnicza zmiana w opisie stanów elektronowych. Nie mamy już do czynienia z symetrią sieci krystalicznej i stosowanie teorii Blocha niczym nie jest uzasadnione.

Dla stopów substytucyjnych pewnym rozwiązaniem problemu opisu struktury elektronowej była wprowadzona w 1968 roku metoda koherentnego potencjału / CPA - Coherent Potential

Approximation / 13,14/. Dzięki niej nastąpił znaczny postęp w badaniach nad własnościami elektronowymi stopów, szczególnie widoczny w obliczeniach gęstości stanów elektronowych dla stopów dwuskładnikowych. Bezpośrednie próby przeniesienia metody CPA na ciekłe metale 15,16,17/ nie dały jak dotąd w pełni zadowalających rezultatów. Zasadnicze trudności związane są z uwzględnieniem korelacji wieloatomowych w cieczech, które to wielkości / poza korelacją położenia par atomów, czyli radialną funkcją dystrybucyjną $g(r)$ / nie są mierzone eksperymentalnie. W stopach substytucyjnych trudności te można było ominąć, zakładając jednorodność składu.

Z drugiej jednak strony, wielkości charakteryzujące transport elektronowy w ciekłych metalach, jak też w układach znacznie bardziej skomplikowanych 5. i 6., mogą być zaskakująco dobrze wyznaczone przy pomocy wzoru Zimana 18/ i jego zmodyfikowanej postaci 9,19/ / patrz też rozdział 4. /. Sukcesy wzoru Zimana wyglądają tak przekonywująco, że w chwili obecnej stosowanie go do obliczania oporności właściwej w układach 4., 5. i 6. stało się regułą / np. 20,21/ /. Z drugiej strony, wzór ten uwzględnia jedynie pojedyncze rozpraszanie elektronu na jonie i funkcję korelacji par jonów w ciekłym metalu, zaniedbując efekty wielokrotnego rozpraszania, które wydają się być szczególnie istotne w układach o dużej oporności właściwej. Do chwili obecnej ukazało się niewiele prac weryfikujących założenia metody Zimana 22,23,24,25/ , a problem pominięcia efektów wielokrotnego rozpraszania przy obliczeniach oporności właściwej nie został w pełni rozstrzygnięty. Rozprawa ta stanowi próbę przedyskutowania wpływu efektów wielokrotnego rozpraszania na zjawiska transportu elektrycznego w czystych ciekłych metalach.

Od strony formalnej rozprawa składa się z dwóch części. Zadaniem pierwszej z nich / rozdziały od 1 do 4 / jest wprowadzenie w teorię wielokrotnego rozpraszania, która jest "językiem" pracy, jak też dokonanie przeglądu literatury dotyczącej opisu struktury ciekłych metali i zjawisk elektro- nowych w nich zachodzących. Zasadnicze znaczenie ma rozdział 3., w którym omawiamy uogólnienia metod typu CPA dla ciekłych metali. Jest on punktem wyjścia do drugiej części pracy / rozdziały od 5 do 9 /. Przedstawione w niej zostały wyniki prac własnych dotyczących uwzględnienia wpływu efektów wielokrotnego rozpraszania na zjawiska transportu elektrycznego w ciekłych metalach. Rozprawę uzupełniają sześć dodatków poświęconych dokładniejszej analizie matematycznej poruszanych problemów.

Na koniec jedna uwaga. Literatura w języku polskim dotycząca problemów poruszanych w tej rozprawie jest bardzo uboga. W związku z tym autor rozprawy był zmuszony do tłumaczenia niektórych pojęć z języka angielskiego, co uczynił literalnie nie czując się predysponowanym do wymyślania bardziej skomplikowanych terminów.

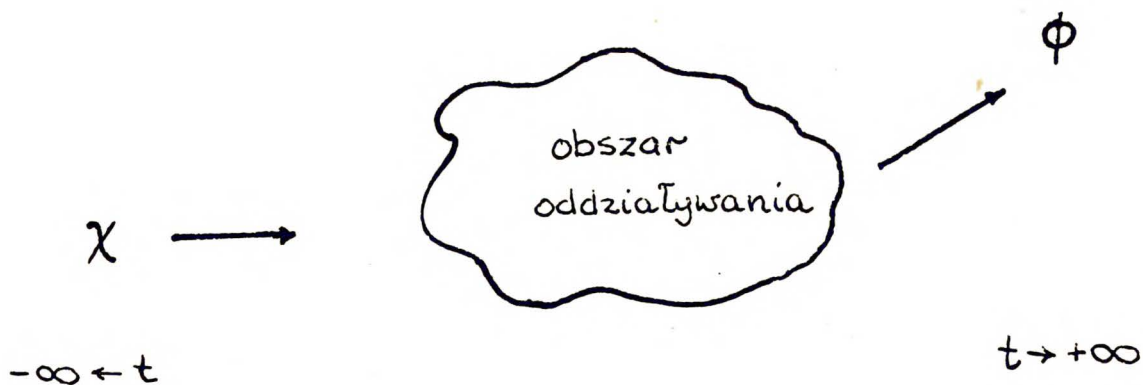
1. ELEMENTY TEORII ROZPRASZANIA I KWANTOWEJ TEORII WIELU CIAŁ.

Celem rozprawy jest obliczenie wielkości charakteryzujących procesy transportu elektrycznego - zjawiska w swym charakterze kolektywne, takie jak przewodnictwo elektryczne, na podstawie danych o własnościach pojedynczego atomu ciekłego metalu i informacji o strukturze rozmieszczenia atomów. Cel taki jest możliwy do zrealizowania dzięki metodom teorii wielokrotnego rozpraszania. Podstawowy operator charakteryzujący stany elektronowe - operator właściwej energii własnej / self energy, termin polski pochodzi z tłumaczenia książki^{29/} może być zdefiniowany za pomocą szeregu, w którym występują macierze rozpraszania na poszczególnych jonach ciekłego metalu. Pod względem formalnym szeregi te przypominają wyrażenia opisujące macierz rozpraszania dla układu wielu ciał. Najważniejszy wzór w teorii przewodnictwa elektrycznego, jakim jest formuła Kubo-Greenwooda^{30/}, od strony matematycznej jest średnią z iloczynu funkcji Greena, liczoną względem wszystkich konfiguracji jonów ciekłego metalu. Zaproponowana w rozprawie metoda obliczenia tej średniej, wykorzystująca równanie Bethe-Salpetera^{24,31/}, bazuje na metodach kwantowej teorii wielu ciał. Można więc uważać teorię wielokrotnego rozpraszania i kwantową teorię wielu ciał za "język", w którym zostaną podane równania wyprowadzone w tej pracy. Zdefiniowanie podstawowych pojęć wspomnianych teorii jest celem tego rozdziału.

Można zauważyć, że przedstawione poniżej podejście do opisu zjawisk elektronowych pociąga za sobą przyjęcie pewnych założeń. Np. w ciekłym metalu elektrony należałoby opisywać

wieloelektronową funkcją falową. Stosując teorię wielokrotnego rozpraszania w formie tu zaprezentowanej, zakładamy, że zamiast dokładnych, wieloelektronowych funkcji falowych, do opisu zjawisk elektronowych wystarcza znajomość jedno-czasteczkowych rozwiązań równania Schrödingera dla pewnego potencjału /najczęściej skonstruowanego w sposób samouzgodniony /. Może wydać się dziwnym ograniczenie się do teorii rozpraszania dla cząstek bezspinowych mimo, że jak powszechnie wiadomo, zarówno elektron jak i jądra atomowe są cząstkami obdarzonymi spinem. Okazuje się jednak ^{32,33/}, że włączenie oddziaływania spin-orbita w małym tylko stopniu wpływa na obliczoną wartość oporności właściwej ciekłych metali.

Teoria rozpraszania jest teorią ruchu cząstki swobodnej w polu potencjału. Podstawową wielkością jest unitarny operator \hat{S} ^{34/}, który opisuje prawdopodobieństwo tego, że na skutek oddziaływania istniejącego w pewnym obszarze przestrzeni, cząstka będąca w dalekiej przeszłości / $t \rightarrow -\infty$ / w stanie χ , w dalekiej przyszłości / $t \rightarrow +\infty$ / znajdzie się w stanie ϕ .



Prawdopodobieństwo przejścia $\chi \rightarrow \phi$, oznaczone $w(\chi \rightarrow \phi)$, jest, w myśl definicji operatora \hat{S} , związane z elementami macierzowymi $\langle \chi | \hat{S} | \phi \rangle$ i wyraża się wzorem:

/1.1/

$$\omega(\chi \rightarrow \phi) = |\langle \chi | \hat{S} | \phi \rangle|^2$$

Ważną własnością operatora \hat{S} jest fakt, że komutuje on z operatorem energii kinetycznej $H_0 = \frac{p^2}{2m}$ ^{34/}.

$$\hat{S} H_0 = H_0 \hat{S} \quad /1.2/$$

Oznacza to, że jeżeli jako bazę w obu zbiorach stanów asymptotycznie swobodnych wybierzemy wektory własne operatora pędu czyli fale płaskie / dwoma najczęściej używanymi w rozprawie normalizacjami będą: $|\bar{p}\rangle = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\bar{p}\bar{r})$

oraz $|\bar{p}\rangle = \Omega^{-1/2} \exp(i\bar{p}\bar{r})$ gdzie Ω jest objętością

układu, a \bar{r} oznacza położenie elektronu /, to nieznikające elementy macierzowe $\langle \bar{p}' | \hat{S} | \bar{p} \rangle$ otrzymamy tylko wtedy,

gdy $\frac{p^2}{2m} = \frac{p'^2}{2m}$.W procesie rozpraszania cząstka nie może więc zmienić swej energii kinetycznej.

Efekty rozpraszania można również opisać wprowadzając "efektywny operator rozpraszania" \tilde{T} , który przedstawia różnicę między operatorem \hat{S} dla danego oddziaływania a wartością tego operatora, gdy oddziaływanie znika / $\hat{S}=I$ /. W języku elementów macierzowych operator \tilde{T} jest zdefiniowany równaniem ^{34/}:

$$\begin{aligned} \hat{S}_{\bar{p}'\bar{p}} &= \langle \bar{p}' | \hat{S} | \bar{p} \rangle = \\ &= \delta^3(\bar{p} - \bar{p}') - 2\pi i \delta(E_{\bar{p}} - E_{\bar{p}'}) \tilde{T}_{\bar{p}'\bar{p}} \quad (1.3) \end{aligned}$$

gdzie $E_{\bar{p}} = \langle \bar{p} | H_0 | \bar{p} \rangle = \frac{p^2}{2m}$. Z równania /1.2/ wynika,

że operator \tilde{T} może być określony tylko dla stanów $|\bar{p}'\rangle$ i $|\bar{p}\rangle$ mających tę samą energię kinetyczną. Od tego momentu potencjał i macierz rozpraszania pojedynczego centrum rozpraszającego będą oznaczał v , t i t rezerwując litery duże: V , T i \tilde{T} dla sytuacji, gdy istnieje wiele centrów.

Ważnym przypadkiem szczególnym, wartym dokładniejszego omówienia, jest rozpraszanie na pojedynczym, sferycznie symetrycznym potencjale $v(r)$. Załóżmy, że centrum rozpraszające znajduje się w początku układu współrzędnych. Ze względu na symetrię problemu fala rozproszona $\psi_{out}(\vec{r})$ może być przedstawiona jako superpozycja płaskiej fali padającej i rozchodzącej się fali kulistej:

$$\psi_{out}(\vec{r}) = \left[e^{i\vec{k}\vec{r}} + \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr} \right] \cdot (2\pi)^{-3/2} \quad /1.4/$$

gdzie θ jest kątem między kierunkiem fali padającej, a wersorem \hat{r} . Funkcja $f(\theta)$ występująca w powyższym wzorze /1.4/ jest nazywana amplitudą rozpraszania. Dokładniejszych informacji o charakterze rozpraszania dostarczają rozwiązania równania Schrödingera z potencjałem $v(r)$ dla energii $E = k^2/2m$. Będziemy poszukiwać rozwiązań $\psi_1(\vec{r})$, w których współrzędne sferyczne r i θ są rozseparowane:

$$\psi_1(\vec{r}) = i^l \cdot (2l+1) \cdot P_l(\cos\theta) \cdot \psi_{1,k}(r) \quad /1.5/$$

gdzie P_l jest wielomianem Legendre'a / patrz dodatek A /. Część radialna $\psi_{1,k}(r)$ funkcji falowej spełnia równanie:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + k^2 - 2mv(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \psi_{1,k}(r) = 0 \quad /1.6/$$

Można pokazać ^{35/}, że $\psi_{1,k}(r)$ zachowuje się asymptotycznie

($r \rightarrow \infty$) jak $\frac{1}{kr} \sin \left[kr - \frac{1\pi}{2} + \eta_1(E) \right]$, gdzie $\eta_1(E) = 0$, gdy $v(r) = 0$. Wielkości $\eta_1(E)$ nazywane są przesunięciami fazowymi / metody ich obliczania przedyskutowano w dodatku B /. W pełni charakteryzują one rozpraszanie stanów o energii E . Można udowodnić, że w bazie złożonej z rozwiązań równania Schrödingera z potencjałem $v(r)$ operator S jest diagonalny, a jego elementy macierzowe dla stanów o momencie pędu l są równe $S_l(E) = e^{2i\eta_1(E)}$. Amplitudę rozpraszania możemy wyrazić za pomocą $\eta_1(E)$ następującym wzorem ^{35/}:

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \cdot \left[\exp(2i\eta_1(E)) - 1 \right] \cdot P_l(\cos\theta) =$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\exp(i\eta_1(E)) \cdot \sin \eta_1(E)}{\sqrt{2mE}} (2l+1) P_l(\cos\theta) \quad /1.7/$$

Również całkowity przekrój czynny $\sigma_c(E)$ na rozpraszanie cząstek o energii E można wyrazić za pomocą $\eta_1(E)$ ^{35/}:

$$\sigma_c(E) = \frac{4\pi}{2mE} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \cdot \sin^2 \eta_1(E) \quad /1.8/$$

Podstawiając wyrażenie /1.7/ do /1.4/ i porównując ze wzorem /1.3/ otrzymujemy:

$$\tilde{t}_{\hat{p}', \hat{p}} = \sum_{l=0}^{\infty} - \frac{\exp(i\eta_1(E)) \cdot \sin \eta_1(E)}{(2\pi)^2 m p} (2l+1) P_l(\cos\theta) =$$

$$= \sum_L - \frac{\exp(i\eta_1(E)) \sin \eta_1(E)}{\pi m p} Y_L(\hat{p}') Y_L^*(\hat{p}) \quad /1.9/$$

gdzie \hat{p} oznacza wektor o kierunku \vec{p} , a Y_L jest harmoniką sferyczną odpowiadającą momentowi pędu $L = (l, m_l)$ ^{36/} / l, m_l oznaczają główną i magnetyczną liczby kwantowe /. Definicje

i podstawowe własności funkcji używanych przy opisie rozpraszania na potencjałach sferycznie symetrycznych podano w dodatku A. Stosowanie funkcji sferycznych i rozkładu względem l / porównaj wzory 1.7, 1.8, 1.9 / ma dużo zalet, gdyż $\eta_l(E)$ znikają szybko wraz ze wzrostem l i sumowanie wystarczy ograniczyć do paru pierwszych członów. Jest to kwantowym odpowiednikiem tego, że dla klasycznej cząstki o momencie pędu l i energii E odległość minimalnego zbliżenia do centrum rozpraszającego wzrasta wraz z l / jest tak dla "dobrych" potencjałów - patrz dodatek B /.

Dla przypadku wielu ciał efektywna metoda opisu rozpraszania oparta jest o teorię funkcji Greena. Definicja operatorów Greena dla równania Schrödingera z hamiltonianem H_0 , oraz dla przypadku, w którym uwzględniamy oddziaływanie wygląda następująco:

$$G_0(z) = (z - H_0)^{-1} \quad /1.10/$$

$$G(z) = (z - H)^{-1} \quad /1.11/$$

gdzie $H = H_0 + V$ i $z \in \mathbb{C}$. Operatory $G_0(z)$ i $G(z)$ będziemy nazywać swobodną i zaburzoną funkcjami Greena. Obie funkcje są ze sobą związane zależnością:

$$G(z) = G_0(z) + G_0(z)V G(z) = G_0(z) + G(z)V G_0(z) \quad /1.12/$$

która w literaturze ^{34/} nosi nazwę równania Lippmana-Schwingera dla funkcji Greena. Używając funkcji Greena możliwe jest zdefiniowanie operatora rozpraszania $\mathcal{T}(z)$:

$$\mathcal{T}(z) \stackrel{\text{df}}{=} V + V G(z)V \quad /1.13/$$

W zastosowaniach często wygodniejszy jest inny wzór określający $\mathcal{T}(z)$, który wynika bezpośrednio z /1.12// tzw. równanie

Lippmana-Schwingera dla macierzy rozpraszania /:

$$\mathcal{T}(z) = V + V G_0(z) \mathcal{T}(z) \quad /1.14/$$

Bezpośrednio z /1.13/ i /1.14/ możemy otrzymać ważną formalną zależność wiążącą funkcję Greena $G(z)$ z macierzą rozpraszania $\mathcal{T}(z)$:

$$G_0(z) \mathcal{T}(z) = G(z) V \quad /1.15/$$

Operator $\mathcal{T}(z)$ / macierz-t / jest związany z mającym jasny sens fizyczny "efektywnym operatorem rozpraszania" $\tilde{\mathcal{T}}$ następującą relacją ^{34/}:

$$\tilde{\mathcal{T}}_{\bar{p}', \bar{p}} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \langle \bar{p}' | \mathcal{T}(E_p + i\varepsilon) | \bar{p} \rangle \quad \text{dla } E_{\bar{p}'} = E_{\bar{p}} \quad /1.16/$$

Zauważmy, że formalna definicja /1.13/ pozwala określić $\mathcal{T}(z)_{\bar{p}' \bar{p}}$ dla $z \in \mathbb{C}$ oraz stanów $|\bar{p}'\rangle$ i $|\bar{p}\rangle$ o dowolnych energiach podczas, gdy operator $\tilde{\mathcal{T}}_{\bar{p}', \bar{p}}$ ma sens jedynie na powłoce stałej energii / on-shell; $z = p'^2/2m = p^2/2m$ /.

Można zadać sobie pytanie: co daje formalne rozszerzenie definicji operatora rozpraszania? Pojawiają się nawet głosy, że jedynym sensownym operatorem jest \hat{S} i tylko ten operator powinien występować w teoriach fizycznych. Z drugiej strony w wyrażeniach teorii wielokrotnego rozpraszania / patrz np. dodatek E /, w wyniku formalnych przekształceń matematycznych, pojawiają się elementy macierzowe jednocentrowych macierzy rozpraszania dla stanów o różnych energiach i operowanie takimi wielkościami jest konieczne. W obliczeniach numerycznych elementy $t(E)_{\bar{k} \bar{p}}$ nie znikają nawet dla dużych różnic energii stanów $|\bar{k}\rangle$ i $|\bar{p}\rangle$ / porównaj rozdział 9 /. Zauważmy jednak, że wielkości te nie mają bezpośredniego sensu fizycznego i trudno jest znaleźć na nie jakiegokolwiek ograniczenia.

Dla potencjałów sferycznie symetrycznych macierz $t(z)_{\vec{p}\vec{k}}$ ma rozkład na harmoniki sferyczne analogiczny do /1.9/:

$$t(z)_{\vec{p}\vec{k}} = \sum_L t_1(p, k, z) Y_L(\hat{p}) Y_L^*(\hat{k}) \quad /1.17/$$

W granicznym przypadku powłoki stałej energii otrzymujemy wzór /1.9/ i wtedy:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} t_1(p, k, E+i\epsilon) = - \frac{e^{i\eta_l(E)} \sin \eta_l(E)}{\pi m p} \quad /1.18/$$

Dalsza dyskusja problemów związanych z użyciem poza-diagonalnych elementów macierzowych t będzie kontynuowana w rozdziale 9.

W pewnych sytuacjach potencjał rozpraszający V daje się przedstawić jako superpozycja wkładów pochodzących od różnych centrów:

$$V(x) = \sum_i v_i(x) \quad /1.19/$$

Metody rozwiązywania równania Lippmana-Schwingera /1.14/ dla takiego przypadku noszą nazwę teorii wielokrotnego rozpraszania ^{37/}. Macierz \mathcal{T} może być wtedy przedstawiona za pomocą t_i :

$$\mathcal{T}(z) = \sum_n t_n(z) + \sum_n t_n(z) G_0(z) \sum_{m \neq n} t_m(z) + \sum_n t_n(z) G_0(z) \sum_{m \neq n} t_m(z) G_0(z) * \\ * \sum_{l \neq m} t_l(z) + \dots \quad /1.20/$$

$$\text{gdzie: } t_n(z) = v_n + v_n G_0(z) t_n(z) \quad /1.21/$$

Wzór /1.20/ jest podstawowym równaniem opisującym wielokrotne rozpraszanie, gdy została ustalona pewna konfiguracja centrów rozpraszających. Trudności pojawiające się przy sumowaniu

szeregu /1.20/ są często związane z nakrywaniem się poszczególnych potencjałów v_i , co doprowadza do pozadiagonalnych elementów macierzowych $t_i(z)$. Użycie potencjałów miseczkowych / muffin-tin potentials; $\bigvee_{R_{MT} > 0} (r > R_{MT} \Rightarrow v(r) = 0)$ /, tak dobranych, aby nie zachodziło ich wzajemne nakrywanie się, pozwala sprowadzić /1.20/ do znacznie prostszego równania, w którym występują elementy diagonalne $t_i(z)$.

Opis zjawisk elektronowych w ciekłych metalach / a ogólniej w układach nieuporządkowanych / upraszcza się, gdy wprowadzimy wielkości uśrednione po wszystkich konfiguracjach atomów. Operowanie takimi wielkościami jest uzasadnione, gdyż wszelkie wielkości mierzone są średnimi względem różnych konfiguracji atomów ciekłego metalu. Uśrednienie to będziemy oznaczać klamrami $\langle \rangle$. Po formalnym uśrednieniu wzoru /1.20/ otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
 T(z) \stackrel{\text{def}}{=} \langle T(z) \rangle &= \sum_n \langle t_n(z) \rangle + \sum_n \sum_{m \neq n} \langle t_n(z) G_0(z) t_m(z) \rangle + \\
 &+ \sum_n \sum_{m \neq n} \sum_{l \neq m} \langle t_n(z) G_0(z) t_m(z) G_0(z) t_l(z) \rangle \\
 &+ \dots
 \end{aligned}
 \tag{1.22}$$

Policzenie średniej macierzy rozpraszania $T(z)$ wymaga znajomości prawdopodobieństw znalezienia układów n -atomów w określonych konfiguracjach, czyli funkcji korelacyjnych n -tego rzędu. W praktyce, dla ciekłych metali potrafimy mierzyć jedynie korelacje par atomów, a pozostałe wyrazy rozwinięcia /1.22/ możemy uwzględniać jedynie w sposób przybliżony / porównaj rozdział 2 /. Uproszczenia opierają się na metodzie CPA ^{14/}. Konkretne przybliżenia zostaną omówione w rozdziale 3, a tu wprowadziliśmy tylko podstawowe pojęcia.

Podstawową wielkością w przybliżeniach typu CPA jest

operator właściwej energii własnej $\Sigma(z)$, opisujący uśrednio-
ne oddziaływanie elektronu z jonami. Operator $\Sigma(z)$
wprowadzamy tak, aby:

$$G(z) \Sigma(z) = \langle G(z) \rangle \Sigma(z) = \langle G(z) V \rangle \quad /1.23/$$

Z jednorodności ciekłego metalu wynika, że operator $\Sigma(z)$,
podobnie jak wszystkie operatory uśrednione po konfiguracjach
atomów są diagonalne w przestrzeni pędów. Można też zdefinio-
wać $\Sigma(z)$ wykorzystując rozwinięcie $G(z)$ w szereg względem
potęg potencjału. W reprezentacji diagramowej $\Sigma(z)$ odpowiada
sumie wszystkich diagramów nieredukowalnych ^{8,38/}. Metody
diagramowe, jako wykorzystujące szeregi perturbacyjne, których
zbieżność nie jest dowodzona, wydają się mniej ogólne niż
definicja podana powyżej /1.23/. Różne przybliżenia typu CPA
dla ciekłego metalu polegają na różnym przedstawieniu $\Sigma(z)$
przy użyciu v_i , co odpowiada różnym założeniom odnośnie
funkcji korelacyjnych wyższych rzędów.

Bezpośrednio ze wzoru /1.23/ wynikają dwa ważne związki:

$$G_0(z) \cdot T(z) = G(z) \Sigma(z) = \Sigma(z) G(z) \quad /1.24/$$

oraz:

$$G(z) = G_0(z) + G(z) \Sigma(z) G_0(z) = G_0(z) + G_0(z) \Sigma(z) G(z) \quad /1.25/$$

Równanie /1.25/ nazywane jest równaniem Dysona. Podstawiając
je do wzoru /1.24/ otrzymujemy:

$$T(z) = \Sigma(z) + \Sigma(z) G(z) \Sigma(z) \quad /1.26/$$

Sens fizyczny właściwej energii własnej łatwo uchwycić badając
rozkład gęstości stanów elektronowych o danej energii w
przestrzeni pędów, czyli funkcję spektralną / porównaj rozdział
2 /. Na podstawie własności funkcji spektralnej można oczeki-
wać, że $\text{Im } \Sigma$ jest związana ze średnim czasem zaniku stanu

elektronowego, opisywanego falą płaską, na skutek oddziaływania z jonami ciekłego metalu. Niech $|\bar{k}, 0\rangle$ oznacza falę płaską o wektorze falowym \bar{k} dla czasu $t=0$ i niech $|\bar{k}, t_1\rangle = e^{iHt_1} |\bar{k}, 0\rangle$. Wówczas ^{14/}:

$$\langle | \langle \bar{k}, t_1 | \bar{k}, 0 \rangle |^2 \rangle \sim \exp(2t_1 \text{Im} \Sigma(E^+)) \quad /1.27/$$

gdzie $E^\pm = E \pm i\epsilon$, $\epsilon \rightarrow 0^+$. Na podstawie rezultatu /1.27/ można się spodziewać, że dla metali o długiej drodze swobodnej wartości $|\text{Im}\Sigma|$ powinny być małe.

W teorii transportu elektronowego w układach nieuporządkowanych istotną rolę odgrywają średnie z iloczynu dwóch funkcji Greena $\langle G(z_1) G(z_2) \rangle$. Wielkości tego typu można wyrazić przez średnie funkcje Greena, a przepięs podaje równanie Bethe-Salpetera ^{24, 31/}:

$$\begin{aligned} \langle \langle \bar{k} | G(z_1) A G(z_2) | \bar{k} \rangle \rangle &= G(z_1)_{\bar{k}\bar{k}} G(z_2)_{\bar{k}\bar{k}} \{ A_{\bar{k}\bar{k}} + \\ &+ \int \frac{d^3\bar{k}'}{(2\pi)^3} W(z_1, z_2, \bar{k}, \bar{k}') \langle \langle \bar{k}' | G(z_1) A G(z_2) | \bar{k} \rangle \rangle \} \quad /1.28/ \end{aligned}$$

W powyższym równaniu A jest dowolnym operatorem niezależnym od konfiguracji jonów, a $W(z_1, z_2, \bar{k}, \bar{k}')$ oznacza funkcję wierzchołkową / vertex function /. Po formalnych przekształceniach można z /1.28/ otrzymać równanie Warda / twierdzenie optyczne dla układów nieuporządkowanych /, które wiąże funkcję wierzchołkową z właściwą energią własną ^{24/}:

$$\begin{aligned} \Sigma(z_1)_{\bar{k}\bar{k}} - \Sigma(z_2)_{\bar{k}\bar{k}} &= \int \frac{d^3\bar{k}'}{(2\pi)^3} W(z_1, z_2, \bar{k}, \bar{k}') (G(z_1)_{\bar{k}\bar{k}'} - \\ &- G(z_2)_{\bar{k}\bar{k}'}) \quad /1.29/ \end{aligned}$$

W sytuacji, gdy znamy $\Sigma(z)$, znalezienie jądra całkowego /1.29/ jest często wygodną metodą otrzymania wyrażenia określającego $W(z_1, z_2, \bar{k}, \bar{k}')$ ^{39, 40/}.

2. CIEKŁY METAL.

Ciekły metal można sobie wyobrazić jako układ jonów poruszających się w "płylinie" uwspólnionych elektronów walencyjnych. Taki model opisany w języku formuł mechaniki kwantowej byłby jednak zbyt skomplikowany, aby uzyskać jakiegokolwiek istotne informacje i, z tego powodu, konieczne są daleko idące uproszczenia. Obserwacja pokazuje, że wielkości charakteryzujące ciekły metal /np. przewodnictwo elektryczne/ nie zależą od chwilowego rozkładu przestrzennego jonów. Wynika stąd pierwsze uproszczenie polegające na przyjęciu "zamrożonej" struktury ciekłego metalu, uwzględniającej korelacje między położeniami jonów w sposób uśredniony. Drugą trudnością zawartą w wyżej wspomnianym modelu jest jego wieloelektronowość. Wydaje się, że konstruktywnym założeniem jest przyjęcie, że prawdziwa, wieloelektronowa funkcja falowa układu elektronów przewodnictwa może być przedstawiona jako kombinacja liniowa stanów jednoelektronowych i że ruchy poszczególnych elektronów walencyjnych odbywają się niezależnie. Przybliżenie to nosi nazwę przybliżenia jednoelektronowego i jest szeroko stosowane w kwantowej teorii ciała stałego ^{10/}.

Ostatnio były podejmowane próby uwzględniania oddziaływania elektron-elektron w obliczeniach oporności właściwej ciekłych metali ^{41,42/}, ale włączenie tych efektów tylko w niewielkim stopniu zmieniało wyniki.

Kolejnym ważnym problemem jest opis stanów, jakie zajmują elektrony przewodnictwa. W ciałach krystalicznych mamy strukturę pasmową ^{10/}, w układach nieuporządkowanych wektor falowy \vec{k}

nie jest dobrą liczbą kwantową $43,44/$. Pewnym uproszczeniem opisu stanów elektronowych jest wprowadzenie "efektywnego" pasma przewodnictwa, które ma charakter zbliżony do pasma elektronów swobodnych. Niniejszy rozdział poświęcony jest kolejnemu omówieniu trzech problemów: opisowi struktury ciekłego metalu, wyborowi potencjału oddziaływania elektron-jon w ramach przybliżenia jednoelektronowego, oraz opisowi stanów elektronowych w ciekłym metalu.

2.1 Podstawowe wiadomości o strukturze ciekłego metalu

Jony w ciekłym metalu są wystarczająco ciężkie i mało ruchliwe, żeby do opisu ich ruchu móc używać mechaniki klasycznej. Metody opisu struktury ciekłego metalu nie odbiegają od metod stosowanych dla innych prostych płynów. Załóżmy, że ciekły metal składa się z N jonów. Pełna informacja o jego strukturze zawarta jest w gęstości prawdopodobieństwa $P(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \dots, \bar{R}_N)$ znalezienia konfiguracji jonów zajmujących położenia $\{\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N\}$. $P(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \dots, \bar{R}_N)$ spełnia warunek normalizacyjny:

$$\int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 \dots d\bar{R}_N P(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \dots, \bar{R}_N) = 1 \quad /2.1/$$

Gdy ciekły metal znajduje się w równowadze termodynamicznej wtedy:

$$P(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N) = \frac{\exp\left\{-\frac{1}{k_B T} U(\{\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N\})\right\}}{\int d\bar{R}_1 \dots d\bar{R}_N \exp\left\{-\frac{1}{k_B T} U(\{\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N\})\right\}} \quad /2.2/$$

gdzie k_B jest stałą Boltzmana, T temperaturą, a $U(\{\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N\})$ jest energią konfiguracji jonów $\{\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N\}$. Za pomocą $P(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N)$ możemy obliczać średnie po wszystkich konfiguracjach jonów / w poprzednim rozdziale operację usrednienia oznaczyliśmy $\langle \rangle /$. Niech $F(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_M)$, gdzie $M < N$, będzie



pewną funkcją zależną od położenia jonów. Wówczas:

$$\langle F \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \int d\bar{R}_1 \dots d\bar{R}_N P(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N) F(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N) \quad /2.3/$$

Funkcja $P(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N)$ zawiera w sobie pełną informację o układzie, ale w praktyce ta informacja nigdy nie jest osiągalna. Nasza wiedza o strukturze ciekłych metali ogranicza się do znajomości rozkładu odległości między jonami i ewentualnie pewnych informacji o korelacjach położenia trójek jonów.

Z praktycznego punktu widzenia wygodnie jest wprowadzić funkcje korelacyjne $g^{(l)}$ opisujące gęstość prawdopodobieństwa znalezienia układu l -jonów w określonej konfiguracji. Funkcja korelacyjna l -tego rzędu jest określona wzorem 7,45,46/:

$$g^{(l)}(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_l) = \frac{1}{n_i^l} \left\langle \sum_{i_1=1}^N \sum_{i_2=1}^N \dots \sum_{i_l=1}^N \delta(\bar{R}_{i_1} - \bar{R}_1) \cdot \delta(\bar{R}_{i_2} - \bar{R}_2) \dots \delta(\bar{R}_{i_l} - \bar{R}_l) \right\rangle \quad /2.4/$$

gdzie n_i oznacza średnią gęstość liczbową jonów w ciekłym metalu / tj. $n_i = \frac{N}{\Omega}$ /. Uwzględniając /2.2/ i /2.3/ w /2.4/ otrzymujemy 45/:

$$g^{(l)}(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_l) = \frac{1}{n_i^l} \frac{N!}{(N-l)!} \frac{\int d\bar{R}_{l+1} \dots d\bar{R}_N \exp\left\{-\frac{U(\{\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N\})}{k_B T}\right\}}{\int d\bar{R}_1 \dots d\bar{R}_N \exp\left\{-\frac{U(\{\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N\})}{k_B T}\right\}} \quad /2.5/$$

Energia konfiguracji jonów $\{\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N\}$ — $U(\{\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N\})$ może być przedstawiona jako suma energii wiązania U_B zależnej od objętości ciekłego metalu / opisuje ona oddziaływanie jonów z elektronami walencyjnymi 46/ / i członu opisującego wzajemne oddziaływanie jonów, który można zapisać jako sumę potencjałów oddziaływania jon-jon $u(r)$:

$$U(\{\bar{R}_1, \bar{R}_2, \dots, \bar{R}_N\}) = U_B + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N u(|\bar{R}_i - \bar{R}_j|) \quad /2.6/$$

Przy takim podejściu zakładamy, że zjawiska elektronowe / np. przepływ prądu / nie mają wpływu na przestrzenny rozkład jonów. Łatwo stwierdzić, że energia wiązania U_B , zależna jedynie od objętości, nie ma znaczenia przy obliczaniu funkcji korelacyjnych. Można pokazać ^{46/}, że określone równaniem /2.5/ funkcje $g^{(1)}$ nie są niezależne, a ich wzajemne związki wyglądają następująco / hierarchia równań Yvona-Borna-Greena - YBG / :

$$\frac{\partial}{\partial \bar{R}_1} g^{(1)}(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_1) = - \frac{1}{k_B T} \sum_{j=2}^1 \frac{\partial}{\partial \bar{R}_1} u(|\bar{R}_j - \bar{R}_1|) \cdot g^{(1)}(R_1, \dots, R_1) -$$

/2.7/

$$- \frac{1}{k_B T} n_i \int \frac{\partial}{\partial \bar{R}_1} u(|\bar{R}_{1+1} - \bar{R}_1|) \cdot g^{(1+1)}(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_{1+1}) dR_{1+1}$$

Zauważmy, że do wyznaczenia funkcji korelacyjnych z równania /2.7/ konieczna jest znajomość potencjału oddziaływania jon-jon $u(r)$, którego dokładna postać nie jest znana / o trudnościach związanych ze znalezieniem $u(r)$ dla metali przejściowych patrz ^{47/}. Poza tym, aby wyznaczyć funkcję korelacyjną 1-tego rzędu należy znać funkcję rzędu wyższego o jeden. Bez przyjęcia dodatkowych założeń ^{7/} równania /2.7/ są niestety bezużyteczne.

Ze względu na jednorodność struktury ciekłego metalu, funkcja korelacyjna rzędu drugiego $g^{(2)}(\bar{R}_1, \bar{R}_2)$ zależy tylko od odległości między pierwszym a drugim jonem. Radialną funkcję dystrybucyjną $g(r)$ definiujemy jako gęstość prawdopodobieństwa znalezienia jonu w odległości r od pewnego wybranego:

$$g(r) = g^{(2)}(\bar{R}_1, \bar{R}_2) \quad /2.8/$$

gdzie $r = |\bar{R}_1 - \bar{R}_2|$. Inną, często używaną funkcją opisującą strukturę płynu prostego jest funkcja korelacyjna $h(r)$ / direct correlation function / zdefiniowana następująco ^{7/}:

$$h(r) = g(r) - 1 \quad /2.9/$$

Radialną funkcję dystrybucyjną ciekłego metalu można uzyskać z pomiarów rozpraszania promieni X lub neutronów / opis układów i metod pomiarowych jest zawarty: dla promieni X w monografii Wasedy ^{7/}, a dla neutronów w ^{48/}. W wyniku eksperymentów otrzymujemy czynnik strukturalny $S(\bar{q})$, którego związek z $g(r)$ jest następujący: ^{46/}

$$S(\bar{q}) = 1 + n_i \int [g(r) - 1] \exp(i\bar{q}\bar{r}) d\bar{r} \quad /2.10/$$

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 n_i r} \int dk \{S(|\bar{k}|) - 1\} k \sin kr \quad /2.11/$$

Badania neutronograficzne pozwalają ponadto na uzyskanie dynamicznego czynnika strukturalnego $S(q, \omega)$, pozwalającego na badanie dynamiki ruchu jonów: ^{8/}

$$S(q, \omega) = \frac{1}{2\pi N} \int dt d\bar{R} \exp[i(\bar{q}\bar{R} - \omega t)] \cdot \left\langle \sum_{j,j'} \int d\bar{R}' \delta(\bar{R} - \bar{R}' + \bar{R}_j(0)) \cdot \delta(\bar{R}' - \bar{R}_{j'}(t)) \right\rangle \quad /2.12/$$

W równaniu /2.12/ $\bar{R}_j(t)$ jest operatorem położenia j-tego jonu w chwili t.

Mimo występujących trudności w pomiarze $S(q)$ dla $q \rightarrow 0$ oraz dla dużych q ^{48/}, możliwe jest obliczenie $g(r)$ na podstawie /2.11/ i otrzymane wyniki są tablicowane. Wydaje się, że najcenniejszym zbiorem danych o strukturze ciekłych metali jest monografia Wasedy ^{7/}, z której pochodzą dane $g(r)$ i $S(q)$ używane w tej rozprawie.

Warto w tym miejscu wspomnieć, że czynniki strukturalne wyznaczone przy użyciu neutronów i promieni X różnią się między sobą ^{49/}. Jest tak dlatego, że neutrony rozpraszają się jedynie na jądrach, podczas, gdy promienie X "widzą"

zarówno ładunek ekranowanych jąder, jak też rozkład gęstości elektronów walencyjnych. Jak dotychczas błędy eksperymentalne nie pozwalają na dokładniejsze wyznaczenie korelacji w "płynie" elektronowym poza stwierdzeniem faktu, że takowe istnieją^{49/}.

W początkowym okresie badań własności ciekłych metali dużą rolę odegrało przybliżenie Percusa-Yevicka dla potencjału twardej kuli / HSPYA - Hard-Sphere Percus-Yevick Approximation 7,50,51//. Argumentami przemawiającymi za jego użyciem była symetria pierwszego maksimum funkcji $S(q)$ oraz fakt, że stosunek położenia drugiego do położenia pierwszego maksimum $S(q)$ jest dla ciekłych metali w przybliżeniu równy tej wartości dla HSPYA / 1.86 /. Dużą zaletą numeryczną HSPYA jest analityczne wyrażenie określające czynnik strukturalny:^{8/}

$$S(q) = \{1 - Q(q)\}^{-1} \quad /2.13/$$

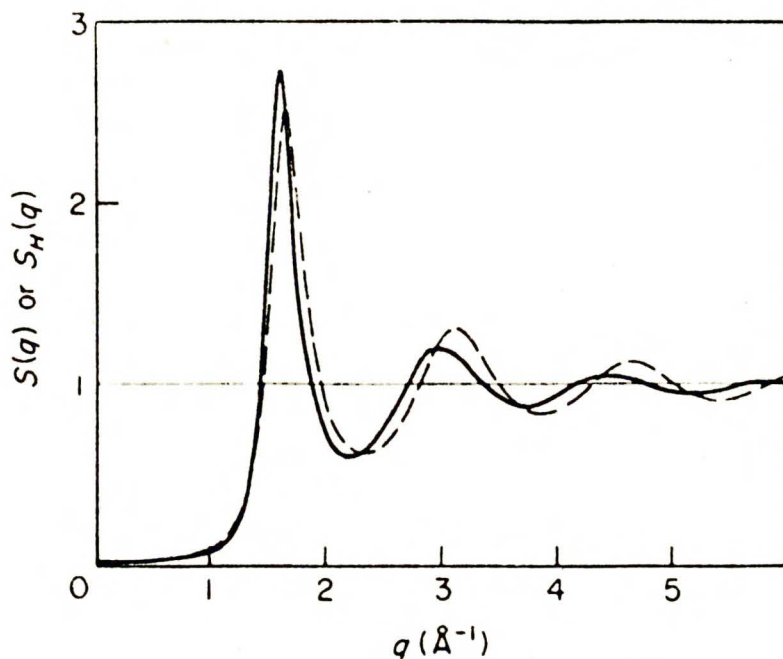
gdzie:

$$Q(q) = -\left\{24 \xi / [(1 - \xi)^4 q^6 d^6]\right\} \left\{ (1 + 2\xi)^2 q^3 d^3 (\sin(qd) - qd \cdot \cos(qd)) - 6 \xi (1 + 5\xi)^2 q^2 d^2 [2qd \sin(qd) - ((qd)^2 - 2) \cdot \cos(qd) - 2] + 5 \cdot \xi (1 + 2\xi)^2 [(4q^3 d^3 - 24qd) \sin(qd) - (q^4 d^4 - 12q^2 d^2 + 24) \cos(qd) + 24] \right\} \quad /2.14/$$

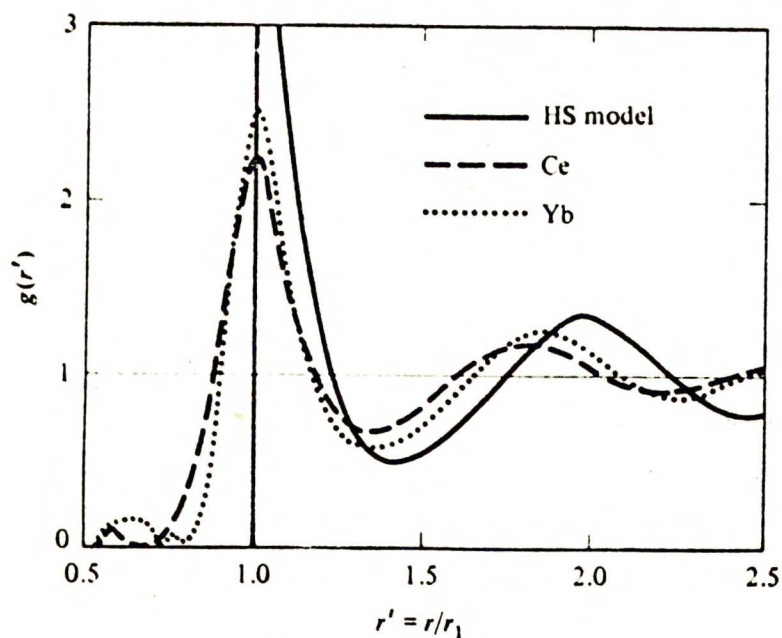
W równaniu /2.14/ d oznacza promień twardej kuli, a ξ jest ułamkiem upakowania / packing fraction, $\xi = 4/3\pi d^3 n_i$ /.

Zgodność eksperymentalnego czynnika strukturalnego z wynikiem HSPYA dla odpowiednio dobranego promienia twardej kuli ogranicza się jednak jedynie do pierwszego maksimum $S(q)$ / patrz rys. 2.1 /. Rozbieżności stają się jeszcze wyraźniejsze, gdy porównamy ze sobą radialne funkcje dystrybucyjne: "eksperymentalną" i związaną z HSPYA / rys. 2.2 /. Widać więc, że we wszystkich przypadkach, gdy potrzebujemy możliwie pełnej informacji o strukturze ciekłego metalu / na poziomie $g^{(2)}(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$ / należy stosować eksperymentalne dane $S(q)$ i $g(r)$, a jedynie

w przypadku obliczeń modelowych można zadowolić się łatwiejszym w zastosowaniu wynikiem /2.13/.



Rys. 2.1 Porównanie eksperymentalnego $S(q)$ / linia ciągła; K, 338 K / z wynikiem HSPYA /linia przerywana/^{52/}



Rys. 2.2 Porównanie radialnej funkcji dystrybucyjnej z HSPYA / linia ciągła/ z danymi eksperymentalnymi ^{7/}

Znajomość radialnej funkcji dystrybucyjnej pozwala uwzględnić w teorii wielokrotnego rozpraszania człony zawierające macierze rozpraszania dwóch jonów. Aby pójść dalej, konieczna jest znajomość funkcji korelacyjnych wyższych rzędów. Jak już wspomniano, dla metali nie jest znany dokładny potencjał oddziaływania jon-jon $u(r)$. Jednak nawet gdybyśmy znali $u(r)$ to rozwiązanie równania /2.5/ dla funkcji wyższych rzędów jest praktycznie niemożliwe. Z kolei równania YBG /2.7/ wymagają znajomości funkcji korelacyjnych wyższego rzędu niż ten, który mamy policzyć. Ze względu na piętrzące się trudności w otrzymaniu dokładnego wyrażenia określającego $g^{(1)}$ $l > 2$, podejmowano próby przedstawienia $g^{(1)}$ w sposób przybliżony za pomocą $g(r)$. Najczęściej stosowane przybliżenia można podzielić ^{38/} na przybliżenia:

- superpozycyjne / superposition approximations /:

$$g^{(1)}(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_l) = \prod_{\substack{i=1 \\ j>i}}^l g(|\bar{R}_i - \bar{R}_j|) \quad /2.15/$$

oraz łańcuchowe / chain approximations /:

$$g^{(1)}(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_l) = \left[\prod_{i=1}^{l-1} g(|\bar{R}_i - \bar{R}_{i+1}|) \right] g(|\bar{R}_1 - \bar{R}_l|) \quad /2.16/$$

Przybliżenia /2.15/ i /2.16/ stosowane są również dla funkcji korelacyjnej i czynnika strukturalnego. Argumenty natury fizycznej przemawiające za przyjęciem wyrażenia /2.15/ lub /2.16/ są bardzo słabe i ograniczają się głównie do stwierdzenia, że w przypadkach: układu całkowicie nieuporządkowanego / $g(r) \equiv 1$ / i idealnej struktury krystalicznej, oba wyrażenia dobrze opisują funkcje korelacyjne wyższych rzędów.

Zauważmy, że ze wzorów /2.4/ i /2.5/ wynika, że $g^{(1)}(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_l)$

powinno być symetryczną funkcją swoich zmiennych, oraz powinno znikać, gdy odległości między jonami są małe. Obu tych własności nie posiada przybliżenie łańcuchowe. Powstaje wobec tego pytanie na ile dobre jest przybliżenie superpozycyjne. Przedyskutujemy ten problem na przykładzie funkcji korelacyjnej trzeciego rzędu. Wtedy $g^{(3)}(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3)$ dana jest wzorem:

$$g_K^{(3)}(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3) = g(|\bar{R}_1 - \bar{R}_2|)g(|\bar{R}_2 - \bar{R}_3|)g(|\bar{R}_3 - \bar{R}_1|) \quad /2.17/$$

/ przybliżenie Kirkwooda ^{69/}/. Badania odchylenia rzeczywistej $g^{(3)}$ od wyrażenia /2.17/ tj. zachowania się funkcji H:

$$H(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3) = g_K^{(3)}(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3) - g^{(3)}(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3) \quad /2.18/$$

stały się możliwe dzięki szybkim komputerom i metodom dynamiki molekularnej - MD ^{46/}. Już w połowie lat sześćdziesiątych ^{54/} pokazano, że dla potencjału twardych kul różnice między $g_K^{(3)}$, a funkcją dystrybucyjną uzyskaną metodami MD dochodzą do 20%. Podobne rozbieżności otrzymuje się dla cząstek, których oddziaływanie opisuje potencjał Lenarda-Jonesa ^{55/}. Dla w miarę realnych potencjałów oddziaływania jon-jon w ciekłym metalu, uzyskanych na podstawie eksperymentalnej radialnej funkcji dystrybucyjnej / dla metali alkalicznych patrz ^{56/}/, otrzymano niezłą zgodność przybliżenia Kirkwooda z rezultatami MD, aczkolwiek w pewnych punktach błędy dochodziły do 50% ^{57/}.

Inną metodą sprawdzenia dokładności wzoru /2.17/ jest porównanie czwartego momentu funkcji korelacji pędów, obliczonego metodami MD, z wyrażeniem analitycznym zawierającym $g^{(3)}$ ^{58/}. Obliczenia przeprowadzone dla ciekłego rubidu ^{59/} wykazały dobrą zgodność obu wyników.

Podstawą do eksperymentalnego badania $g^{(3)}$ ^{60,61/} jest równanie ^{62/}.

$$n_i \int [g^{(3)}(\bar{r}, \bar{s}, \bar{r}-\bar{s}) - g(|\bar{r}|)] d\bar{s} + 2g(|\bar{r}|) \left[1 - k_B T \left(\frac{\partial n}{\partial P} \right)_T \right] -$$

$$- k_B T \left(\frac{\partial n^2 g(|\bar{r}|)}{\partial P} \right)_T = 0 \quad /2.19/$$

które, po policzeniu transformat Fouriera pozwala na bezpośrednie powiązanie $H(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3)$ ze zmianami czynnika strukturalnego pod wpływem ciśnienia ^{61/}:

$$H(Q) = n_i^2 \int e^{i\bar{Q}\bar{r}} H(\bar{r}, \bar{s}, \bar{r}-\bar{s}) d\bar{r} d\bar{s} =$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^2 n_i} \int_0^\infty dQ' [S(Q') - 1]^2 \frac{Q'}{Q} \int_{|\bar{Q}-Q'|}^{|\bar{Q}+Q'|} dx x [S(x) - 1] +$$

$$+ [S(Q) - 1] \cdot [S(0) + S(Q) - 1] - n_i k_B T \left(\frac{\partial S(Q)}{\partial P} \right)_T = 0 \quad /2.20/$$

Wykorzystując dane eksperymentalne / Na ^{63,64/} / otrzymuje się $H(Q)$ różne od zera. Błędy pomiarów są jednak tak duże, że konkretne wartości $H(Q)$ trudno jest uznać za dokładne. W sumie można stwierdzić, że mimo, że $g_K^3(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3)$ nie opisuje dokładnie funkcji korelacyjnej trzeciego rzędu dla ciekłego metalu, to jednak jej odchylenie od realnej $g^{(3)}$ jest wystarczająco małe, aby uznać dobrą stosowalność przybliżenia Kirkwooda.

Wydaje się, że inne proste przybliżenia $g^{(3)}$ wynikające z teorii typu CPA dla ciekłego metalu / patrz rozdziały 3 i 6/ dają gorsze rezultaty niż /2.17/. Tak na przykład użycie przybliżenia Schwartza i Ehrenreicha ^{15/} / porównaj /6.2 //:

$$g_{SE}^{(3)}(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3) = g(|\bar{R}_1 - \bar{R}_2|) \cdot [g(|\bar{R}_1 - \bar{R}_3|) \cdot g(|\bar{R}_2 - \bar{R}_3|) - h(|\bar{R}_1 - \bar{R}_3|) h(|\bar{R}_2 - \bar{R}_3|)] \quad /2.21/$$

do konstrukcji równania stanu cieczy doprowadziło do gorszych rezultatów ^{65/}, niż uzyskane w oparciu o /2.17/. Podejmowano również próby opisanie $g^{(3)}$ wyrażeniem bardziej skomplikowanym niż /2.17/ ^{66,67,68/}, ale, jak się okaże w drugiej części rozprawy, już przybliżenie Kirkwooda w zastosowaniu do wzoru określającego oporność właściwą ciekłego metalu daje wyrażenie bardzo złożone pod względem numerycznym. Z tego powodu użycie tych, bardziej skomplikowanych przybliżeń na $g^{(3)}$, do obliczeń oporności właściwej wydaje się mało realne. Reasumując podane powyżej argumenty możemy stwierdzić, że przybliżenie Kirkwooda jest najlepszą z prostych metod opisu $g^{(3)}$. Obecny stan metod pomiarowych nie pozwala na jednoznaczną ocenę innych prostych wzorów opisujących $g^{(3)}$ wynikających z uogólnień CPA.

Dla ciekłych metali postać funkcji korelacyjnych rzędu wyższego niż trzeci nie jest znana zarówno od strony badań eksperymentalnych, jak i modelowania numerycznego. Co więcej nie jest w pełni jasne, jaki sens fizyczny mają wyrażenia określające te funkcje związane z poszczególnymi metodami typu CPA dla ciekłego metalu. Dlatego też w tej pracy ograniczymy się do uwzględnienia funkcji $g^{(2)}$ i $g^{(3)}$ we wzorach na transport elektryczny, pomijając funkcje korelacyjne rzędów wyższych.

2.2 Wybór potencjału oddziaływania elektron-jon dla ciekłych metali w ramach przybliżenia jednoelektronowego.

Elektron w ciekłym metalu oddziałuje zarówno z jonami, jak i z innymi elektronami pasm walencyjnych. W dalszych rozważaniach będziemy zakładać, że pełny potencjał tego oddziaływania $V(\vec{r})$ może być zapisany jako suma identycznych, sferycznie symetrycznych potencjałów $v(r)$ centrowanych na różnych jonach:

$$V(\vec{r}) = \sum_n v(\vec{r} - \vec{R}_n) = \sum_n v_n(\vec{r}) \quad /2.22/$$

Zauważmy ^{38/}, że nie ma żadnych podstaw, aby zakładać, że oddziaływanie elektronu z innymi elektronami pasm walencyjnych daje się zapisać w postaci /2.22/. Przyjęcie takiej formy $V(r)$ odpowiada założeniu, że oddziaływanie z elektronami walencyjnymi może być traktowane jako zaburzenie potencjału jonów. Oczywiście potencjał $v(r)$ powinien być skonstruowany z części opisującej atom / czy też jon / ciekłego metalu, jak też parametrów pasma walencyjnego. W dalszym ciągu pracy, w celu uproszczenia terminologii, potencjał $v(r)$ będziemy nazywali potencjałem oddziaływania elektron-jon.

Potencjał oddziaływania elektron-jon jest najczęściej / poza metalami alkalicznymi / silnym potencjałem, natomiast jego wpływ na elektrony przewodnictwa jest stosunkowo niewielki / dowodem tego są duże średnie drogi swobodne, które w ciekłych metalach sięgają dziesiątków odległości międzyatomowych ^{70/}. Fakt ten można wytłumaczyć opierając się o metodę OPW / Orthogonalized Plane Waves ^{29/} . Stany elektronów pasma przewodnictwa, jako ortogonalne do funkcji falowych elektronów rdzeni atomowych, są "wypychane" z obszaru, gdzie potencjał jest silny i w efekcie oddziaływanie jest stosunkowo słabe.

W języku teorii rozpraszania oznacza to, że elementy macierzo-
we macierzy t są małe. Wprowadzając przesunięcia fazowe widzi-
my, że duże przesunięcia fazowe dla realnego potencjału
oddziaływania elektron-jon $\eta_1(E)$ mogą być zapisane jako:

$$\eta_1(E) = n_1(E) \cdot \pi + \tilde{\eta}_1(E) \quad , \quad n_1 \in \mathbb{N} \quad /2.23/$$

gdzie $\tilde{\eta}_1(E)$ są małe. Spostrzeżenie to stało się punktem
wyjścia dla teorii pseudopotencjału, jak też wprowadzenia
do fizyki metali potencjałów modelowych. Metoda modelowego
potencjału opiera się na przyjęciu słabego potencjału o
prostym geometrycznym kształcie ^{71,72,73,74/}, który dla pewnej
wartości energii / najczęściej jest to energia Fermiego/ ma
przesunięcia fazowe $\tilde{\eta}_1(E)$. Oczywiście, dla każdej wartości
energii musimy dobrać nowy potencjał modelowy. Z drugiej stro-
ny geometryczny kształt pseudopotencjału jest sprawą czysto
umowną i można skonstruować wiele różnych potencjałów modelo-
wych dających te same wartości przesunięć fazowych. Już z
charakteru metody wynika, że pseudopotencjały i potencjały
modelowe znajdują zastosowanie tam, gdzie występują diagonalne
elementy macierzy rozpraszania, natomiast wszelkie obliczenia,
w których pojawiają się pozadiagonalne elementy macierzowe
muszą być oparte na realnym potencjale oddziaływania
elektron-jon.

Z drugiej strony metody konstrukcji pseudopotencjału wymaga-
ją znacznych modyfikacji dla metali, w których istnieją rezonan-
sowe stany d ^{75/}. Szczególnie duże trudności występują tam,
gdzie poziom rezonansowy leży blisko powierzchni Fermiego ^{8/},
a tak jest dla metali przejściowych. W chwili obecnej zakres

stosowalności pseudopotencjałów i potencjałów modelowych do opisu zjawisk transportowych w ciekłych metalach ogranicza się w zasadzie do metali alkalicznych i niektórych metali prostych ^{76/}. Podejmowanie próby użycia metody pseudopotencjałów do metali szlachetnych z reguły nie przynoszą zadowalających rezultatów ^{77/}.

Obecnie dla opisu oddziaływania elektron-jon w metalach szlachetnych, przejściowych i metalach ziem rzadkich najczęściej używa się potencjału miseczkowego / patrz strona 13/.

W przypadku metali, najpopularniejsza metoda konstrukcji potencjału miseczkowego opiera się na tak zwanym "przepisie Mattheissá" ^{78/}. Metoda ta jest stosowana już od połowy lat sześćdziesiątych do obliczeń struktury pasmowej metali krystalicznych, a do obliczeń własności elektronowych ciekłych metali została po raz pierwszy zastosowana w 1971 roku ^{79/}. Od tego czasu, dzięki możliwości bezpośredniego powiązania potencjału elektron-jon ze strukturą ciekłego metalu ^{80/}, metoda Mattheiss'a stała się podstawową metodą konstrukcji potencjału miseczkowego.

Potencjał w ciekłym metalu jest sumą części kulombowskiej $v_c(\vec{r})$ i części wymiennej $v_{ex}(\vec{r})$

$$\tilde{v}(\vec{r}) = v_c(\vec{r}) + v_{ex}(\vec{r}) \quad /2.24/$$

Zakładamy, że $v_c(\vec{r})$ jest superpozycją potencjałów kulombowskich pojedynczych neutralnych atomów danego metalu $v_{ac}(\vec{r})$. Ze względu na dużą gęstość elektronów walencyjnych ekranujących jony metalu, realny potencjał związany z rdzeniem jonowym jest bliższy potencjału neutralnego atomu niż jonu danego pierwiastka.

Warunek superpozycji doprowadza do następującego równania określającego $v_c(r)$:

$$v_c(r) = v_{ac}(r) + \frac{2 \pi n_i}{r} \int_0^{\infty} dR R g(R) \int_{|R-r|}^{|R+r|} v_{ac}(s) ds \quad /2.25/$$

Struktura ciekłego metalu zawarta jest w radialnej funkcji dystrybucyjnej $g(r)$. Obserwacja pokazuje, że gęstość elektronów w metalach jest zbliżona do gęstości elektronów w neutralnym atomie ^{29/}. Stąd efekty ekranowania są automatycznie uwzględnione przez wybór potencjału kulombowskiego neutralnego atomu $v_{ac}(r)$.

Efekty wymiany uwzględniamy w ramach przybliżenia Hartree-Focka dla gazu elektronów swobodnych / $v_{ex} \sim n_e^{1/3}$, gdzie n_e jest gęstością elektronów ^{10/}. Zakładając, że gęstość elektronów w metalu $n(r)$ jest superpozycją gęstości elektronów neutralnych atomów $n_a(r)$, otrzymujemy następujące równanie analogiczne do /2.25/:

$$n(r) = n_a(r) + \frac{2 \pi n_i}{r} \int_0^{\infty} dR R g(R) \int_{|R-r|}^{|R+r|} n_a(s) ds \quad /2.26/$$

Zarówno $n_a(r)$ jak też $v_{ac}(r)$ są wielkościami tablicowanymi i dostępnymi w literaturze ^{81/}.

Potencjał wymienny $v_{ex}(r)$ jest proporcjonalny do pierwiastka trzeciego stopnia z gęstości elektronów:

$$v_{ex}(r) = - C [n(r)]^{1/3} \quad /2.27/$$

ale nie ma pełnej zgodności co do wyboru stałej proporcjonalności C ^{29/}. Gdy przyjmiemy potencjał wymienny uśredniony po

obsadzonych stanach elektronowych, otrzymamy $C = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$ / przybliżenie Slatera ^{82/} / podczas, gdy ograniczając się do stanów na powierzchni Fermiego, dostajemy: $C = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$ ^{83/}. Ponieważ zaniedbanie oddziaływania między elektronami w metalu jest dużym uproszczeniem, trudno przesądzać, która wartość C jest "lepsza". W literaturze pojawiają się obie wersje potencjału, często doprowadzając do istotnie różnych wyników ^{84,85/}.

Tak skonstruowany potencjał $v(r)$ nie jest jednak potencjałem miseczkowym. Najczęściej modyfikujemy $v(r)$ "ucinając" go w pewnym, zupełnie arbitralnie wybranym punkcie R_{MT} i dla $r > R_{MT}$ zakładamy, że jest on równy

$$v_{MT} = \frac{3}{r_0^3 - R_{MT}^3} \int_{R_{MT}}^{R_0} v(r) r^2 dr \quad /2.28/$$

gdzie R_0 jest promieniem sfery Wignera-Seitz; $R_0 = \left(\frac{3}{4 n \pi}\right)^{\frac{1}{3}}$.

Wybór R_{MT} jest w zasadzie dowolny, ale z punktu widzenia teorii wielokrotnego rozpraszania wygodnym jest, aby potencjały różnych jonów nie nakrywały się. Można przyjąć R_{MT} równe połowie odległości do pierwszego maksimum $g(r)$, albo połowie odległości do punktu, w którym $g(r)$ zaczyna być różne od zera / ten ostatni warunek zastosowano dla potencjału miseczkowego miedzi konstruowanego w pracy /.

Dla jonów wykazujących moment magnetyczny powinno się włączyć do potencjału elektron-jon człon opisujący oddziaływanie spinu elektronowego \bar{s} z momentem magnetycznym jądra \bar{S}

$$V_{mag}(\bar{r}) = \sum_n J(\bar{r} - \bar{R}_n) \cdot \bar{s} \cdot \bar{S}_{\bar{R}_n} \quad /2.29/$$

W powyższym wzorze $J(\bar{r} - \bar{R}_n)$ oznacza funkcję wymiany

/ exchange function ^{32/}/. Okazuje się, że nawet dla metali, gdzie może zachodzić silne oddziaływanie spinów / np. Gd /, wkład magnetyczny do oporności właściwej nie przekracza kilku procent ^{32/}. W obliczeniach prezentowanych w niniejszej pracy człon /2.29/ nie został włączony do potencjału $V(r)$ /2.22/.

Drugim typem potencjału oddziaływania elektron-jon, dla którego przeprowadzono obliczenia, jest ekranowany potencjał coulombowski:

$$v(r) = - \frac{A}{r} \exp(-\lambda r) \quad /2.30/$$

gdzie stałą ekranowania λ przyjęto zgodnie z teorią Thomasa-Fermiego dla elektronów swobodnych ^{86/}:

$$\lambda^2 = 6 \pi n k_F^{-1} \quad /2.31/$$

gdzie k_F jest pędem odpowiadającym energii Fermiego, a n gęstością elektronów. Aczkolwiek liniowa teoria ekranowania jest w przypadku metali bardzo "grubym" przybliżeniem ^{10/}, to jednak ekranowany potencjał coulombowski był niejednokrotnie używany w obliczeniach oporności właściwej ciekłych metali prostych ^{24,87/}. Dużą zaletą potencjału /2.30/ jest to, że można stosunkowo prosto policzyć jego pozadiagonalne elementy macierzowe / porównaj dodatek B i rozdział 9 /, co czyni go użytecznym przy obliczeniach efektów wielokrotnego rozpraszania.

W tej rozprawie ekranowany potencjał coulombowski jest używany wyłącznie w obliczeniach modelowych. Przy rozpatrywaniu konkretnych ciekłych metali oddziaływanie elektron-jon jest opisane potencjałem miseczkowym skonstruowanym w oparciu o przepis Mattheissa /2.24/

2.3 Struktura elektronowa ciekłych metali

Rozwiązanie problemu propagacyjnego charakteru stanów elektronów przewodnictwa i poznanie struktury elektronowej w układach nieuporządkowanych ma kluczowe znaczenie dla zrozumienia zjawisk transportu elektrycznego w ciekłych i amorficznych metalach. Niestety trzeba stwierdzić, że mimo postępu, jaki dokonał się na przestrzeni ostatnich dwudziestu lat / widać to najlepiej w materiałach kolejnych konferencji poświęconych ciekłym metalom ^{1,2,3,4/}, problemy te wydają się być nadal dalekie od ostatecznego rozwiązania. W odróżnieniu od struktur krystalicznych, gdzie stany elektronowe $\psi(\vec{r})$ są opisywane funkcjami Blocha ^{10/}:

$$\psi(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}\vec{r}) \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad /2.32/$$

i mogą być w pełni scharakteryzowane przez numer pasma λ i wektor falowy \vec{k} , w ciekłych metalach, ze względu na brak periodyczności potencjału \vec{k} nie jest dobrą liczbą kwantową. Wprawdzie potrafimy /przynajmniej w teorii/ znaleźć funkcje własne dla dowolnego hamiltonianu / na tym opiera się metoda grup atomów -cluster method, szeroko stosowana do badania stanów elektronowych w metalach amorficznych ^{88/}, ale w przypadku ciekłych metali konieczne byłoby uśrednienie rezultatów otrzymanych dla potencjałów odpowiadających różnym konfiguracjom jonów. Takie podejście do problemu byłoby jednak bardzo skomplikowane. W tej rozprawie będziemy używać znacznie prostszego modelu struktury elektronowej polegającego na zastąpieniu realnej struktury elektronowej ciekłego metalu przez pojedyncze pasmo prawie swobodnych elektronów. Mimo, że takie podejście wydaje się być maksymalnym uprosz-

czeniu problemu, to, z drugiej strony, duża swoboda w wyborze takich parametrów jak energia Fermiego E_F czy też masa efektywna m pozwalają na dużą elastyczność opisu ^{89,107/}. Przedyskutowanie sensowności zastosowania tego modelu dla różnych grup metali jest celem tego paragrafu.

Na wstępie krótko omówimy metody opisu struktury elektronowej w układach nieuporządkowanych. Punktem wyjścia jest ogólnie znany wzór wiążący liczbę stanów elektronowych $N(E)$ o energii E z funkcją Greena układu $G(E)$ / zdefiniowaną wzorem /1.11/ /:

$$N(E) = - \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \text{Im Tr } G(E+i\epsilon) \quad /2.33/$$

Podstawową zaletą wzoru /2.33/ jest to, że w sposób zupełnie formalny można dokonać w nim uśrednienia ze względu na różne konfiguracje jonów ciekłego metalu. Średnia liczba stanów elektronowych $N(E)$ jest wówczas równa:

$$N(E) \stackrel{\text{df}}{=} \langle N(E) \rangle = - \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \text{Im Tr } G(E + i\epsilon) \quad /2.34/$$

gdzie $G(z)$ jest średnią funkcją Greena /1.23/. Obliczając ślad w bazie złożonej z fal płaskich i uwzględniając spin elektronu otrzymujemy:

$$N(E) = - \frac{2}{\pi} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d\bar{k} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \text{Im} \langle \bar{k} | G(E + i\epsilon) | \bar{k} \rangle \quad /2.35/$$

Wyrażenie występujące w /2.35/:

$$\begin{aligned} g(\bar{k}, E) &= - \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \text{Im} \langle \bar{k} | G(E + i\epsilon) | \bar{k} \rangle = \\ &= - \frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \frac{-\epsilon + \text{Im} \Sigma_{\bar{k}\bar{k}}}{(E - H_{0\bar{k}\bar{k}} - \text{Re} \Sigma_{\bar{k}\bar{k}})^2 + (\epsilon - \text{Im} \Sigma_{\bar{k}\bar{k}})^2} \quad /2.36/ \end{aligned}$$

będziemy nazywać funkcją spektralną / spectral function ^{8/}. Funkcja spektralna opisuje gęstość prawdopodobieństwa znale-

zienia elektronu mającego jednocześnie pęd \bar{k} i energię E . W ciekłych metalach, ze względu na symetrię sferyczną, $g(\bar{k}, E)$ zależy wyłącznie od wartości wektora $|\bar{k}| = k$. Funkcję spektralną można również wyrazić bezpośrednio poprzez funkcje falowe elektronów związane z różnymi konfiguracjami jonów^{8/}:

$$g(\bar{k}, E) = \left\langle \sum_j \langle \bar{k} | \psi_j \rangle \cdot \langle \psi_j | \bar{k} \rangle \delta(E - E_j) \right\rangle \quad /2.37/$$

gdzie j numeruje wszystkie stany elektronowe ψ_j ; energia E_j / związane z pewną konfiguracją jonów.

Przyjmując model prawie swobodnego elektronu tj. zakładając, że $\text{Im} \sum_{\bar{k}\bar{k}} \rightarrow 0^-$ i $H_{0\bar{k}\bar{k}} = k^2/2m$, otrzymujemy:

$$g(\bar{k}, E) = \delta\left(E - \frac{k^2}{2m} - \text{Re} \sum(E)_{\bar{k}\bar{k}}\right) \quad /2.38/$$

W przypadku elektronów swobodnych / $\text{Re} \sum_{\bar{k}\bar{k}} = 0$ / :

$$g_0(\bar{k}, E) = \delta\left(E - \frac{k^2}{2}\right) \quad /2.39/$$

Gęstość stanów elektronowych w obu wyżej wymienionych przypadkach określają następujące wyrażenia:

- dla modelu elektronów swobodnych:

$$n_0(E) = \frac{N(E)}{\Omega} = \frac{1}{2\pi^3} \sqrt{2 \cdot E} \quad /2.40/$$

- dla modelu prawie swobodnych elektronów w przybliżeniu lorentzowskim^{90,91/} / $\text{Re} \sum(E)_{\bar{k}\bar{k}} = \Delta$, gdzie Δ jest stałą niezależną od \bar{k} i E / :

$$n(E) = \frac{N(E)}{\Omega} = \frac{1}{2\pi^3} m \sqrt{2 m(E + \Delta)} \quad /2.41/$$

Widać, że w obu przypadkach gęstość stanów jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z energii. Warto też dodać, że przybliżenie lorentzowskie daje zbliżoną gęstość stanów

elektronowych $n(E)$ do tej, którą otrzymalibyśmy uwzględniając zależność $\text{Re}\Sigma(E)_{\bar{k}\bar{k}}$ od \bar{k} i E ^{91/}.

Powyższe uwagi odnośnie $n(E)$ i $\varrho(\bar{k}, E)$ były słuszne w bardzo szczególnym przypadku $\text{Im}\Sigma_{\bar{k}\bar{k}} \rightarrow 0^-$. Gdy $\text{Im}\Sigma_{kk} \neq 0$

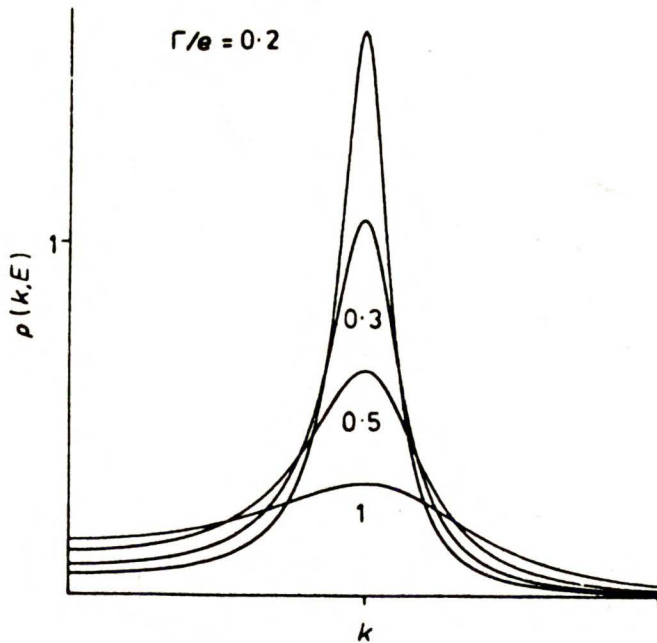
$$\varrho(\bar{k}, E) = \frac{1}{\pi} \frac{-\text{Im}\Sigma(E)_{\bar{k}\bar{k}}}{\left(E - \frac{k^2}{2m} - \text{Re}\Sigma(E)_{\bar{k}\bar{k}}\right)^2 + \left(\text{Im}\Sigma(E)_{\bar{k}\bar{k}}\right)^2} \quad /2.42/$$

Dla układów słabo nieuporządkowanych, tj takich, gdzie $|\text{Im}\Sigma(E)_{\bar{k}\bar{k}}|$ i $|\text{Re}\Sigma(E)_{\bar{k}\bar{k}}|$ słabo zależą od \bar{k} lub są małe w porównaniu z E , $\varrho(\bar{k}, E)$ posiada "ostre" maksimum w zerze równania:

$$E = \frac{k^2}{2m} + \text{Re}\Sigma(E)_{\bar{k}\bar{k}} \quad /2.43/$$

charakteryzujące się szerokością połówkową określoną przez

$-\text{Im}\Sigma(E)_{\bar{k}\bar{k}}$ /rys 2.3/. Dla układów "silnie" nieuporządkowanych przebieg funkcji $\varrho(\bar{k}, E)$ może być zupełnie dowolny ^{92/}.



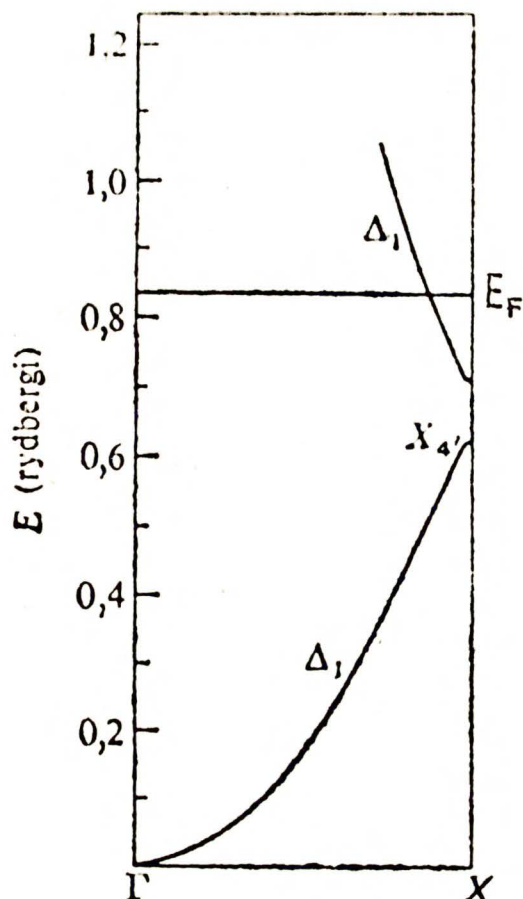
Rys. 2.3 Funkcja spektralna w zależności od stopnia nieuporządkowania struktury / $\Gamma/e = -\text{Im}\Sigma/E$ / ^{93/}.

Zauważmy, że postać funkcji spektralnej podana w /2.38/ i /2.39/ nie jest niczym innym jak relacją dyspersyjną, wiążącą pęd elektronu z jego energią. Z drugiej strony, tam, gdzie $\text{Im} \sum_{\vec{k}\vec{k}}(E)$ ma wartość porównywalną z E , trudno spodziewać się spełnienia jakiegokolwiek relacji dyspersyjnej, nawet w stopniu przybliżonym / rys. 2.3 /.

Pewien obraz struktury elektronowej ciekłych metali można uzyskać odwołując się do wiadomości o strukturze elektronowej metalu krystalicznego, którą potrafimy policzyć z niezłą dokładnością 10° . Nie jest to jednak zbyt pewna metoda, gdyż obliczenia dotyczą idealnej sieci krystalicznej, czyli odpowiadającej niskim temperaturom, a różnice w mierzonych wielkościach elektrycznych / np. oporze właściwym / , między ciekłym metalem, a metalem w niskich temperaturach są znaczne / oczywiście nie wszystko jest spowodowane zmianami w strukturze elektronowej /.

Po tych wiadomościach natury ogólnej przejdę do omówienia konkretnych metali.

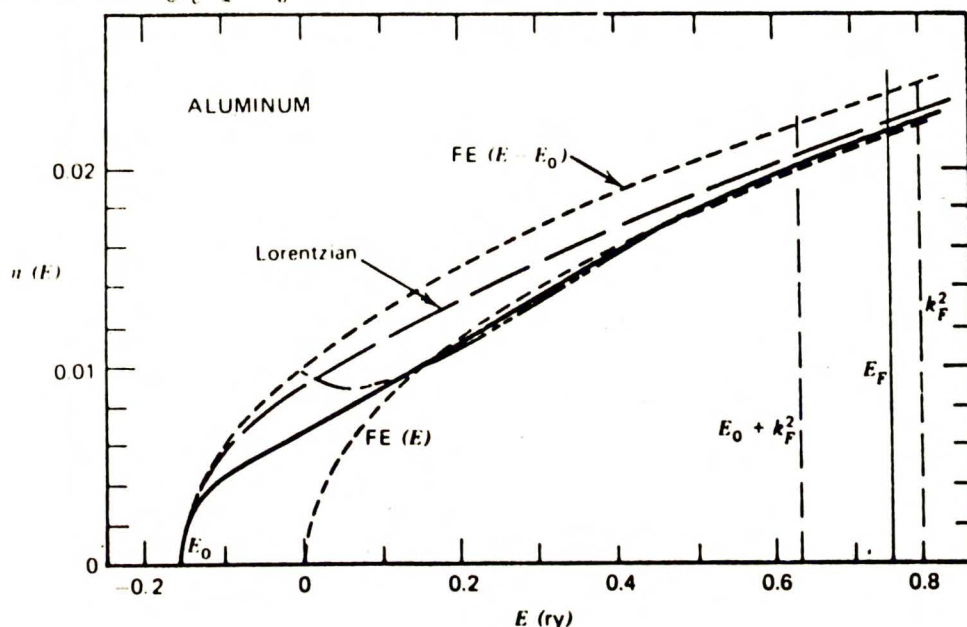
Z najprostszą strukturą elektronową mamy do czynienia w metalach alkalicznych / Li, Na, K, Rb, Cs / , metalach ziem alkalicznych / Ca, Mg, Ba / oraz w niektórych metalach wielowartościowych / Al, Ga, In, Sn, Pb, Sb, Bi /. Metale te będą dalej nazywane metalami prostymi. Struktura pasmowa krystalicznych metali prostych przypomina pasmo elektronów swobodnych / rys. 2.4 /. Do podobnych wyników doprowadzają obliczenia gęstości stanów elektronowych w ciekłych metalach prostych, oparte o przybliżenia właściwej energii własnej, nie uwzględniające członów zawierających funkcji korelacyjnych



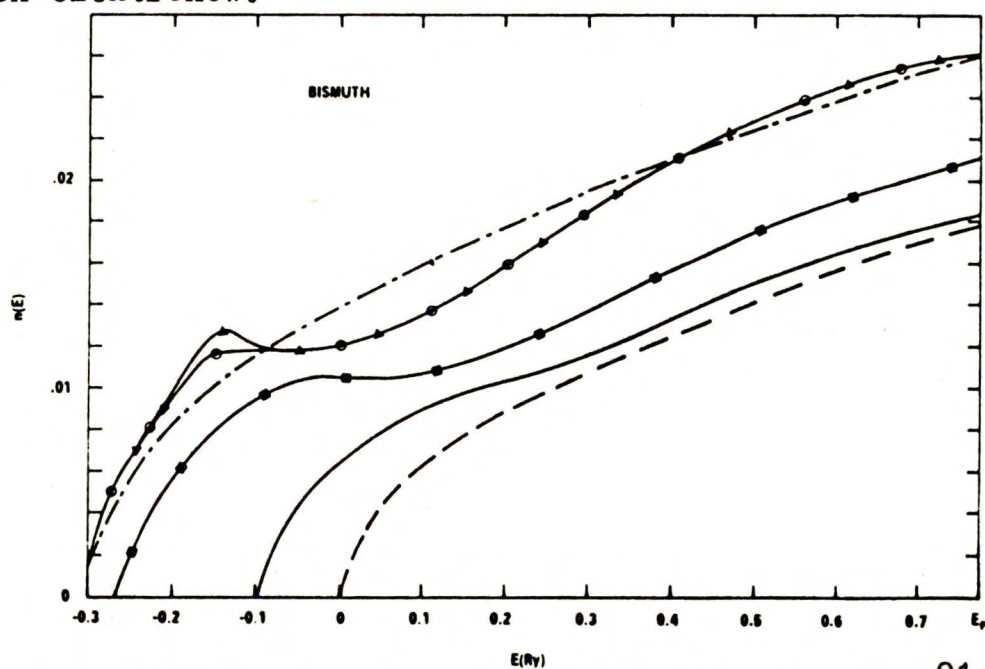
Rys 2.4 Pasmo energetyczne krystalicznego aluminium ^{94/}.

rzędu wyższego niż drugi / dla metali prostych potencjał oddziaływania elektron-jon nie jest tak silny, jak w metalach przejściowych i takie postępowanie jest regułą ^{38/}. Rezultaty otrzymane dla konkretnych metali ilustrują rysunki 2.5 i 2.6 . Można zauważyć, że w przypadku metali prostych jedyne poważniejsze odchylenia od swobodno-elektronowej gęstości stanów pojawiają się w dole pasma. Jak zauważył Ballentine ^{90/}, jest to związane z obszarem, gdzie $E < |\text{Re}\Sigma(E)|$. Ponieważ dla metali prostych $|\text{Re}\Sigma|$ jest rzędu .1 Ryd, odchylenia te nie mają istotnego znaczenia dla stanów o energiach bliskich energii Fermiego, a właśnie te stany wnoszą największy wkład do transportu elektronowego. Wartości energii Fermiego otrzymane dla metali prostych sugerują przyjęcie

modelu prawie swobodnego elektronu, w którym pasmo przewodnic-
 twa tworzą wszystkie elektrony walencyjne. Potwierdzenia
 stosowalności tego modelu dla metali prostych dostarczają
 eksperymenty fotoemisyjne ^{95,96/} oraz doświadczenia z
 anihilacją pozytronów ^{97/}.

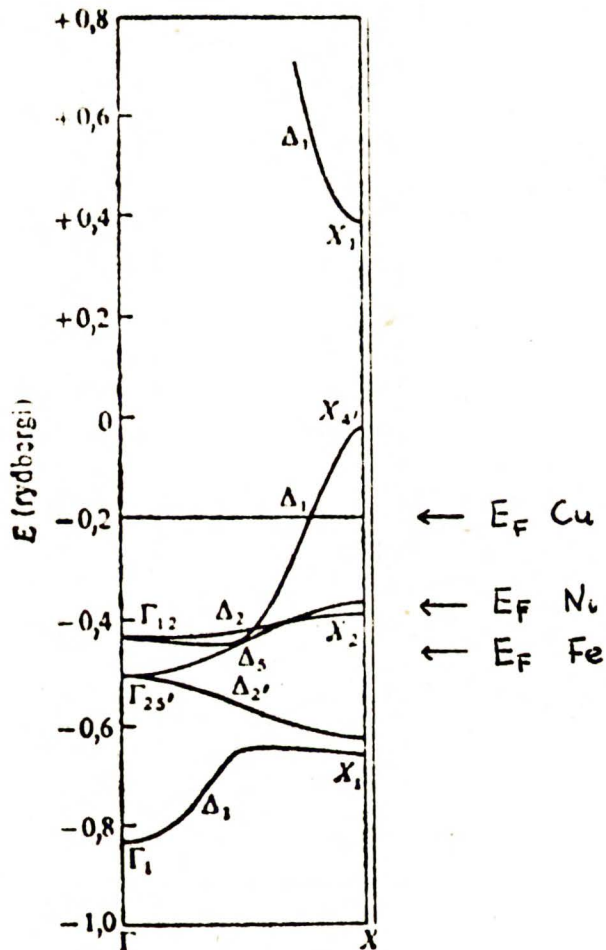


Rys 2.5 Gęstość stanów elektronowych w ciekłym Al ^{90/}. Krzywe
 przerywane otrzymano dla różnych wersji modelu prawie swobod-
 nych elektronów.



Rys 2.6 Gęstość stanów elektronowych w ciekłym Bi ^{91/}.

W przypadku metali przejściowych sytuacja jest znacznie bardziej skomplikowana. Typowa struktura elektronowa krystalicznego metalu przejściowego jest przedstawiona schematycznie na rysunku 2.7 .

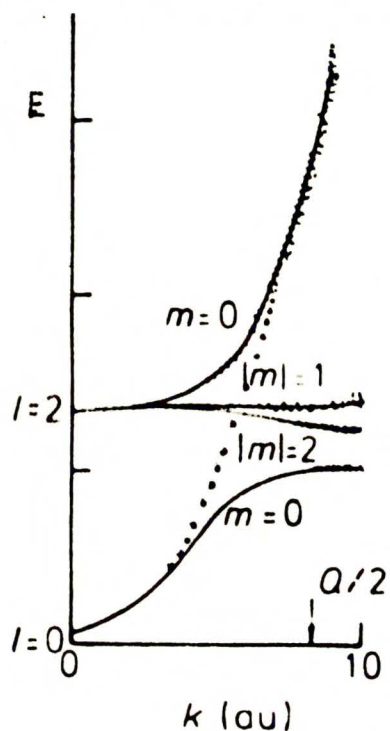


Rys 2.7 Pasma energetyczne krystalicznego metalu przejściowego / Cu ⁹⁸ /. Schematycznie zaznaczono położenie energii Fermiego dla różnych metali.

Jak można zauważyć, dla najniższych energii pasmo ma kształt zbliżony do paraboli elektronów prawie swobodnych. Również dla wyższych energii elektrony należą do jednego pasma lokalnie przypominającego pasmo prawie swobodnych elektronów. Natomiast dla energii pośrednich mamy do czynienia ze złożonym układem pasm elektronowych / określamy je jako pasma d /.

Zauważmy, że w przypadku krystalicznego metalu przejściowego, masa efektywna elektronu w pasmach d jest znacznie większa niż w paśmie s . Dla Cu i Ag pasma d są całkowicie wypełnione i nie wnoszą wkładu do przewodnictwa ^{10/}. Na podstawie tych argumentów można oczekiwać, że dla metali przejściowych główny udział w przewodnictwie mają elektrony z pasm o charakterze zbliżonym do pasma elektronów prawie swobodnych. Nasuwa się jednak pytanie, w jakim stopniu struktura elektronowa ciekłego metalu przejściowego przypomina strukturę metalu krystalicznego przedstawioną na rysunku 2.7. Okazuje się, że podobieństwo jest duże. Stany d elektronów w metalach przejściowych są stosunkowo silnie zlokalizowane wokół rdzeni jonowych i gęstość stanów elektronowych zależy głównie od położenia najbliższych atomów ^{99/}. Ponieważ zmiany liczby najbliższych sąsiadów spowodowane przejściem metalu przejściowego w stan ciekły są niewielkie, można się spodziewać, że gęstość stanów elektronowych nie ulegnie zasadniczym zmianom ^{99/}. Podejmowane są również próby przeprowadzenia dokładnych obliczeń struktury elektronowej ciekłych metali przejściowych, bazujące na zastosowaniu przybliżeń typu CPA / patrz rozdział 3 / do otrzymania funkcji Greena $G(E)$. Rezultaty ostatnio otrzymane ^{100,101/} sugerują, że struktura elektronowa ciekłych metali przejściowych wykazuje daleko idące podobieństwa do struktury metali krystalicznych. Obliczenia przeprowadzone w przybliżeniu MQCA ^{100/} wykazały, że magnetyczna liczba kwantowa elektronu jest dobrą liczbą kwantową dla ciekłych metali. Oznacza to, że tylko pasmo $d/ l=2 /$ odpowiadające $m=0$ może hybrydyzować z pasmem $s /l=0/$ /rys. 2.8/.

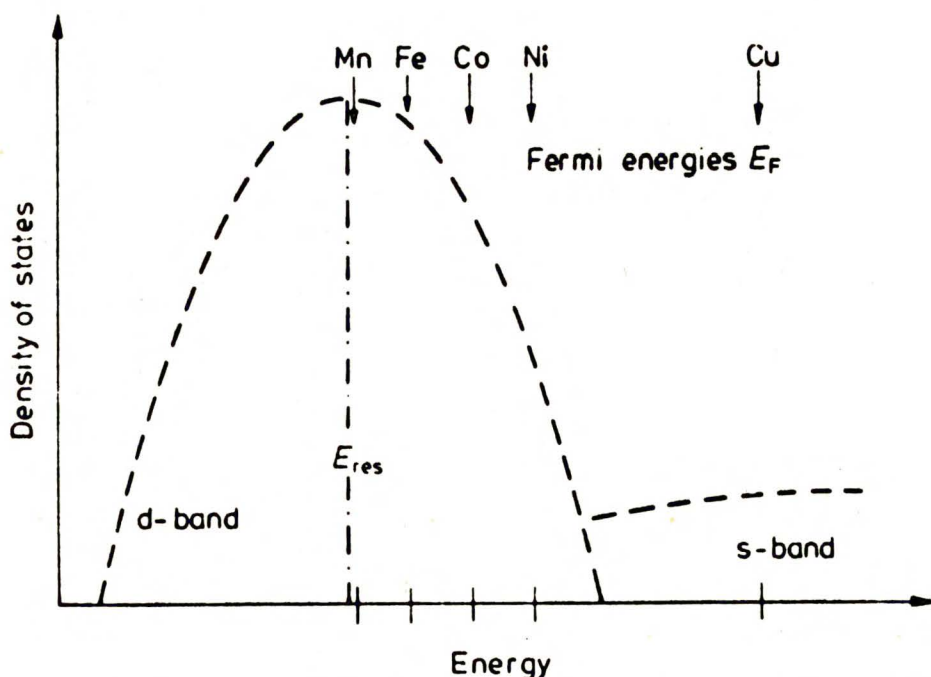
Do podobnych jakościowo rezultatów doprowadziły obliczenia oparte o EMA / porównaj rozdział 3/. Otrzymano również niezłą zgodność gęstości elektronów $n(E)$ z wynikami eksperymentów fotoemisyjnych dla ciekłej miedzi ^{101/}.



Rys.2.8 Struktura elektronowa ciekłej miedzi ^{108/} z zaznaczeniem "rozmycia" pasma. l, m oznaczają orbitalną i magnetyczną liczby kwantowe. Kropkami oznaczono modelowe pasmo prawie swobodnych elektronów.

Opierając się o przytoczone wyżej jakościowe argumenty, możemy się spodziewać, że główny wkład do przewodnictwa ciekłych metali szlachetnych / Cu, Ag / wnoszą hybrydujące ze sobą pasma s / $l=0$ / i d_0 / $l=2, m=0$ /, gdyż pozostałe pasma d znajdują się poniżej energii Fermiego. Mając na uwadze charakter tych pasm, już w latach siedemdziesiątych grupa naukowców z Bristolu zaproponowała uproszczenie opisu struktury elektronowej ciekłych metali przejściowych, polegające na przyjęciu pojedynczego pasma prawie swobodnych elektronów

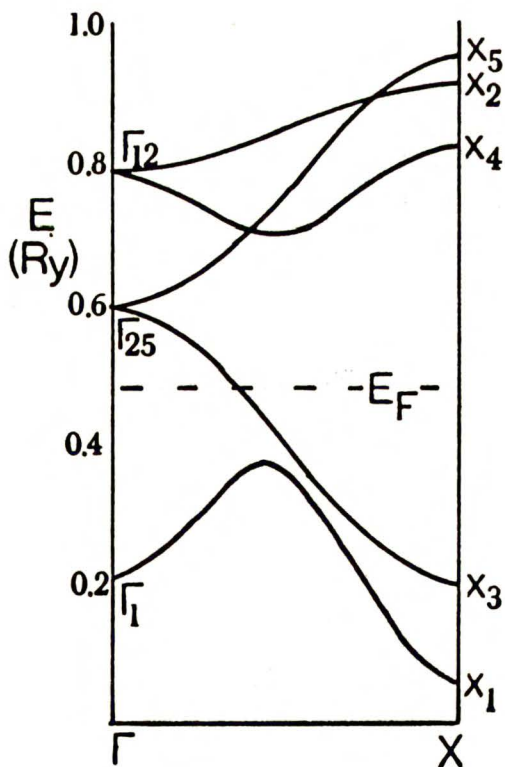
/ rys.2.8 /, które lokalnie przybliżałoby oba te pasma. Zauważmy, że dzięki takiemu uproszczeniu możemy posługiwać się falami płaskimi jako stanami własnymi elektronów i automatycznie otrzymujemy relację dyspersyjną w postaci /2.42/. Dodajmy, że bez znajomości relacji dyspersyjnej i propagacyjnego charakteru stanów elektronowych trudno myśleć o otrzymaniu jakichkolwiek wyników numerycznych dla oporności właściwej. W pierwotnie zaproponowanej metodzie ^{19/}, na pasmo elektronów prawie swobodnych składają się elektrony s i p swobodnego atomu. Takie podejście, w pewnym stopniu, znalazło potwierdzenie w najnowszych badaniach struktury elektronowej ciekłego La, opartych o metodę LCAO ^{43/}. Okazało się, że stany s są bliższe elektronom swobodnym niż stany d, gdyż ich funkcje spektralne są lepiej zlokalizowane.



Rys. 2.9 Schematyczne przedstawienie energii Fermiego i stanów elektronowych w ciekłych metalach przejściowych ^{102/}.

Opisana wyżej metoda, polegająca na zastąpieniu realnej struktury elektronowej modelowym pasmem swobodnych elektronów, stała się podstawą dla pierwszych obliczeń oporności właściwej ciekłych metali grupy żelaza ^{19/}. Jednak dla tych metali / Ni, Co, Fe, Mn /, energia Fermiego leży w obszarze dużej gęstości elektronów typu d / patrz rys. 2.9 /. Postępując w sposób wyżej podany, zaniehbujemy wpływ pasm typu d na przewodnictwo.

Podobne metody były również stosowane do modelowania struktury elektronowej w ciekłych metalach ziem rzadkich ^{103/}. Porównanie modelowego pasma prawie swobodnych elektronów ze strukturą krystalicznego metalu wypada jednak w tym przypadku znacznie mniej przekonująco /rys.2.10/.



Rys. 2.10 Pasma s i d dla fcc lantanu ^{43/}.

Powyżej zostały opisane argumenty przemawiające za użyciem modelu prawie swobodnego elektronu w teorii ciekłego metalu. Drugą, alternatywną drogą do rozwiązania problemów opisu struktury elektronowej i przewodnictwa elektrycznego w ciekłych metalach przejściowych jest metoda ciasnego wiązania / tight-binding method ^{39,104,105,106/}. Obliczenia przeprowadzone w ramach tej metody są oparte o te same wzory, co model prawie swobodnego elektronu tj.: wzór /2.34/ dla gęstości stanów elektronowych, oraz formuła Kubo-Greenwooda /4.5/ dla przewodnictwa, ale obie metody różnią się wyborem bazy w przestrzeni stanów elektronowych. W metodzie ciasnego wiązania bazę stanowią orbitale atomowe związane z poszczególnymi jonami / oznaczmy $|i\rangle$ orbital związany z i -tym jonem /. Dla danej konfiguracji jonów hamiltonian ma postać ^{106/}:

$$H_{TB} = \sum_i |i\rangle \epsilon_0 \langle i| + \sum_{i=j} |i\rangle u_{ij} \langle j| \quad /2.44/$$

gdzie ϵ_0 oznacza energię orbitalu związaną z pojedynczym jonem, a u_{ij} są całkami nakrywania / transfer integrals / dla orbitali centrowanych na jonach i oraz j . Porównując wzór /2.44/ z hamiltonianem dla modelu prawie swobodnych elektronów / strona 10 i /2.22/ / widzimy, że ϵ_0 zajęło miejsce energii kinetycznej, a u_{ij} elementów macierzowych potencjału.

W chwili obecnej trudno przesądzać, która z metod lepiej opisuje metale przejściowe. W odróżnieniu od szeroko stosowanego / patrz rozdział 4/ modelu prawie swobodnego elektronu, metoda ciasnego wiązania nie wyszła w zasadzie poza układy modelowe. Z drugiej strony obliczenia wykorzystujące metodę ciasnego wiązania i któreś z przybliżeń typu CPA / patrz rozdział 3 / najczęściej uwzględniają efekty wielokrotnego rozpraszania ^{105,106/}, podczas gdy próby policzenia tych

efektów w ramach modelu prawie swobodnego elektronu były podejmowane bardzo rzadko /porównaj dyskusję w rozdziale 4 /.

W tej rozprawie policzymy wpływ efektów wielokrotnego rozpraszania na wielkości charakteryzujące transport elektryczny w ciekłych metalach w oparciu o model prawie swobodnego elektronu, co pozwoli przetestować użyteczność tego modelu dla przypadku metali o różnej sile oddziaływania elektron-jon.

3. PODSTAWOWE METODY TYPU CPA UŻYWANE DO OPISU WŁASNOŚCI ELEKTRONOWYCH CIEKŁYCH METALI

W rozdziale tym omówimy genezę i przedstawimy podstawowe równania najpopularniejszych przybliżeń typu CPA, stosowanych w teorii zjawisk elektronowych w ciekłych metalach. Ograniczymy się tu do równań na właściwą energię własną Σ /porównaj 1.23/ oraz na średnią macierz rozpraszania T /1.22/, a dalsza dyskusja postaci wyrażeń na oporność elektryczną, otrzymanych w ramach poszczególnych przybliżeń, przedstawiona będzie w rozdziale 6.

Gdy znamy średnią funkcję Greena G bądź też wielkości bezpośrednio z nią związane: Σ lub T /1.25 i 1.26/, możemy uzyskać wiele ważnych informacji o własnościach elektronowych układu, jak np. gęstość stanów elektronowych /2.34/. Jednak, jak wspomniano w rozdziale 2, na obecnym poziomie wiedzy nie mamy żadnych szans na otrzymanie funkcji korelacyjnych wyższych rzędów dla ciekłych metali i w związku z tym dokładne zsumowanie szeregu /1.22/ nie jest możliwe. Podejmowane próby opisu własności elektronowych ciekłych metali idą w dwóch kierunkach: pierwszy to metoda polegająca na skonstruowaniu modelowego układu atomów, tak dużego, aby uzyskane wyniki mogły być interpretowane jako charakteryzujące własności ciekłego metalu /cluster metod^{43,88}/; drugi to, zastosowany w tej pracy, opis oparty na idei przybliżenia koherentnego potencjału /CPA -Coherent Potential Approximation/. Metody typu CPA pozwalają na przedstawienie właściwej energii własnej Σ i uśrednionej macierzy rozpraszania za pomocą

szeregów, w których występują wielkości znane, jak: potencjał oddziaływania elektron-jon / ew. macierz rozpraszania dla tego potencjału / oraz radialna funkcja dystrybucyjna. Takie podejście pozwala na ominięcie trudności związanych z nieznaną funkcji korelacyjnych wyższych rzędów, gdyż przyjęcie konkretnego przybliżenia typu CPA narzuca związki, za pomocą których te funkcje mogą być wyznaczone przy pomocy $g(r)$. Okazuje się jednak, że nie zawsze prowadzi to do rozsądnych rezultatów / porównaj rozdział 6 /. Badanie funkcji korelacyjnych wyższych rzędów może więc stanowić jedno z kryteriów sprawdzenia sensowności poszczególnych przybliżeń. Trzeba bowiem stwierdzić, że w odróżnieniu od jednoznacznej metody CPA dla stopów substytucyjnych o chaotycznym rozkładzie składników / random substitutional alloys /, dla ciekłych metali można podać wiele różnych przybliżeń opartych o idee CPA i problem skonstruowania nowych schematów obliczeń, lepiej uwzględniających korelacje międzyjonowe pozostaje stale otwarty.

Przejdziemy teraz do omówienia dwóch metod, z których wywodzą się idee przybliżenia typu CPA dla ciekłego metalu: przybliżenia CPA dla układów całkowicie nieuporządkowanych i przybliżenia quasikrystalicznego /QCA - quasicrystalline approximation /.

Przybliżenie CPA powstało w końcu lat sześćdziesiątych, gdy zauważono, że opis własności elektronowych stopów substytucyjnych o chaotycznym rozkładzie składników znacznie się upraszcza, gdy w miejsce realnego potencjału oddziaływania elektron-jon V wprowadzimy pewien sztuczny potencjał \tilde{V} / tzw. potencjał koherentny / tak, aby po uśrednieniu względem wszystkich konfiguracji układu zniknęła macierz rozpraszania związana z $V - \tilde{V}$ 13,14,114/.

Dla stopu substytucyjnego mamy:

$$V = \sum_{\lambda} v_{\lambda} \quad /3.1/$$

gdzie wskaźnik λ numeruje wszystkie węzły sieci krystalicznej, a potencjał v_{λ} jest potencjałem jonu zajmującego położenie λ . Funkcja Greena dla określonej konfiguracji stopu wyraża się wzorem /1.11/. Potencjał koherentny $\tilde{V}(z)$ / może on zależeć jawnie od energii / wprowadzamy wzorem analogicznym do /3.1/:

$$\tilde{V}(z) = \sum_{\lambda} \tilde{v}_{\lambda}(z) \quad /3.2/$$

z tym, że teraz wszystkie potencjały $\tilde{v}_{\lambda}(z)$ są jednakowe, a więc $\tilde{V}(z)$ nie zależy od konfiguracji układu. Można łatwo pokazać ^{14/}, że funkcja Greena $G(z)$ jest związana z funkcją Greena dla koherentnego potencjału $\tilde{G}(z)$ następującym równaniem /porównaj /1.12/ i /1.15/ /:

$$G(z) = \tilde{G}(z) + \tilde{G}(z) \mathcal{I}(z) \tilde{G}(z) \quad /3.3/$$

gdzie:

$$\tilde{G}(z) = (z - H_0 - \tilde{V}(z))^{-1} \quad /3.4/$$

a $\mathcal{I}(z)$ jest macierzą rozpraszania związaną z różnicą $V - \tilde{V}(z)$

$$\mathcal{I}(z) = V - \tilde{V}(z) + (V - \tilde{V}(z)) \tilde{G}(z) \mathcal{I}(z) \quad /3.5/$$

Łatwo widać, że gdy dobierzemy potencjał koherentny $\tilde{V}(z)$ w taki sposób, aby:

$$\langle \mathcal{I}(z) \rangle = 0 \quad /3.6/$$

wówczas, na podstawie /3.3/ otrzymujemy:

$$G(z) = \langle G(z) \rangle = \tilde{G}(z) \quad /3.7/$$

Oznacza to, że dla stopów substytucyjnych trudności związane z niejednorodnością składu mogą być pokonane, gdy dokonamy odpowiedniego wyboru potencjału koherentnego.

Idee CPA zostały przeniesione na układy całkowicie nieuporządkowane strukturalnie / $g(r) \equiv 1$ / przez Faulknera w 1970 roku ^{111/}. Pokazał on, że dla takich układów uśredniona funkcja Greena wyraża się wzorem:

$$G(z) = (z - H_0 - n_i \Omega \mathcal{U}(z))^{-1} \quad /3.8/$$

gdzie $\mathcal{U}(z)$ jest samouzgodnioną macierzą rozpraszania / self-consistent scattering matrix /:

$$\mathcal{U}(z) = v + v G(z) \mathcal{U}(z) \quad /3.9/$$

Metoda QCA została zaproponowana bardzo dawno, bo już na początku lat pięćdziesiątych przez M.Laxa ^{112,113/}. Jej celem było zastąpienie szeregu określającego macierz rozpraszania T /1.22/ pewnym równaniem całkowym, które zawierałoby jednocześnie informację o korelacjach położenia jonów w układzie.

Z teorii wielokrotnego rozpraszania wynika, że macierz rozpraszania \mathcal{T} może być zapisana w postaci sumy cząstkowych macierzy rozpraszania \mathcal{T}_i określających rozpraszanie kończące się na i -tym jonie / porównaj 1.20/:

$$\mathcal{T}(z) = \sum_i \mathcal{T}_i(z) \quad /3.10/$$

gdzie:

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_i(z) = & t_i(z) + t_i(z)G_0(z) \sum_{i \neq j} t_j(z) + t_i(z)G_0(z) \sum_{j \neq i} t_j(z) \cdot \\ & \cdot G_0(z) \sum_{k \neq j} t_k(z) + \dots = t_i(z) + t_i(z)G_0(z) \sum_{j \neq i} \mathcal{T}_j(z) \end{aligned} \quad /3.11/$$

Uśredniając /3.11/ względem położenia wszystkich jonów różnych od i -tego / oznaczamy to przez $\langle \dots \rangle_i$ / otrzymujemy ^{15/}:

$$\langle \mathcal{T}_i(z) \rangle_i = t_i(z) + t_i(z)G_0(z)n_i \int g(\bar{R}_i - \bar{R}_j) \langle \mathcal{T}_j(z) \rangle_{ji} d\bar{R}_j \quad /3.12/$$

gdzie $\langle \dots \rangle_{ji}$ oznacza uśrednienie względem położenia wszystkich jonów różnych od i -tego i j -tego. Od strony matematycznej

QCA polega na zastąpieniu $\langle \mathcal{T}_j(z) \rangle_{ji}$ przez $\langle \mathcal{T}_j(z) \rangle_j$ w równaniu /3.12/. W języku gęstości prawdopodobieństwa /patrz /2.1// warunek:

$$\langle \mathcal{T}_j(z) \rangle_{ji} = \langle \mathcal{T}_j(z) \rangle_j \quad /3.13/$$

doprowadza do równania:

$$\int \frac{P(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N)}{\tilde{P}(\bar{R}_j)} d\bar{R}_j = \frac{P(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N)}{\tilde{P}(\bar{R}_1, \bar{R}_j)} \quad /3.14/$$

gdzie:

$$\tilde{P}(R_{\alpha_1}, \dots, R_{\alpha_k}) = \int P(R_1, \dots, R_N) \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq \alpha_1, j \neq \alpha_k}}^N dR_j \quad /3.15/$$

Łatwo widać, że warunek /3.14/ jest spełniony, gdy prawdopodobieństwa znalezienia jonów w poszczególnych położeniach są niezależne / wtedy $P(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_k) = \left(\frac{1}{\Omega}\right)^k$ /. Można również pokazać, że warunek /3.13/ zachodzi dla idealnej sieci krystalicznej ^{38/}, ale we wszystkich innych przypadkach może być on traktowany tylko jako przybliżenie.

W ramach przybliżenia QCA średnia macierz rozpraszania:

$$T(z) = n_i \int \langle \mathcal{T}_j(z) \rangle_j d\bar{R}_j \quad /3.16/$$

wyraża się przez swobodną funkcję Greena G_0 i macierz rozpraszania t / 3.12 i 3.13/. Oznacza to, że obecność ośrodka nie ma wpływu na propagację elektronu, ani na charakter rozpraszania elektronu na pojedynczym jonie. Dla układu całkowicie nieuporządkowanego wynik QCA dla średniej funkcji Greena:

$$G(z) = (z - H_0 - n_i t(z))^{-1} \quad /3.17/$$

różni się od wyniku podanego przez Faulknera /3.8/.

Wynika to z tego, że wpływ ośrodka na charakter propagacji i rozpraszania elektronu został włączony do metody CPA.

W praktyce okazuje się jednak, że wprowadzenie do obliczeń samouzgodnionej macierzy rozpraszania \mathcal{T} związane jest z bardzo dużymi trudnościami natury numerycznej i nie zawsze prowadzi do zadowalających rezultatów ^{115/}.

Pierwsze z przybliżeń w duchu CPA, które uwzględniałyby korelacje położeń między jonami w ciekłym metalu, podał Gyorffy w 1970 roku ^{116/}. Od strony formalnej równania podobne do równań QCA /3.12/ i /3.13/, z tym, że dla układów całkowicie nieuporządkowanych / $g \equiv 1$ /, wynik Gyorffyeego redukował się do rezultatu Faulknera /3.8/. Stąd też przybliżenie to nazwano samouzgodnionym przybliżeniem quasikrystalicznym /SCQCA - self consistent quasi-crystalline approximation /. Następne lata przyniosły dalszy rozwój badań nad własnościami przybliżeń typu CPA i podanie wielu nowych, coraz lepiej opisujących funkcje korelacyjne wyższych rzędów. Kolejnymi proponowanymi przybliżeniami były : przybliżenie Schwartza-Ehrenreicha /SE/ ^{15/}, przybliżenie Ishidy-Yonezawy /IY/ ^{117/} i powszechnie uważane za najlepsze dla opisu zjawisk elektronowych w ciekłych metalach, a jednocześnie najbardziej skomplikowane przybliżenie efektywnego ośrodka /EMA- effective medium approximation/ ^{16/}.

Wszystkie wyżej wymienione przybliżenia opierają się o podobny schemat opisu rozpraszania elektronu wewnątrz ośrodka. Zdefiniujmy operator rozpraszania między punktami \bar{R} i $\bar{R}' - Q(z)_{\bar{R}\bar{R}'}$ / medium path operator / w sposób następujący :

$$Q(z)_{\bar{R}\bar{R}'} = \left\langle \sum_{ij} \delta(\bar{R} - \bar{R}_i) \mathcal{T}_{ij}(z) \delta(\bar{R}' - \bar{R}_j) \right\rangle \quad /3.18/$$

gdzie \mathcal{T}_{ij} jest operatorem rozpraszania po trajektoriach

zaczynających się od jonu j , a kończących na jonie i / porównaj 3.10 i 3.11 /:

$$T_{ij}(z) = t_i(z) \delta_{ij} + t_i(z) G_0(z) t_j(z) (1 - \delta_{ij}) + \sum_{\substack{i,j,l \\ i \neq l, j \neq l}} t_i(z) G_0(z) t_l(z) G_0(z) t_j(z) + \dots \quad /3.19/$$

Zauważmy, że:

$$T(z) = \int d\bar{R} d\bar{R}' Q(z)_{\bar{R}\bar{R}'} \quad /3.20/$$

Okazuje się, że dla wszystkich przybliżeń, $Q(z)_{\bar{R}\bar{R}'}$ spełnia równanie całkowe ^{118/}:

$$Q(z)_{\bar{R}\bar{R}'} = n_i t_c(z)_{\bar{R}} \delta(\bar{R} - \bar{R}') + n_i t_c(z)_{\bar{R}} \int \tilde{G}(z)_{\bar{R}\bar{R}''} Q(z)_{\bar{R}''\bar{R}'} d\bar{R}'' \quad /3.21/$$

gdzie $t_c(z)_{\bar{R}}$ jest operatorem efektywnego rozpraszania na pojedynczym jonie ośrodka / medium locator/, a $\tilde{G}(z)_{\bar{R}\bar{R}'}$ opisuje propagację elektronu w ośrodku od \bar{R} do \bar{R}' / medium propagator /. Operator t_c można zdefiniować równaniem ^{118/}:

$$t_c(z)_{\bar{R}} = v_{\bar{R}} + v_{\bar{R}} G_1(z)_{\bar{R}} t_c(z)_{\bar{R}} \quad /3.22/$$

gdzie $v_{\bar{R}}$ jest potencjałem jonu znajdującego się w punkcie \bar{R} , a G_1 odpowiednio dobraną funkcją Greena dla rozpraszania na pojedynczym jonie. Szczególną postacią /3.22/ były wzory /1.21/ i /3.9/. Informacja o strukturze ośrodka zawarta jest w $\tilde{G}(z)$, gdyż ^{118/}:

$$\tilde{G}(z)_{\bar{R}\bar{R}'} = G_0(z) + h(|\bar{R} - \bar{R}'|) G_2(z)_{\bar{R}\bar{R}'} \quad , \quad /3.23/$$

a także we wzorach określających $G_1(z)_{\bar{R}}$ oraz $G_2(z)_{\bar{R}\bar{R}'}$ /patrz tabela 3.1/

Równanie /3.21/ ma st sunkowo prostą interpretację diagramową:

$$\rightarrow \square \rightarrow = \rightarrow \bullet \rightarrow + \rightarrow \bullet \overset{\tilde{G}}{\rightsquigarrow} \square \rightarrow$$

$Q \qquad t_c \qquad t_c \qquad Q$

Podobnie jak w przypadku QCA //3.12/i /3.13//, macierz rozpraszania jest sumą pojedynczego rozpraszania i rozpraszania wielokrotnego. W odróżnieniu od QCA, dla wszystkich innych przybliżeń, wpływ ośrodka na propagację elektronu / równanie /3.20// i charakter pojedynczego centrum jest uwzględniony / równania /3.22/ i /3.23//.

Wartości $G_1(z)$ i $G_2(z)$ dla wcześniej omówionych przybliżeń są podane w tabeli 3.1

TABELA 3.1

Wartości $G_1(z)_{\bar{R}}$ i $G_2(z)_{\bar{R}\bar{R}'}$ dla różnych przybliżeń typu CPA używanych w teorii ciekłych metali ^{118/}:

Przybliżenie	$G_1(z)_{\bar{R}}$	$G_2(z)_{\bar{R}\bar{R}'}$
QCA	$G_0(z)$	$G_0(z)$
SCQCA	$G(z)$	$G(z)$
SE	$G_0(z) + \int \tilde{G}(z)_{\bar{R}\bar{R}''} Q(z)_{\bar{R}''\bar{R}'} * * G_0(z) d\bar{R}'' d\bar{R}'$	$G_0(z) + \int \tilde{G}(z)_{\bar{R}\bar{R}''} * * Q(z)_{\bar{R}''\bar{R}'} G_0(z) d\bar{R}''$
IY	$G_0(z) + \int G_0(z) g(\bar{R}-\bar{R}') n_i t_c(\bar{R}') * * \{ G_0(z) + \int G_0(z) g(\bar{R}-\bar{R}'') Q(z)_{\bar{R}''\bar{R}''} * * G_0(z) g(\bar{R}'''-\bar{R}'') d\bar{R}'' d\bar{R}''' \} d\bar{R}'$	$G_0(z)$
EMA	$G_0(z) + \int \tilde{G}(z)_{\bar{R}\bar{R}''} Q(z)_{\bar{R}''\bar{R}''} * * G_0(z) d\bar{R}'' d\bar{R}'''$	$G_0(z) + \int \tilde{G}(z)_{\bar{R}\bar{R}''} * * Q(z)_{\bar{R}''\bar{R}''} \tilde{G}(z)_{\bar{R}''\bar{R}''} d\bar{R}'' d\bar{R}'''$

Właściwa energia własna Σ może być wyznaczona, gdy znamy t_c i $G_2(z)$, gdyż zachodzą następujące relacje ^{118/}:

$$\Sigma_i(z) = \int \mathcal{Z}(z)_{\bar{R}\bar{R}'} d\bar{R} d\bar{R}' \quad /3.24/$$

gdzie :

$$\begin{aligned} \delta(z)_{\bar{R}\bar{R}'} &= n_i t_c(z)_{\bar{R}} \delta(\bar{R}-\bar{R}') + \\ &+ \int h(|\bar{R}-\bar{R}'|) n_i t_c(z)_{\bar{R}} G_2(z)_{\bar{R}\bar{R}''} \delta(z)_{\bar{R}''\bar{R}'} d\bar{R}'' \end{aligned} /3.25 /$$

W tej pracy, aby wyznaczyć Σ , będziemy posługiwać się układem równań całkowych Watabe i Yonezawy ^{17/}, który jest równoważny układowi /3.24/ i /3.25/:

$$\delta(z)_{\bar{R}\bar{R}'} = \delta_d(z)_{\bar{R}} \delta(\bar{R}-\bar{R}') + \delta_{nd}(z)_{\bar{R}\bar{R}'} \quad /3.26/$$

$$\begin{aligned} \delta_{nd}(z)_{\bar{R}\bar{R}'} &= \delta_{nd,0}(z)_{\bar{R}\bar{R}'} + \int d\bar{R}_1 \delta_{nd,0}(z)_{\bar{R}\bar{R}_1} * \\ &* \delta_d^{-1}(z)_{\bar{R}_1} \delta_{nd}(z)_{\bar{R}_1\bar{R}'} \end{aligned} \quad /3.27/$$

gdzie $\delta_d(z) = n_i t_c(z)$, a wartości $\delta_{nd,0}(z)$ dla poszczególnych przybliżeń podane są w tabeli 3.2

TABELA 3.2

Wyrażenia określające $\delta_{nd,0}(z)_{\bar{R}\bar{R}'}$ dla poszczególnych przybliżeń, używanych w teorii ciekłego metalu

Przybliżenie	$\delta_{nd,0}(z)_{\bar{R}\bar{R}'}$
QCA	$h(\bar{R}-\bar{R}') \delta_d(z)_{\bar{R}} G_0(z) \delta_d(z)_{\bar{R}'}$
SCQCA	$h(\bar{R}-\bar{R}') \delta_d(z)_{\bar{R}} G(z) \delta_d(z)_{\bar{R}'}$
SE	$h(\bar{R}-\bar{R}') \int \delta(z)_{\bar{R}\bar{R}''} d\bar{R}'' G(z) \delta_d(z)_{\bar{R}'}$
IY	$h(\bar{R}-\bar{R}') \delta_d(z)_{\bar{R}} G_0(z) \delta_d(z)_{\bar{R}'}$
EMA	$h(\bar{R}-\bar{R}') \left(\int \delta(z)_{\bar{R}\bar{R}''} d\bar{R}'' G(z) \int \delta(z)_{\bar{R}''\bar{R}'} d\bar{R}''' + \right. \\ \left. + \int d\bar{R}_1 \delta_{nd,0}(z)_{\bar{R}\bar{R}_1} \delta_d^{-1}(z)_{\bar{R}_1} \delta_{nd}(z)_{\bar{R}_1\bar{R}'} \right)$

Problem użyteczności poszczególnych przybliżeń typu CPA jest trudny do rozstrzygnięcia. Dokładne obliczenia przepro-

wadzone według któregośkolwiek z tych schematów dla realnych układów, są bardzo skomplikowane numerycznie, a wyniki są często zupełnie różne / np. $^{15}/_i$ $^{101}/$ dla gęstości stanów elektronowych w ciekłej miedzi; $^{119}/_i$ $^{120}/$ dla gęstości stanów w układach modelowych /. Najprostszym kryterium sprawdzenia sensowności przybliżenia jest wyznaczenie funkcji korelacyjnych wyższych rzędów i sprawdzenie ich sensu fizycznego /dodatek C/. Do problemu tego wrócimy w dalszej części rozprawy /rozdział 6/ warto jednak zaznaczyć, że najlepsze wyniki daje EMA, dla którego funkcja korelacyjna trzeciego rzędu pokrywa się z przybliżeniem Kirkwooda / 2.17 /. Wartość różnych przybliżeń można sprawdzić, porównując gęstość stanów prostego modelowego układu z rezultatami dokładnych obliczeń, opartymi na metodzie grup atomów $^{121}/$. Tu również EMA doprowadza do najlepszej zgodności wyników. Schwartz badał, które z wyżej wymienionych przybliżeń doprowadzają do nieujemnej funkcji spektralnej/2.36/ co wynika z jej sensu fizycznego / $^{44}/$ /. Ścisły dowód nieujemności $g(\vec{k}, E)$ może być przeprowadzony jedynie dla QCA, natomiast nawet dla EMA można spodziewać się niefizycznych wyników w przypadku silnego oddziaływania elektron-jon. Dla zmodyfikowanej wersji QCA - MQCA, które, podobnie jak EMA, daje przybliżenie Kirkwooda dla funkcji korelacyjnej trzeciego rzędu, otrzymano $^{122}/$ ujemną gęstość stanów elektronowych w przypadku ciekłego niklu.

Jak widać, problem wyboru "najlepszego" przybliżenia koherentnego potencjału dla ciekłego metalu jest stale otwarty. W tej rozprawie rozpatrzemy wszystkie omówione wyżej przybliżenia pod kątem ich zastosowania do obliczania przewodnictwa

elektrycznego. Dyskusja sensu fizycznego poszczególnych przybliżeń i postaci związanych z nimi wzorów określających opór właściwy będzie kontynuowana w rozdziale 6.

4. HISTORIA I AKTUALNY STAN BADAŃ ZJAWISK TRANSPORTU ELEKTRONOWEGO W CIEKŁYCH METALACH

W tej rozprawie skoncentrujemy się głównie na dyskusji oporu właściwego ciekłego metalu ϱ , jako najprostszej wielkości fizycznej charakteryzującej zjawiska transportu elektronowego. Nieco uwagi poświęcimy również sile termo-elektrycznej X jako, że jest ona bezpośrednio związana z wzorem Motta ^{123/}:

$$X = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{1}{\varrho} \left(\frac{d\varrho}{dE} \right)_{E=E_F} \quad /4.1/$$

Przed omówieniem dotychczasowego stanu badań w dziedzinie teorii transportu elektronowego w ciekłych metalach, przedstawimy w paru słowach stronę eksperymentalną tego zagadnienia.

Podstawowymi metodami używanymi przy pomiarach oporności właściwej są: metoda czterosondy ^{124/} oraz pomiar oporności naczynka wzorcowego o znanych wymiarach ^{125,126/}. Zasadnicze trudności związane są z bardzo wysokimi temperaturami, w jakich prowadzone są pomiary, dużą korozyjnością niektórych metali, oraz utrzymaniem odpowiedniej czystości próbki, gdyż nawet małe ilości niektórych domieszek mogą w sposób istotny zmieniać oporność właściwą ciekłego metalu / porównaj ^{127/}/. Obecny stan metod pomiarowych pozwala osiągnąć temperatury przekraczające 2000 °K, a błąd cyklu pomiarów wykonanych przez jedną grupę eksperymentalną jest rzędu 1% ^{124,126/}. Pewnym, dodatkowym sprawdzianem dokładności danych eksperymentalnych jest porównanie wyników pochodzących z różnych źródeł. W odróżnieniu od szkieł metalicznych, gdzie nawet

dla tego samego składu szkła obserwujemy spory rozrzut mierzonych wartości oporności właściwej, dla ciekłych metali rozbieżność wyników eksperymentalnych nie przekracza kilku procent. Oczywiście największe różnice obserwujemy dla bardzo wysokich temperatur; w niższych temperaturach wyniki są całkowicie powtarzalne. Przy pomiarach siły termoelektrycznej problemy eksperymentalne są znacznie trudniejsze do pokonania ^{128,129/}, ale wyniki są również dobrze powtarzalne, choć ich rozbieżność jest nieco większa niż w przypadku oporności właściwej. Podsumowując powyższą dyskusję, możemy uznać dane doświadczalne ϱ i X za wystarczająco dokładne by móc porównywać z nimi wyniki numeryczne otrzymane przy pomocy różnych metod teoretycznych.

Nie popełniając chyba większego błędu, można powiedzieć, że większość współczesnych prac teoretycznych dotyczących obliczania oporności właściwej ciekłych metali wywodzi się z dwóch źródeł: fundamentalnej pracy Kubo ^{30/} dotyczącej liniowej reakcji układu na zaburzenie zewnętrzne /1957/, oraz bazującej na równaniu Boltzmana pracy Zimana ^{18/} na temat obliczania oporności właściwej metali alkalicznych /1961/. Teoria Kubo w przypadku, gdy zaburzeniem jest zewnętrzne stałe pole elektryczne daje, w ramach przybliżenia jednoelektronowego, następujące wyrażenie na tensor przewodnictwa elektrycznego $c_{\alpha\beta}$ /tzw. formuła Kubo-Greenwooda ^{130/} /:

$$C_{\alpha\beta} = \frac{2\pi}{\Omega} \int dE \left(- \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \text{Tr} \left\langle j_{\alpha} \delta(E-H) j_{\beta} \delta(E-H) \right\rangle_{/4.2/}$$

gdzie j_{α} jest składową α jednoelektronowego operatora prądu elektrycznego, a f_0 oznacza rozkład Fermiego-Diraca.

Wzór zaproponowany przez Zimana ma postać:

$$\rho = \frac{2 m^2}{3 Z^* n (2\pi)^3} \int_0^{2k_F} dq q^3 S(q) \Omega^2 |\hat{v}(q)|^2 \quad /4.3/$$

gdzie: n oznacza gęstość elektronów przewodnictwa, Z^* jest walencyjnością metalu, a $\hat{v}(q)$ pseudopotencjałem oddziaływania elektron-jon. Prawie cały dalszy wysiłek szedł w kierunku takiego uproszczenia wzoru /4.2/, aby uogólniało ono wzór Zimana. Warto też podkreślić, że wzory podobne do wzoru /4.3/ pojawiły się przy dyskusji rozpraszania w układach nieuporządkowanych dużo wcześniej, bo na przełomie lat czterdziestych i pięćdziesiątych ^{131,132/}, ale niezaprzeczalną zasługą Zimana było powiązanie wyrażenia /4.3/ z teorią pseudopotencjału i zastosowanie go do obliczania oporności właściwej ciekłych metali. W odróżnieniu od formuły Kubo-Greenwooda wzór /4.3/ jest bardzo prosty pod względem numerycznym, a jednocześnie wyniki otrzymane dla metali alkalicznych dobrze zgadzają się z danymi eksperymentalnymi. Sukcesy wzoru Zimana spowodowały znaczny wzrost zainteresowania teorią przewodnictwa elektrycznego w ciekłych metalach.

Dokładniejsza analiza wyrażenia /4.3/ pokazała, że gdy uwzględnimy ruch jonów i nieelastyczne rozpraszanie elektronów związane z fluktuacjami gęstości metalu ^{133/}, to w miejscu $S(q)$ w /4.3/ powinna występować $\tilde{S}(q)$:

$$\tilde{S}(q) = \int \frac{S(q, \omega) d\omega}{k_B T \left(1 - \exp\left(-\frac{\omega}{k_B T}\right)\right)} \approx S(q) - \frac{q^2}{6Mk_B T} \quad /4.4/$$

gdzie M jest masą jonu. Okazuje się jednak, że dla wszystkich metali poza litem poprawka związana z wymienionymi

wyżej efektami jest nieistotna ^{70/}. Dalszy rozwój metody obliczania oporności właściwej opartej o wzór /4.3/ jest związany z pracą Ashcrofta i Leknera ^{50/}, którzy posłużyli się przybliżeniem HSPYA / rozdział 2, /2.13// w celu obliczenia czynnika strukturalnego ciekłego metalu. Dało to podstawę do rozszerzenia zastosowania wzoru Zimana na metale, dla których, w owym okresie /koniec lat sześćdziesiątych/, eksperymentalne wartości $S(q)$ nie były znane. Okazało się, że dla metali prostych wzór /4.3/ daje niezłą zgodność oporności właściwej z danymi eksperymentalnymi, a w większości przypadków wyniki nie są zbyt "czułe" na metodę konstrukcji pseudopotencjału, czy wybór potencjału modelowego ^{8,70,134/}. Jak już wspomniano w rozdziale 2, dla metali przejściowych typowe, proste metody konstrukcji pseudopotencjału oparte o OPW, czy też metody potencjału modelowego, nie dają dobrych rezultatów, gdyż nie uwzględniają rezonansowego charakteru stanów d. Na początku lat siedemdziesiątych grupa fizyków z Bristolu zaproponowała następujące uogólnienie wzoru /4.3/ na przypadek metali przejściowych ^{19,79,135/}:

$$\rho = \frac{2 m^2}{3 Z^* n (2\pi)^3} \int_0^{2k_F} dq q^3 S(q) \Omega^2 |t(q)|^2 \quad /4.5/$$

gdzie:

$$t(q) = t(E_F^+)_{\bar{k} \bar{k}+\bar{q}} \quad \text{dla} \quad |\bar{k}| = |\bar{k}+\bar{q}| = \sqrt{2E_F} \quad /4.6/$$

a $t(E_F^+)_{\bar{k} \bar{k}+\bar{q}}$ jest macierzą rozpraszania swobodnego elektronu na potencjale miseczkowym oddziaływania elektron-jon.

Zastosowanie wzoru /4.5/, w połączeniu z "metodą bristolską" / patrz rozdział 8/ wyboru parametrów pasma przewodnictwa w ciekłym metalu, pozwoliło na otrzymanie stosunkowo dokład-

nych wartości oporności właściwej dla metali szlachetnych^{136/}, przejściowych^{136/} oraz metali ziem rzadkich.^{103/} Jednak wyniki uzyskane na podstawie wzoru /4.5/ bardzo silnie zależą od parametrów charakteryzujących pasmo przewodnictwa. Zastosowanie innych metod wyboru tych parametrów / jak np. metoda Esposito - patrz rozdział 8; 107,137,138/ / nie zawsze prowadzi do dobrych rezultatów. Pojawiające się rozbieżności między wyliczoną wartością oporności właściwej, a danymi doświadczalnymi próbuje się tłumaczyć tym, że we wzorze /4.5/ zostały pominięte efekty związane z wielokrotnym rozpraszaniem elektronu. Ponieważ zagadnienie wpływu efektów wielokrotnego rozpraszania na zjawiska transportu elektrycznego w ciekłych metalach jest tematem tej rozprawy, przejdę teraz do nieco bardziej szczegółowego omówienia rozwoju badań nad tym zagadnieniem.

Jedną z pierwszych prób dołączenia członów opisujących wielokrotne rozpraszanie do wzoru Zimana /4.3/ zaproponował Springer w 1964 roku^{22/}. Założył on, że funkcja korelacyjna trzeciego rzędu w ciekłym metalu jest dana przybliżeniem Kirkwooda /2.17/ i podał uogólnienie wzoru Zimana, zawierające człony trzeciego rzędu względem potencjału. Wyniki numeryczne podane przez Springera są jednak mało realistyczne / o uwagach krytycznych odnośnie pracy Springera patrz^{139,140//}, gdyż zamiast potencjału oddziaływania elektron-jon użył on pseudopotencjału, który przybliży macierz rozpraszania, a nie potencjał. W związku z tym /porównaj 1.20 i 1.21 / część członów w wyrażeniu Springera powinna być pominięta. Oprócz tego, przy szacowaniu pozadiagonalnych elementów macierzowych, Springer oparł o mało realistyczne przybliżenie ich wartości

za pomocą wyrazów diagonalnych.

Kolejną próbę włączenia efektów wielokrotnego rozpraszania do wyrażenia określającego oporność właściwą ciekłego metalu przyniosła praca Rubio ^{31/}. Opierając się na równaniu Bethe-Salpetera /1.28/, policzył on średnią konfiguracyjną operatorów prądu elektrycznego występującą w wyrażeniu /4.2/ i stwierdził, że:

$$\mathcal{S} = \frac{6\pi^3 m}{k_F^3} \int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} W(E_F, E_F, \bar{k}, \bar{k}') (1 - \cos \theta_{\hat{k}\hat{k}'}^{\wedge}) \delta(E_F - E_{k'}) \quad /4.7/$$

We wzorze /4.7/ $W(E_F, E_F, \bar{k}, \bar{k}')$ jest funkcją wierzchołkową, a $\theta_{\hat{k}\hat{k}'}^{\wedge}$ oznacza kąt między wektorami \hat{k} i \hat{k}' . Wyrażenie /4.7/ otrzymano przy założeniu, że elektrony w metalu tworzą zdegenerowany gaz elektronowy. Niestety, szybko zauważono ^{141/}, że formuła /4.7/ jest tylko przybliżeniem dokładnego wzoru /4.2/, a użyteczność wyrażenia /4.7/ ogranicza się do układów, w których oddziaływanie elektron-jon jest słabe $\left| \frac{\text{Im}\Sigma}{E_F} \right| \ll 1$ /.

Do dokładniejszej analizy wyprowadzenia wzoru /4.7/ z formuły Kubo-Greenwooda powrócimy w drugiej części pracy.

Posługując się twierdzeniem optycznym /1.29/, możemy znaleźć funkcję wierzchołkową, gdy znana jest właściwa energia własna, a tę wielkość można otrzymać przyjmując któreś z przybliżeń typu CPA dla ciekłego metalu. W ten sposób można pokazać, że wzór /4.5/ jest szczególnym przypadkiem wzoru /4.7/, gdyż w najniższym rzędzie względem macierzy rozpraszania, we wszystkich przybliżeniach typu CPA otrzymujemy ^{39/}:

$$W(E_F, E_F, \bar{k}, \bar{k}') = n_i \Omega^2 |t(E_F^+)_{\bar{k}\bar{k}'}|^2 s(\bar{k} - \bar{k}') \quad /4.8/$$

Wyniki pierwszych obliczeń oporności właściwej ciekłych

metali prostych, uwzględniające efekty wielokrotnego rozpraszania zgodnie ze wzorem /4.7/ zostały opublikowane na początku lat siedemdziesiątych ^{23,24/}. W zależności od metalu, efekty te zmieniały wartość oporności właściwej od kilkudziesięciu do kilkuset procent w porównaniu z rezultatem otrzymanym ze wzoru Zimana /4.3/. Zgodność tych wyników z danymi eksperymentalnymi była jednak znacznie gorsza niż w przypadku wyników dawanych przez wzór /4.3/. W pewnym stopniu można to było wytłumaczyć mało realistycznym pseudopotencjałem, przy konstruowaniu którego uwzględniono efekty ekranowania w sposób bardzo uproszczony. Wzór Rubio /4.7/ był też użyty do obliczenia ruchliwości elektronów nadmiarowych w ciekłym argonie ^{143/} i w tym przypadku uwzględnienie wielokrotnego rozpraszania poprawiło zgodność rezultatów z danymi eksperymentalnymi. Ostatnio metoda Rubio została zastosowana do obliczenia oporności właściwej ciekłych metali przejściowych z uwzględnieniem funkcji korelacyjnej trzeciego rzędu dla różnych przybliżeń typu CPA ^{144,145,146/}. Wyniki tych prac zostaną omówione w drugiej części rozprawy.

Inny wzór określający oporność właściwą ciekłego metalu podali Rousseau, Stoddart i March w czasie 2 Konferencji poświęconej fizyce ciekłych metali /1972; ^{87,147/}. Bazując na argumentach natury termodynamicznej zaproponowali oni następujący wzór:

$$\rho = \frac{2}{\pi} \int dE \left(- \frac{\partial f_D}{\partial E} \right) \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \langle | \mathcal{T}(E^+)_{\vec{k}\vec{k}'} |^2 \rangle (\vec{k} - \vec{k}')^2 * \\ * \text{Im } G_0(E^+)_{\vec{k}'\vec{k}'} \text{Im } G_0(E^+)_{\vec{k}\vec{k}} \quad /4.9/$$

gdzie sumowanie odbywa się po wszystkich stanach elektronowych. Można zauważyć, że gdy macierz rozpraszania \mathcal{T} zastąpimy pierwszym członem rozwinięcia /1.20/ tj. sumą wszystkich jednocząstkowych macierzy rozpraszania, to wzór /4.9/ redukuje się do uogólnienia formuły Zimana /4.5/ ^{87/}. Niestety, jest to jedyny argument przemawiający za zastosowaniem wzoru /4.9/ do obliczania oporności właściwej w ciekłych metalach. Dokładniejsza analiza ^{148,149/} pokazuje, że oporność właściwa wyraża się wzorem:

$$\rho = \frac{\Omega}{3 n^2} \frac{\langle \{F : F\}_\nu \rangle}{1 - \frac{1}{\nu} \frac{1}{3 n m} \langle \{F : F\}_\nu \rangle} \quad /4.10/$$

gdzie $\{F : F\}_\nu$ jest funkcją autokorelacyjną pełnej siły F działającej na elektron:

$$\{F : F\}_\nu \sim \int_{-\infty}^0 dt e^{\nu t} \int_0^{\beta} d\lambda \text{Tr} \left\{ e^{-\beta(H - \mu M)} e^{i(t-i\lambda) \cdot H} * \right. \\ \left. * F \cdot e^{-i(t-i\lambda) \cdot H} \cdot F \right\} \quad /4.11/$$

parametr ν jest związany z relaksacją układu do stanu quasirównowagowego, μ jest potencjałem chemicznym elektronu, a $\beta = 1/k_B T$. Można pokazać ^{148,152/}, że ścisłym wynikiem jest:

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} \{F : F\}_\nu = 0 \quad /4.12/$$

i w granicy $\nu \rightarrow 0$ wyrażenie /4.10/ przybiera nieoznaczoną postać $0/0$. Wzór /4.9/ może być otrzymany, gdy rozwiniemy

$\langle \{F : F\}_\nu \rangle$ w sposób przybliżony i jednocześnie pominiemy wyrażenie $\frac{1}{\nu} \frac{1}{3 n m} \langle \{F : F\}_\nu \rangle$ znajdujące się w mianowniku

/4.10/. Takie podejście nie ma jednak głębszego uzasadnie-

nia, a argumenty przytaczane za przyjęciem wzoru /4.9/ ^{149/} ograniczają się do stwierdzenia, że nie istnieje obecnie dobra teoria zjawisk transportu elektronowego w układach o silnym oddziaływaniu elektron-jon, a więc tam, gdzie efekty wielokrotnego rozpraszania powinny odgrywać istotną rolę.

Wzór /4.9/ został zastosowany do obliczania oporności właściwej ciekłych metali przejściowych przez Dunleavy i Jonesa ^{28/}, którzy posłużyli się wyrażeniem określającym średnią macierz rozpraszania w ramach przybliżenia QCA /3.12/. Okazało się, że uwzględnienie wielokrotnego rozpraszania doprowadziło do dużych zmian wyliczonej oporności właściwej, w stosunku do rezultatów otrzymanych na podstawie /4.5/. Mimo, że zastosowano mało realistyczny model pasma przewodnictwa, w wyniku uwzględnienia wielokrotnego rozpraszania uzyskano zaskakująco dobrą zgodność wyników z danymi doświadczalnymi. Model pasma przewodnictwa Dunleavy i Jonesa będzie używany w rozdziale 8 i wtedy przedyskutujemy go dokładnie.

W pracach ^{150,151/} przedyskutowano wpływ korelacji wyższych rzędów / głównie trójjonowych / zarówno na oporność właściwą jak i na postać pseudopotencjału / uwzględniono efekty wielociałowe w ekranowaniu / dla ciekłych metali alkalicznych. Przeprowadzone obliczenia pokazały, że poprawka związana z uwzględnieniem funkcji korelacyjnej trzeciego rzędu w wyrażeniu na oporność nie przekracza 30% . Zastosowanie metod przedstawionych w powyższych pracach wydaje się być ograniczone jedynie do metali prostych.

Warto też wspomnieć, że obok omówionego tu szerzej kierunku badań nad opornością właściwą ciekłych metali, opierającego się o związki z teorią Kubo, rozwijały się metody alternatywne

jak np. teoria Motta rozpraszania s-d ^{6,153,154/}. W przypadku ciekłych metali teorie te nie zdobyły dużej popularności, gdyż wyniki otrzymane na podstawie wzorów /4.3/ czy /4.5/ dobrze zgadzają się z danymi doświadczalnymi. Obecnie jednak, ze względu na trudności w opisie struktury elektronowej metali charakteryzujących się silnym oddziaływaniem elektron-jon i brak prostego wyrażenia na oporność właściwą, uwzględniającego efekty wielokrotnego rozpraszania, teoria Motta zaczyna być coraz szerzej stosowana do obliczania oporności właściwej w metalach amorficznych.

Podsumowując powyższą dyskusję trzeba stwierdzić, że nie znamy obecnie prostego pod względem numerycznym wzoru określającego oporność właściwą ciekłego metalu, który w sposób dokładny uwzględniałby efekty wielokrotnego rozpraszania. Stosowalność wzoru Rubio ogranicza się do metali o długiej średniej drodze swobodnej elektronu, podczas, gdy użyteczność wyrażenia wynikającego z metody autokorelacji sił /4.9/ jest nieco wątpliwa. Jak dotychczas wszelkie inne próby otrzymania dokładnego wzoru na oporność właściwą ciekłego metalu, polegające na policzeniu średnich występujących we wzorze Kubo-Greenwooda, w ramach któregoś z przybliżeń typu CPA, doprowadziły do wyrażen tak skomplikowanych od strony numerycznej ^{89,155,156/}, że ich zastosowanie do obliczeń dla ciekłych metali stoi pod znakiem zapytania. Dlatego też punktem startowym tej pracy będzie wzór Rubio. Będziemy jednak świadomi ograniczeń jakie pociąga za sobą jego przyjęcie.

CEL I ZAKRES ROZPRAWY .

Włączenie efektów wielokrotnego rozpraszania do obliczeń oporności właściwej w ciekłych metalach ma w chwili obecnej ważne znaczenie poznawcze. Jak przedstawiono w rozdziale 4, większość prac dotyczących obliczania wielkości charakteryzujących transport elektronowy w metalach i stopach nieuporządkowanych strukturalnie, opiera się na wzorze Zimana /4.5/.

We wzorze tym jednak cała informacja o strukturze układu sprowadza się do uwzględnienia czynnika strukturalnego, związanego z korelacjami położenia par jonów. Dokładniejsze dane o układzie, zawarte w funkcjach korelacyjnych wyższych rzędów, są pominięte. Publikowane wyniki obliczeń opartych o metodę Zimana odznaczają się zwykle niezłą zgodnością z danymi doświadczalnymi. Jest tak również w przypadku ciekłych metali o bardzo dużych opornościach właściwych /Ti,V,Mn /, mimo, że należałoby się spodziewać, że zanedbywane efekty wielokrotnego rozpraszania odgrywają w ich przypadku bardzo istotną rolę. Nasuwa się więc podejrzenie, że dobra zgodność wyników teorii Zimana z doświadczeniem, jest w dużej mierze wynikiem swobody w doborze parametrów formalnych opisujących pasmo przewodnictwa. W tej sytuacji logiczna wydaje się być próba uzupełnienia wzoru Zimana o człon opisujący efekty wielokrotnego rozpraszania, w oparciu o model prawie swobodnych elektronów. Wyniki otrzymane na podstawie "ulepszonych" wzoru Zimana będą bardziej uzasadnione fizycznie i mogą one służyć za test stosowalności modelu prawie swobodnego elektronu, a w sytuacji, gdyby efekty wielokrotnego rozpraszania okazały się małe - użyteczności wzoru Zimana dla różnych grup metali.

Problem numerycznego policzenia wpływu efektów wielokrotnego rozpraszania na oporność właściwą był / jak wspomniano w rozdziale 4 /rozpatrywany głównie dla metali prostych, podczas gdy dla metali przejściowych / gdzie wymienione efekty wydają się odgrywać istotniejszą rolę / jedyną próbą rozwiązania tego zagadnienia była praca Dunleavy i Jonesa, oparta na niezbyt pewnym wzorze na oporność właściwą, wynikającym z metody autokorelacji sił.

Celem tej rozprawy jest wykonanie obliczeń oporności właściwej dla ciekłych metali, w których uwzględnione byłyby efekty wielokrotnego rozpraszania. Jako punkt startowy przyjęto, wynikający z teorii liniowej reakcji układu na zaburzenie zewnętrzne, wzór Kubo-Greenwooda /4.2/, określający przewodnictwo elektryczne. Przyjęcie dodatkowych uproszczeń, związanych z modelem prawie swobodnego elektronu / model ten jest podstawą wyprowadzenia wzoru Zimana / pozwoliło na przedstawienie oporności właściwej w postaci sumy, w której pierwszym składnikiem jest wzór Zimana, a drugi uwzględnia korelacje między położeniami trójek jonów. Przedyskutowano postać wyrażenia określającego oporność właściwą dla różnych przybliżeń typu CPA, używanych w teorii ciekłego metalu. Dostarczyło to dodatkowych danych na temat użyteczności tych metod. W rozprawie zrezygnowano z wprowadzenia funkcji korelacyjnych wyższych rzędów do wzoru opisującego oporność właściwą mimo, że jest to możliwe od strony formalnej. Złożyły się na to dwie przyczyny:

- nie ma w chwili obecnej żadnych przesłanek eksperymentalnych odnośnie postaci funkcji korelacyjnych rzędu wyższego niż trzeci dla ciekłego metalu, a przybliżenia

typu CPA doprowadzają do mało realistycznych wyrażeń określających te funkcje

- już uwzględniając człony trzeciego rzędu względem macierzy rozpraszania dochodzimy do wzorów bardzo skomplikowanych od strony numerycznej, a każdy dodatkowy rząd potęguje skalę tych trudności.

Wyrażenia określające oporność właściwą ciekłego metalu, w rozprawie otrzymane dla przybliżeń SCQCA i EMA, pozwoliły na wykonanie obliczeń numerycznych dla układów modelowych i wielu ciekłych metali. Na podstawie wyników obliczeń przedyskutowano użyteczność modelu prawie swobodnego elektronu i wzoru Zimana do opisu zjawisk transportu elektrycznego w ciekłych metalach.

5. Dyskusja wyrażeń określających oporność właściwą
i siłę termoelektryczną dla ciekłych metali .

W rozprawie ograniczymy się do dyskusji zjawisk transportu elektrycznego w ciekłych metalach w zakresie, w którym termodynamiczne równania przepływu są liniowe. Występujące w układzie siły termodynamiczne, związane są z istnieniem gradientu temperatury i pola elektrycznego:

$$\bar{\chi}_u = T \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T} \right) \quad /5.1/$$

$$\bar{\chi} = \bar{E} - \operatorname{grad} \left(\frac{\tilde{\mu}}{T} \right) \quad /5.2/$$

gdzie $\tilde{\mu}$ jest lokalnym potencjałem chemicznym elektronów w metalu. Zależność między prądem elektrycznym \bar{J} i przepływem energii wewnętrznej \bar{J}_u , a siłami termodynamicznymi $\bar{\chi}_u$ i $\bar{\chi}$, zadają współczynniki przewodnictwa L_{ij} /i,j=1,2/^{123/}:

$$\bar{J} = L_{11} \bar{\chi} + L_{1c} \bar{\chi}_u \quad /5.3/$$

$$\bar{J}_u = L_{21} \bar{\chi} + L_{22} \bar{\chi}_u \quad /5.4/$$

Relacje przemienności Onsagera ^{162/} redukują jeden ze współczynników krzyżowych, gdyż $L_{12}=L_{21}$. Mamy zatem trzy niezależne współczynniki, związane z przewodnictwem elektrycznym c , absolutną siłą termoelektryczną X , oraz z przewodnictwem ciepła κ następującymi relacjami ^{123/}:

$$c = L_{11} \quad /5.5/$$

$$X = \frac{1}{T} \left(\frac{L_{12}}{L_{11}} - \nu \right) \quad /5.6/$$

$$\kappa = \frac{1}{T} \left(L_{22} - \frac{(L_{12})^2}{L_{11}} \right) \quad /5.7/$$

gdzie ψ jest potencjałem chemicznym elektronów w metalu. Równanie /5.4/ jest spełnione, gdy metal jest jednorodny / wtedy potencjał chemiczny jest funkcją temperatury $\psi = \psi(T)$ /. Założenie to będzie przyjmowane w dalszym ciągu rozprawy.

Zauważmy, że gdy wprowadzimy przepływ ciepła \bar{J}_q ^{10/}:

$$\bar{J}_q = \bar{J}_u - \psi \bar{J} \quad /5.8/$$

to absolutna siła termoelektryczna wyraża się jako stosunek wartości przepływu ciepła i prądu elektrycznego w sytuacji, gdy znikną gradient temperatury:

$$X = \frac{1}{T} \frac{|\bar{J}_q|_{(grad T=0)}}{|\bar{J}|_{(grad T=0)}} \quad /5.9/$$

W równaniach wypisanych powyżej pominięto wpływ ruchu jonów ciekłego metalu na przepływ ładunku elektrycznego i energii. Spróbujemy to teraz uzasadnić. Można oczekiwać, że wkład do prądu elektrycznego związany z przenoszeniem ładunku elektrycznego przez jony będzie o parę rzędów wielkości mniejszy niż wkład elektronowy. Przyspieszenie jonu ciekłego metalu w polu elektrycznym jest 10^4 razy mniejsze niż przyspieszenie elektronu, gdyż taki jest stosunek gęstości ładunków / gdy ładunek jonu oszacowany jest z góry /. Ciekłe metale są układami o dużej gęstości upakowania, a więc drogi swobodne jonów będą bardzo krótkie. Wydaje się więc, że wkład do przewodnictwa elektrycznego pochodzący od jonów można pominąć. Bardziej skomplikowany wydaje się problem przewodnictwa ciepła za pośrednictwem jonów. Pewnych danych na ten temat dostarcza porównanie z metalami krystalicznymi. W metalach krystalicznych istnieje wkład do przepływu ciepła związany z tym, że poruszające

się elektrony wywołują skorelowany ruch fononów zgodny z kierunkiem prądu elektrycznego / tzw. phonon drag lub Gurevich effect ^{123,163/}/. W niskich temperaturach / $50\text{ }^{\circ}\text{K}$ /, gdzie prawdopodobieństwo rozproszenia fononu na elektronie jest znacznie większe niż prawdopodobieństwo rozproszenia fononu na innym fononie, transport ciepła za pośrednictwem fononów ma charakter dominujący i odpowiada za tzw. anomalne zachowanie się siły termoelektrycznej. Jednak w wysokich temperaturach, ze względu na silne oddziaływanie fonon-fonon, wkład fononowy do przewodnictwa ciepła może być całkowicie pominięty w porównaniu z transportem ciepła za pośrednictwem elektronów ^{163/}. Uwagi powyższe odnoszą się do sieci krystalicznej i są oparte na założeniu, że ruch elektronów wymusza ruch fononów. Wydaje się jednak, że w ciekłym metalu nie zajdą istotne zmiany mimo, że jony mają swobodę ruchu. Bezpośredni wpływ pola elektrycznego na ruch jonu jest mały, gdyż efektywny ładunek jonu ciekłego metalu / podobnie jak metalu krystalicznego / jest bliski zeru na skutek silnego ekranowania przez elektrony pasm walencyjnych. Potencjał oddziaływania elektron-jon w metalach ^{29/} jest bliski potencjału atomu swobodnego / porównaj metodę konstrukcji potencjału miseczkowego podaną w rozdziale 2 /. Można się więc spodziewać, że efektywne oddziaływanie jon-pole zewnętrzne będzie porównywalne z oddziaływaniem pola na swobodny atom. Kolejnego argumentu przemawiającego za tym, że charakter przewodnictwa ciepła w ciekłych metalach nie ulega radykalnym zmianom w porównaniu z metalami krystalicznymi dostarczają wyniki pomiarów siły termoelektrycznej ^{123,164/}. Dla

większości metali otrzymujemy zbliżone wartości siły termoelektrycznej dla metalu krystalicznego i ciekłego, co / przy równoczesnym uwzględnieniu zbliżonych wartości oporności właściwej / przemawia za tym, że charakter przewodnictwa ciepła jest podobny. Dodatkowych informacji na temat wpływu ruchu jonów na przewodnictwo ciepła dostarczają rezultaty obliczeń współczynnika przewodnictwa ciepła κ_i , związanego z ruchem jonów. Obliczenia wykonano, posługując się metodami stosowanymi do opisu transportu atomowego w cieczach prostych. Wyniki ^{8/} porównujące κ_i z wkładem elektronowym do przewodnictwa ciepła κ_e oraz z danymi eksperymentalnymi κ_{exp} przedstawiono w tabeli 5.1.

Tabela 5.1

Wartości współczynnika przewodnictwa cieplnego dla metali alkalicznych / W cm⁻¹ K⁻¹ /

Metal	I	T	I	κ_{exp}	I	κ_i	I	$\kappa_e = \frac{\pi k_B^2 T c}{3}$
Na	I	373	I	0.88	I	0.0009	I	0.96
K	I	338	I	0.55	I	0.0002	I	0.63

Widzimy, że wkład jonowy do przewodnictwa ciepła jest zanedbywalnie mały w porównaniu z wkładem elektronowym.

Przytoczone powyżej argumenty świadczą o tym, że pominięcie ruchu jonów na dyskutowane w rozprawie zjawiska transportu w ciekłych metalach jest uzasadnione.

Teoria liniowej reakcji układu na zaburzenie zewnętrzne ^{30/} daje podstawę do wyrażenia współczynników przewodnictwa za

pomocą wzorów, w których występują wielkości mikroskopowe. Licząc średnią gęstość prądu elektrycznego, który płynie w układzie, gdy istnieje stałe pole elektryczne \bar{E} / hamiltonian zaburzający $H_Z = - \sum_j \bar{r}_j \bar{E}$, gdzie r_j jest operatorem położenia j -tego elektronu / i porównując otrzymany wynik ze wzorami /5.3/ i /5.5/, otrzymujemy ^{165/}:

$$c = \frac{1}{3\Omega} \left\langle \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \text{Tr} \int_0^\infty e^{-\epsilon t} dt \int_0^\beta \mathcal{J}_0 \tilde{J}(0) \tilde{J}(t + i\lambda) d\lambda \right\rangle \quad /5.10/$$

gdzie: $\mathcal{J}_0 = \frac{1}{Z} \exp(-\beta \tilde{H})$ oraz $\tilde{J}(t) = e^{i\tilde{H}t} \tilde{J} e^{-i\tilde{H}t}$, a \tilde{J} i \tilde{H} oznaczają odpowiednio: wieloelektronowy operator prądu elektrycznego i wieloelektronowy hamiltonian związany z pewną konfiguracją ciekłego metalu. Wzór /5.10/ jest zbyt skomplikowany, aby mógł być bezpośrednio zastosowany w obliczeniach, gdyż ślad należy liczyć w bazie przestrzeni opisującej stany wieloelektronowe ciekłego metalu. Wyrażenie określające przewodnictwo /5.10/ można jednak uprościć, wprowadzając jednoelektronowy operator energii /jak na stronie 10 / i jednoelektronowy operator prądu elektrycznego \bar{j} . Takie podejście odpowiada zaniedbaniu oddziaływania między elektronami przewodnictwa /przybliżenie pojedynczego elektronu /. W ramach tego przybliżenia wyrażenie /5.10/ redukuje się do następującej postaci / formuła Chestera- Thellunga ^{165/}

$$c = \frac{1}{3\Omega} \text{Tr} \left\langle \left\{ \frac{\partial f_D}{\partial H} \int dt \frac{1}{2} [\bar{j}(t) \cdot \bar{j} + \bar{j} \cdot \bar{j}(t)] \right\} \right\rangle /5.11/$$

gdzie f_D , podobnie jak we wzorze /4.2/, jest rozkładem

Fermiego-Diraca dla stanów jednoelektronowych. Wykonując całkowanie względem zmiennej t we wzorze /5.11/ otrzymujemy formułę Kubo-Greenwooda /4.2/ 166/.

Gdy jednoelektronowy operator przepływu ciepła \bar{j}_q zdefiniujemy następująco:

$$\bar{j}_q = \frac{1}{2} [H \bar{j} + \bar{j} H] - \nu \bar{j} \quad /5.12/$$

to, wykorzystując wzór /5.9/ można pokazać, że: 166/

$$\begin{aligned} \frac{J_q(\text{grad} T = 0)}{J(\text{grad} T = 0)} &= \\ &= \frac{\int dE \left(-\frac{\partial f_D}{\partial E}\right) (E - \nu) \text{Tr} \langle \bar{j} \delta(E-H) \bar{j} \delta(E-H) \rangle}{\int dE \left(-\frac{\partial f_D}{\partial E}\right) \text{Tr} \langle \bar{j} \delta(E-H) \bar{j} \delta(E-H) \rangle} \quad /5.13/ \end{aligned}$$

Wychodząc z następującego ^{10/} rozwinięcia rozkładu Fermiego-Diraca wokół wartości potencjału chemicznego ν :

$$\begin{aligned} f_D(E) = \theta_\nu(E) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \delta'_\nu + \frac{7 \pi^4}{360} (k_B T)^4 \delta'''_\nu + \\ + o\left(\left(\frac{k_B T}{\nu}\right)^6\right) \quad /5.14/ \end{aligned}$$

gdzie $\theta_\nu(E)$ jest funkcją schodkową: $\theta_\nu(E) = \begin{cases} 0 & \text{dla } E > \nu \\ 1 & \text{dla } E \leq \nu \end{cases}$,

otrzymujemy:

$$(E - \nu) f'_D(E) \cong -\frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \delta'_\nu - \frac{7 \pi^4}{90} (k_B T)^4 \delta'''_\nu \quad /5.15/$$

Podstawiając /5.15/ do wzoru /5.13/ i porównując z /5.9/ dostajemy:

$$\begin{aligned} S = -\frac{\pi^2}{3} k_B^2 T c^{-1} \left(\frac{\partial c}{\partial E}\right)_{E=\nu} - \frac{7 \pi^4}{90} k_B^4 T^3 c^{-1} \left(\frac{\partial^3 c}{\partial E^3}\right)_{E=\nu} \\ /5.16/ \end{aligned}$$

Zauważmy, że pierwszy wyraz wzoru /5.16/ pokrywa się ze wzorem Motta /4.1/. Drugi składnik nie wnosi istotnego wkładu do wartości siły termoelektrycznej gdyż, $k_B T < .05 \mu$. W obliczeniach przeprowadzonych dla metali szlachetnych w oparciu o wzór /4.5/, wkład związany z drugim składnikiem nie przekraczał 1% wartości składnika pierwszego.

W dalszej części tego rozdziału przeanalizujemy wyrowadzenie wzoru Rubio /4.7/ z wyrażenia Kubo-Greenwooda /4.2/. Gdy skorzystamy z formalnej zależności wiążącej funkcje Greena ^{31/}:

$$\delta(E - H) = - \frac{1}{2\pi i} (G(E^+) - G(E^-)) \quad /5.17/$$

to można przekształcić wzór /4.2/ do postaci, która stanie się punktem wyjścia do dalszych rozważań:

$$\begin{aligned} c_{xx} &= \frac{1}{\pi \Omega} \int dE \left(- \frac{\partial f_D}{\partial E} \right) \text{Re} \left\{ \text{Tr} \left[\langle j_x G(E^+) j_x G(E^-) \rangle - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \langle j_x G(E^+) j_x G(E^+) \rangle \right] \right\} = \quad /5.18/ \\ &= \frac{1}{3\pi \Omega} \int dE \left(- \frac{\partial f_D}{\partial E} \right) \text{Re} \left\{ \text{Tr} \left[\langle \bar{j} G(E^+) \bar{j} G(E^-) \rangle - \langle \bar{j} G(E^+) \bar{j} G(E^+) \rangle \right] \right\} \end{aligned}$$

Kolejne uproszczenie polega na założeniu, że elektrony w metalu mogą być traktowane jako zdegenerowany gaz elektronowy. Jak już wspomniano, dla ciekłych metali $k_B T < .05 \mu$ i założenie to jest w pełni uzasadnione. Wtedy /5.14/

$$f_D(E) = \Theta_p(E) \quad \text{oraz:}$$

$$- \frac{\partial f_D}{\partial E} = \delta_p \quad /5.19/$$

Wykorzystując zależność /5.19/, wyrażenie na przewodnictwo

/5.18/ można zapisać w postaci:

$$c = \frac{1}{3\pi\Omega} \operatorname{Re} \left\{ \operatorname{Tr} \left[\langle \bar{j} G(\mu^+) \bar{j} G(\mu^-) \rangle \right] - \operatorname{Tr} \left[\langle \bar{j} G(\mu^+) \bar{j} G(\mu^+) \rangle \right] \right\} \quad /5.20/$$

Dokładna analiza sensu fizycznego obu składników wzoru /5.20/ przedstawiona w dodatku D pokazuje, że w układach do opisu których, możemy stosować model prawie swobodnego elektronu, pierwszy składnik ma charakter dominujący. Pomijając drugi składnik we wzorze /5.20/, otrzymujemy następujące wyrażenie określające przewodnictwo elektryczne ciekłego metalu:

$$c = \frac{1}{3\pi\Omega} \operatorname{Re} \left\{ \operatorname{Tr} \left[\langle \bar{j} G(\mu^+) \bar{j} G(\mu^-) \rangle \right] \right\} \quad /5.21/$$

Średnia występująca we wzorze /5.21/ może być stosunkowo prosto policzona w ramach przybliżenia długiej drogi swobodnej elektronu. Przekształcenia matematyczne zostały podane w dodatku D, a końcowym rezultatem jest /porównaj /D.13//:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \left\{ \operatorname{Tr} \left[\langle \bar{j} G(\mu^+) \bar{j} G(\mu^-) \rangle \right] \right\} &= \\ &= \Omega \int \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3} \frac{\frac{k^2}{m^2} \delta(\mu - \operatorname{Re} \Sigma_{\bar{k}\bar{k}} - H_0 \bar{k}\bar{k})}{\int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} W(\mu^+, \mu^-, \bar{k}, \bar{k}') (1 - \cos \Theta_{\hat{k}\hat{k}'}^*) * \\ &\quad * \delta(\mu - \operatorname{Re} \Sigma_{\bar{k}\bar{k}'} - H_0 \bar{k}\bar{k}')} \end{aligned} \quad /5.22/$$

Podstawiając /5.22/ do /5.21/, dochodzimy do następującego wyrażenia określającego oporność właściwą ciekłego metalu:

$$g = \frac{6\pi^3 m}{k_\Delta^3} \int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} W(\mu^+, \mu^-, \bar{k}, \bar{k}') \delta(\mu - \text{Re}\Sigma_{\bar{k}\bar{k}'} - H_{0\bar{k}\bar{k}'}^*) * \\ * (1 - \cos \theta_{\hat{k}\hat{k}'}) \quad /5.23/$$

gdzie k_Δ jest pierwiastkiem równania /D.12/. Wybór wektora \bar{k} , takiego, że $|\bar{k}| = k_\Delta$, jest w równaniu /5.23/ zupełnie dowolny. Wynika to z izotropowości ciekłego metalu. Z izotropowości wynika również, że $W(\mu^+, \mu^-, \bar{k}, \bar{k}')$ jest funkcją tylko kąta między wektorami \bar{k} i \bar{k}' . Ze względu na symetrię ciekłego metalu, wzór /5.23/ można zapisać w nieco innej postaci:

$$g = \frac{2\pi^2}{m k_\Delta} \int \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3} \left\{ \delta(\mu - \text{Re}\Sigma_{\bar{k}\bar{k}} - H_{0\bar{k}\bar{k}}) * \right. \\ * \frac{6\pi^3 m}{k_\Delta^3} \int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} W(\mu^+, \mu^-, \bar{k}, \bar{k}') \delta(\mu - \text{Re}\Sigma_{\bar{k}\bar{k}'} - H_{0\bar{k}\bar{k}'}^*) * \\ * (1 - \cos \theta_{\hat{k}\hat{k}'}) \left. \right\} = \\ = \frac{6\pi^3 m}{k_\Delta^3} \int \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3} W(\mu^+, \mu^-, \bar{k}, \bar{k}') \delta(\mu - \text{Re}\Sigma_{\bar{k}\bar{k}} - H_{0\bar{k}\bar{k}}) * \\ * (1 - \cos \theta_{\hat{k}\hat{k}'}) \quad /5.24/$$

Wzór /5.23/ przypomina swą strukturą wzór Rubio /4.7/, ale jest od niego nieco ogólniejszy. W najprostszym przypadku / $\mu = E_F$, $\text{Re}\Sigma = 0$ / wyrażenie /5.23/ pokrywa się ze wzorem Rubio.

Wzory /5.23/ i /5.24/ są podstawowymi równaniami tej rozprawy. W oparciu o nie zbadamy wpływ efektów wielokrotnego rozpraszania na oporność właściwą ciekłych metali.

6. POSTAĆ FUNKCJI WIERZCHOŁKOWEJ I WZÓR OKREŚLAJĄCY OPORNOŚĆ
WŁAŚCIWĄ DLA RÓŻNYCH PRZYBLIŻEŃ TYPU CPA . 144,146/

Celem tej części rozprawy jest wyprowadzenie wzorów określających funkcje wierzchołkową, a co za tym idzie, oporność właściwą dla poszczególnych przybliżeń typu CPA używanych w teorii ciekłego metalu.

Jak zauważył Popielawski ^{39,41/}, z twierdzenia optycznego /1.29/ wynika, że funkcja wierzchołkowa może być otrzymana jako pochodna funkcjonalna właściwej energii własnej względem uśrednionej funkcji Greena :

$$W(\gamma^+, \gamma^-, \bar{k}, \bar{k}') = \frac{\delta(\Sigma(\gamma^+)_{\bar{k}\bar{k}} - \Sigma(\gamma^-)_{\bar{k}\bar{k}})}{\delta(G(\gamma^+)_{\bar{k}'\bar{k}'} - G(\gamma^-)_{\bar{k}'\bar{k}'})} \quad /6.1/$$

Najprościej można policzyć tę pochodną, gdy przedstawimy różnicę $\Sigma(\gamma^+) - \Sigma(\gamma^-)$ jako funkcję $G(\gamma^+) - G(\gamma^-)$ w reprezentacji fal płaskich. Przed przystąpieniem do obliczeń zauważmy, że dla samouzgodnionej macierzy rozpraszania $\tau(z)$, zdefiniowanej wzorem /3.9/, zachodzi relacja:

$$\tau(\gamma^+) - \tau(\gamma^-) = \tau(\gamma^-)[G(\gamma^+) - G(\gamma^-)]\tau(\gamma^+) \quad /6.2/$$

Dzięki tej zależności, gdy tylko potrafimy wyznaczyć właściwą energię własną jako funkcję zmiennych G i τ , natychmiast możemy podać funkcję wierzchołkową.

Przejdziemy teraz do dyskusji poszczególnych przybliżeń typu CPA omawianych w rozdziale 3. Ze względu na duże trudności numeryczne w obliczeniach uwzględniających korelacje

większej liczby jonów, jak też niemożność porównania funkcji korelacyjnych rzędów: czwartego i wyższych, z wynikami doświadczeń, w tej rozprawie ograniczymy się do wyrazów uwzględniających funkcję korelacyjną trzeciego rzędu.

Na wstępie rozpatrzmy najprostszyp przypadk układu całkowicie nieuporządkowanego / $g \equiv 1$ /. Metoda Faulknera ^{111/} /3.8/ daje:

$$\Sigma(z) = n_i \Omega \tau(z) \quad /6.3/$$

Wykorzystując relację /7.2/, otrzymujemy:

$$\Sigma(\gamma^+)_{\bar{k}\bar{k}} - \Sigma(\gamma^-)_{\bar{k}\bar{k}} = n_i \Omega^2 \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} \tau(\gamma^-)_{\bar{k}\bar{q}} [G(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}} - G(\gamma^-)_{\bar{q}\bar{q}}] \tau(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{k}} \quad /6.4/$$

Oznacza to, że dla układu całkowicie nieuporządkowanego, funkcja wierzchołkowa jest równa :

$$W(\gamma^+, \gamma^-, \bar{k}, \bar{k}') = n_i \Omega^2 |\tau(\gamma^+)_{\bar{k}\bar{k}'}|^2 \quad /6.5/$$

Podstawiając wynik /6.5/ do wzoru Rubio /5.23/, Otrzymujemy wyrażenie zbliżone do uogólnienia wzoru Zimana /4.5/, z tym, że miejsce macierzy rozpraszania t zajmie samouzgodniona macierz rozpraszania τ .

Postać funkcji korelacyjnych wyższych rzędów, związanych z danym przybliżeniem typu CPA, można wyznaczyć posługując się metodą opisaną w dodatku C. Aby dokonać porównania ze wzorem /C.4/, należy przedstawić macierz T w zależności od G_0 i t . Korzystając ze wzorów /6.3/ i /C.5/

otrzymujemy:

$$T(z) = n_i \int \tau(z)_{\bar{R}} d\bar{R} + n_i^2 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 \tau(z)_{\bar{R}_1} G_0(z) \tau(z)_{\bar{R}_2} \\ + n_i^3 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 d\bar{R}_3 \tau(z)_{\bar{R}_1} G_0(z) \tau(z)_{\bar{R}_2} G_0(z) \tau(z)_{\bar{R}_3} \quad /6.6/$$

Bezpośrednio z definicji t i τ /wzory /1.21/ i /3.9//
wynika następujący formalny związek:

$$\tau(z) = t(z) + t(z) G_0(z) \Sigma(z) G_0(z) \tau(z) \quad /6.7/$$

Wykorzystując równanie Dysona, otrzymujemy następującą
zależność między $G(z)$ i $G_0(z)$:

$$G(z) \cong G_0(z) + G_0(z) \int d\bar{R} \tau(z)_{\bar{R}} G_0(z) \quad /6.8/$$

Gdy podstawimy /6.7/ i /6.8/ do /6.6/ i ograniczymy się do
wyrażeń conajwyżej trzeciego rzędu względem macierzy roz-
praszania, dostaniemy:

$$\tau(z)_{\bar{R}} = t(z)_{\bar{R}} + n_i t(z)_{\bar{R}} G_0(z) \int d\bar{R}_1 t(z)_{\bar{R}_1}^* \\ * G_0(z) t(z)_{\bar{R}} \quad /6.9/$$

Uwzględniając zależność /6.9/ w równaniu /6.6/, mamy:

$$T(z) = n_i \int t(z)_{\bar{R}} d\bar{R} + n_i^2 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 t(z)_{\bar{R}_1} G_0(z) t(z)_{\bar{R}_2} \\ + n_i^2 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 t(z)_{\bar{R}_1} G_0(z) t(z)_{\bar{R}_2} G_0(z) t(z)_{\bar{R}_1} \quad /6.10/ \\ + n_i^3 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 d\bar{R}_3 t(z)_{\bar{R}_1} G_0(z) t(z)_{\bar{R}_2} G_0(z) t(z)_{\bar{R}_3}$$

Porównując wyrażenie /6.10/ ze wzorem /C.4/ widzimy, że

$$g^{(3)}(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3) = 1 \quad /6.11/$$

Zatem, jak można było się spodziewać, przybliżenie Faulknera opisuje chaotyczny rozkład jonów w którym nie ma żadnych korelacji. Przedstawione tu rachunki / równania /6.6/-/6.9// miały na celu zilustrowanie metody wyznaczania funkcji korelacyjnych.

Przystąpimy teraz do dokładniejszego rozpatrzenia przybliżeń typu CPA zaproponowanych dla ciekłego metalu. Dla każdego z omawianych przybliżeń, właściwa energia własna jest rozwijana z dokładnością do członów trzeciego rzędu względem macierzy rozpraszania / t lub τ , w zależności od przybliżenia/ na podstawie wzorów /3.26/, /3.27/, /3.22/ oraz tabeli 3.1 i 3.2 / porównaj też dodatek E/. Kolejno omawiana będzie postać funkcji korelacyjnej trzeciego rzędu, funkcja wierzchołkowa oraz wyrażenie określające oporność. Dla większej przejrzystości, w niektórych wzorach pominięto argument z , $z \in \mathbb{C}$ - o ile uzupełnienie o ten argument wszystkich występujących we wzorze wyrażeń jest oczywiste. W zapisie niektórych wyrażeń stosowana jest notacja: $A^\pm = A(\gamma^\pm)$.

SCQCA 23,116/

Na podstawie wzorów /E.9/ i /E.13/ łatwo podać operator właściwej energii własnej z dokładnością do członów trzeciego rzędu względem macierzy rozpraszania:

$$\begin{aligned} \Sigma = & n_i \int d\bar{R}_1 \tau_{\bar{R}_1} + n_i^2 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 \tau_{\bar{R}_1} G \tau_{\bar{R}_2} h(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) + \\ & \hspace{15em} /6.12/ \\ & + n_i^3 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 d\bar{R}_3 \tau_{\bar{R}_1} G \tau_{\bar{R}_2} G \tau_{\bar{R}_3} h(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) h(\bar{R}_2 - \bar{R}_3) + \dots \end{aligned}$$

Średnia macierz rozpraszania przybiera następującą postać
/ porównaj /C.5// :

$$\begin{aligned}
 T = & n_i \int d\bar{R}_1 \tau_{\bar{R}_1} + n_i^2 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 \tau_{\bar{R}_1} G \tau_{\bar{R}_2} h(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) + \\
 & + n_i^3 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 d\bar{R}_3 \tau_{\bar{R}_1} G \tau_{\bar{R}_2} G \tau_{\bar{R}_3} h(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) h(\bar{R}_2 - \bar{R}_3) + \\
 & + n_i^3 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 d\bar{R}_3 \left\{ \tau_{\bar{R}_1} G_0 \tau_{\bar{R}_2} G \tau_{\bar{R}_3} h(\bar{R}_2 - \bar{R}_3) + \tau_{\bar{R}_1} G \tau_{\bar{R}_2}^* \right. \\
 & \left. * G_0 \tau_{\bar{R}_3} h(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) + \tau_{\bar{R}_1} G_0 \tau_{\bar{R}_2} G_0 \tau_{\bar{R}_3} \right\} + n_i^2 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 \tau_{\bar{R}_1} G_0 \tau_{\bar{R}_2}
 \end{aligned}$$

Zastępując w wyrażeniu /6.13/ macierz τ macierzą t /6.9/ i funkcję G przez G_0 /6.8/, a następnie porównując otrzymany wynik z /C.4/, otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
 g^3(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3) = & g(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) \cdot g(\bar{R}_2 - \bar{R}_3) + h(\bar{R}_1 - \bar{R}_3) - \\
 & - \frac{1}{n_i} \delta(\bar{R}_3 - \bar{R}_1) \cdot h(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) \quad /6.14/
 \end{aligned}$$

Tak określona funkcja korelacyjna, aczkolwiek jest symetryczna względem zamiany zmiennych \bar{R}_1 i \bar{R}_3 , nie spełnia tego warunku względem zamiany \bar{R}_2 z którąkolwiek inną zmienną. Poza tym, dla niektórych konfiguracji jonów / np. $\bar{R}_1 \neq \bar{R}_3$ oraz $|\bar{R}_1 - \bar{R}_2|$, $|\bar{R}_2 - \bar{R}_3|$ i $|\bar{R}_3 - \bar{R}_1|$ tak małe, aby $g(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) = g(\bar{R}_2 - \bar{R}_3) = g(\bar{R}_1 - \bar{R}_3) = 0$ / otrzymujemy ujemne wartości $g^3(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3)$ co jest sprzeczne z jej sensem fizycznym. Mało realistyczna postać funkcji korelacyjnych wyższych rzędów to główna wada przybliżenia SCQCA. Jego zaletą jest stosunkowo prosta, w porównaniu z innymi przybliżeniami, postać funkcji wierzchołkowej. W reprezentacji pędowej właściwą energię własną określa równanie /E.11 i E.14/:

$$\begin{aligned} \Sigma_{\bar{k}\bar{k}} &= n_i \Omega \tau_{\bar{k}\bar{k}} + n_i \Omega^2 \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} \tau_{\bar{k}\bar{q}} G_{\bar{q}\bar{q}} \tau_{\bar{q}\bar{k}} * \\ &+ (S(\bar{q}-\bar{k})-1) + n_i \Omega^3 \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} \frac{d\bar{p}}{(2\pi)^3} \tau_{\bar{k}\bar{q}} G_{\bar{q}\bar{q}} * \\ * \tau_{\bar{q}\bar{p}} G_{\bar{p}\bar{p}} \tau_{\bar{p}\bar{k}} (S(\bar{q}-\bar{k})-1) (S(\bar{p}-\bar{k})-1) \end{aligned} \quad /6.15/$$

Na podstawie wzoru /6.15/ możemy zapisać $\Sigma(\gamma^+)_{\bar{k}\bar{k}} - \Sigma(\gamma^-)_{\bar{k}\bar{k}}$ w następującej postaci :

$$\begin{aligned} \Sigma(\gamma^+)_{\bar{k}\bar{k}} - \Sigma(\gamma^-)_{\bar{k}\bar{k}} &= n_i \Omega^2 \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} \tau(\gamma^-)_{\bar{k}\bar{q}} [G(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}} - G(\gamma^-)_{\bar{q}\bar{q}}] * \\ * \tau(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{k}} + n_i \Omega^2 \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} (S(\bar{q}-\bar{k})-1) * \{ (\tau(\gamma^+)_{\bar{k}\bar{q}} - \tau(\gamma^-)_{\bar{k}\bar{q}}) * \\ * G(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}} \tau(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{k}} + \tau(\gamma^-)_{\bar{k}\bar{q}} (G(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}} - G(\gamma^-)_{\bar{q}\bar{q}}) \tau(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{k}} + \\ + \tau(\gamma^-)_{\bar{k}\bar{q}} G(\gamma^-)_{\bar{q}\bar{q}} (\tau(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{k}} - \tau(\gamma^-)_{\bar{q}\bar{k}}) + \end{aligned} \quad /6.16/$$

$$\begin{aligned} + n_i \Omega^3 \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} \frac{d\bar{p}}{(2\pi)^3} \{ \tau(\gamma^+)_{\bar{k}\bar{q}} G(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}} \tau(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{p}} G(\gamma^+)_{\bar{p}\bar{p}} \tau(\gamma^+)_{\bar{p}\bar{k}} - \\ - \tau(\gamma^-)_{\bar{k}\bar{q}} G(\gamma^-)_{\bar{q}\bar{q}} \tau(\gamma^-)_{\bar{q}\bar{p}} G(\gamma^-)_{\bar{p}\bar{p}} \tau(\gamma^-)_{\bar{p}\bar{k}} \} (S(\bar{q}-\bar{k})-1) * \\ * (S(\bar{p}-\bar{k})-1) \end{aligned}$$

Aby policzyć pochodną funkcjonalną ostatniego składnika wzoru /6.16/, skorzystajmy z tożsamości :

$$\begin{aligned} \tau_{\bar{k}\bar{q}}^+ G_{\bar{q}\bar{q}}^+ \tau_{\bar{q}\bar{p}}^+ G_{\bar{p}\bar{p}}^+ \tau_{\bar{p}\bar{k}}^+ - \tau_{\bar{k}\bar{q}}^- G_{\bar{q}\bar{q}}^- \tau_{\bar{q}\bar{p}}^- G_{\bar{p}\bar{p}}^- \tau_{\bar{p}\bar{k}}^- = \\ \underline{(\tau_{\bar{k}\bar{q}}^+ - \tau_{\bar{k}\bar{q}}^-) G_{\bar{q}\bar{q}}^+ \tau_{\bar{q}\bar{p}}^+ G_{\bar{p}\bar{p}}^+ \tau_{\bar{p}\bar{k}}^+} + \tau_{\bar{k}\bar{p}}^- (G_{\bar{q}\bar{q}}^+ - G_{\bar{q}\bar{q}}^-) \tau_{\bar{q}\bar{p}}^+ G_{\bar{p}\bar{p}}^+ \tau_{\bar{p}\bar{k}}^+ + \\ + \tau_{\bar{k}\bar{q}}^- G_{\bar{q}\bar{q}}^- (\tau_{\bar{q}\bar{p}}^+ - \tau_{\bar{q}\bar{p}}^-) G_{\bar{p}\bar{p}}^+ \tau_{\bar{p}\bar{k}}^+ + \end{aligned} \quad /6.17/$$

$$+ \tau_{\bar{k}\bar{q}}^- G_{\bar{q}\bar{q}}^- \tau_{\bar{q}\bar{p}}^- (G_{\bar{p}\bar{p}}^+ - G_{\bar{p}\bar{p}}^-) \tau_{\bar{p}\bar{k}}^+ + \underline{\tau_{\bar{k}\bar{q}}^- G_{\bar{q}\bar{q}}^- \tau_{\bar{q}\bar{p}}^- G_{\bar{p}\bar{p}}^- (\tau_{\bar{p}\bar{k}}^+ - \tau_{\bar{p}\bar{k}}^-)}$$

Z wzoru /6.2/ wynika, że człony podkreślone w wyrażeniu /6.17/ dają składniki funkcji wierzchołkowej, czwartego rzędu względem macierzy rozpraszania. W dalszych rozważaniach będą one pominięte. Tak więc funkcja wierzchołkowa dla przybliżenia SCQA przybiera postać:

$$W(\gamma^*, \gamma; \bar{k}, \bar{k}') = n_i \Omega^2 |\tau(\gamma^*)_{\bar{k}\bar{k}'}|^2 S(\bar{k} - \bar{k}') +$$

$$+ n_i \Omega^3 2 \operatorname{Re} \left\{ \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} \tau_{\bar{k}\bar{k}'} \tau_{\bar{k}'\bar{q}}^+ G_{\bar{q}\bar{q}}^+ \tau_{\bar{q}\bar{k}}^+ S(\bar{k} - \bar{k}') (S(\bar{q} - \bar{k}) - 1) \right\} \quad /6.18/$$

Podstawienie wyrażenia /6.18/ do wzoru Rubio /5.23/, doprowadza do następującego rezultatu:

$$g = g^{\text{II}} + g^{\text{III}} \quad /6.19/$$

gdzie:

$$g^{\text{II}} = \frac{6\pi^3 m n_i \Omega^2}{k_\Delta^3} \int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} |\tau(\gamma^*)_{\bar{k}\bar{k}'}|^2 S(\bar{k} - \bar{k}') * \quad /6.20/$$

$$* (1 - \cos \theta_{\hat{k}\hat{k}'}^{\uparrow\uparrow}) \delta(\gamma - \operatorname{Re} \Sigma_{\bar{k}\bar{k}'} - H_{o\bar{k}\bar{k}'})$$

oraz

$$g^{\text{III}} = \frac{6\pi^3 m n_i \Omega^3}{k_\Delta^3} 2 \operatorname{Re} \left\{ \int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} S(\bar{k} - \bar{k}') \cdot (1 - \cos \theta_{\hat{k}\hat{k}'}^{\uparrow\uparrow}) \tau(\gamma^*)_{\bar{k}\bar{k}'} * \right.$$

$$* \delta(\gamma - \operatorname{Re} \Sigma_{\bar{k}\bar{k}'} - H_{o\bar{k}\bar{k}'}) \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} (S(\bar{k} - \bar{q}) - 1) * \quad /6.21/$$

$$\left. * \tau(\gamma^*)_{\bar{k}\bar{q}} G(\gamma^*)_{\bar{q}\bar{q}} \tau(\gamma^*)_{\bar{q}\bar{k}} \right\}$$

Porównując ze sobą wzory /6.20/ i /6.21/, można zauważyć jak ^{u k} wzrastają trudności numeryczne, gdy we wzorze na oporność

uwzględnimy efekty wielokrotnego rozpraszania. W wyrażeniu /6.21/ występują pozadiagonalne elementy macierzy rozpraszania \mathcal{C} /patrz dodatek B/, których policzenie numeryczne jest bardzo skomplikowane. Metodę uproszczenia wzoru /6.21/ tak, aby mógł być on zastosowany do obliczeń oporności właściwej dla ciekłych metali, omówimy w rozdziałach 7 i 9.

EMA 16/

Rozwiązując układ równań /E.1/, /E.2/, /E.3/ dochodzimy do następującego wyrażenia określającego właściwą energię własną dla przybliżenia EMA :

$$\begin{aligned} \Sigma = & n_i \int \mathcal{C}_{\bar{R}_1} d\bar{R}_1 + n_i^2 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 h(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) \mathcal{C}_{\bar{R}_1} G \mathcal{C}_{\bar{R}_2} + \\ & + n_i^3 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 d\bar{R}_3 \mathcal{C}_{\bar{R}_1} \cdot G \cdot \mathcal{C}_{\bar{R}_2} \cdot G \cdot \mathcal{C}_{\bar{R}_3} \cdot h(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) h(\bar{R}_1 - \bar{R}_3) + \\ & + n_i^2 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 \mathcal{C}_{\bar{R}_1} G \mathcal{C}_{\bar{R}_2} G \mathcal{C}_{\bar{R}_1} \cdot h(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) + \\ & + n_i^3 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 d\bar{R}_3 \mathcal{C}_{\bar{R}_1} G \mathcal{C}_{\bar{R}_2} G \mathcal{C}_{\bar{R}_3} \cdot \{ h(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) h(\bar{R}_1 - \bar{R}_3) h(\bar{R}_3 - \bar{R}_2) + \\ & + h(\bar{R}_1 - \bar{R}_3) h(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) + h(\bar{R}_3 - \bar{R}_1) h(\bar{R}_3 - \bar{R}_2) \} \end{aligned} \quad /6.22/$$

Z powyższego wzoru /6.22/ widać, że właściwa energia własna w przybliżeniu EMA daje się zapisać jako właściwa energia własna dla SCQCA i dwa składniki dodatkowe. Dzięki temu spostrzeżeniu łatwo podać funkcję korelacyjną trzeciego rzędu dla EMA:

$$\begin{aligned}
g_{EMA}^{(3)}(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3) &= g_{SCQCA}^{(3)}(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3) + \frac{1}{n_i} \delta(\bar{R}_1 - \bar{R}_3) h(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) + \\
&+ g(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) \cdot h(\bar{R}_1 - \bar{R}_3) \cdot h(\bar{R}_2 - \bar{R}_3) + h(\bar{R}_1 - \bar{R}_3) \cdot h(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) = \\
&= g(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) g(\bar{R}_2 - \bar{R}_3) g(\bar{R}_3 - \bar{R}_1) \quad /6.23/
\end{aligned}$$

gdzie $g_{SCQCA}^{(3)}$ określone jest wzorem /6.14/. Funkcja korelacyjna trzeciego rzędu jest dla przybliżenia EMA określona przybliżeniem Kirkwooda /2.17/. Ponieważ przybliżenie /2.17/ nieźle oddaje charakter realnej funkcji korelacyjnej ciekłego metalu / patrz rozdział 3/, można się spodziewać, że EMA powinno dawać lepsze rezultaty niż SCQCA. Niestety, wzory otrzymane w ramach tego przybliżenia są znacznie bardziej skomplikowane pod względem numerycznym, niż dla innych przybliżeń.

Funkcję wierzchołkową otrzymujemy podobną metodą, jak dla przybliżenia SCQCA / porównaj wzory /6.16/ i /6.17/ /. Żmudne rachunki doprowadzają do następującego rezultatu:

$$\begin{aligned}
W(\gamma^+, \gamma^-, \bar{k}, \bar{k}') &= n_i \Omega^2 S(\bar{k} - \bar{k}') |\epsilon(\gamma^+)_{\bar{k}\bar{k}'}|^2 + \\
&+ n_i^2 \Omega^3 2 \operatorname{Re} \left\{ \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} S(\bar{k} - \bar{k}') h(\bar{k} - \bar{q}) \epsilon(\gamma^-)_{\bar{k}\bar{k}'} \epsilon(\gamma^+)_{\bar{k}'\bar{q}} G(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}} \epsilon(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{k}} \right\} \\
&+ n_i^2 \Omega^3 2 \operatorname{Re} \left\{ \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} S(\bar{k} - \bar{k}') h(\bar{k}' - \bar{q}) \epsilon(\gamma^-)_{\bar{k}\bar{k}'} \epsilon(\gamma^+)_{\bar{k}'\bar{q}} G(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}} \epsilon(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{k}} \right\} + \\
&- n_i^3 \Omega^3 2 \operatorname{Re} \left\{ \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} \epsilon(\gamma^-)_{\bar{k}\bar{k}'} \epsilon(\gamma^+)_{\bar{k}'\bar{q}} G(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}} \epsilon(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{k}} * \right. \\
&\quad \left. * \int d\bar{s} d\bar{u} h(\bar{s}) e^{i\bar{s}\bar{k}'} h(\bar{u}) e^{-i\bar{u}\bar{k}} g(|\bar{s} - \bar{u}|) e^{i\bar{q}(\bar{s} - \bar{u})} \right\} \quad /6.24/
\end{aligned}$$

Warto nadmienić, że wyrażenie /6.24/ pokrywa się w najniższych rzędach względem macierzy rozpraszania z funkcją wierzchołkową otrzymaną przez Roth ^{156/} bezpośrednio z analizy równania Bethe-Salpetera /1.28/ dla EMA. Jak można było oczekiwać na podstawie wyrażenia określającego właściwą energię własną /6.22/, funkcja wierzchołkowa w przybliżeniu EMA jest sumą funkcji wierzchołkowej dla przybliżenia SCOCA /6.18/ i wyrazów dodatkowych. Zauważmy, że trzeci składnik wzoru /6.24/ różni się od drugiego tylko zamianą zmiennych \bar{k} i \bar{k}' . W rozdziale 5 pokazano, że z symetrii ciekłego metalu wynika symetryczność wzoru określającego oporność właściwą względem takiej zamiany zmiennych /5.24/. Zatem trzeci składnik /6.24/ daje taki sam wkład do oporności właściwej, jak drugi składnik. Wobec powyższego, w przypadku przybliżenia EMA otrzymujemy następujące wyrażenie określające oporność właściwą ciekłego metalu:

$$\zeta = \zeta^{\text{II}} + 2 \zeta^{\text{III}} + \zeta' \quad /6.25/$$

gdzie:

$$\zeta' = \frac{6\pi^3 m}{k_A^3} \int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} (1 - \cos \theta_{\hat{k}\hat{k}'}) \delta(\gamma - \text{Re} \Sigma_{\bar{k}'\bar{k}'} - H_0 \bar{k}'\bar{k}') * \\ * n_i^3 \Omega^3 2 \text{Re} \left\{ \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} \tau(\gamma^-)_{\bar{k}'\bar{k}'} \tau(\gamma^+)_{\bar{k}'\bar{q}} G(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}} \tau(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{k}} * \right. \\ \left. * \int d\bar{s} d\bar{u} h(\bar{s}) e^{i\bar{s}\bar{k}'} h(\bar{u}) e^{-i\bar{u}\bar{k}} g(|\bar{s}-\bar{u}|) e^{-i\bar{q}(\bar{s}-\bar{u})} \right\} \quad /6.26/$$

Warto zauważyć, że wzór /6.25/ określa rozkład oporności właściwej względem pojęcia "odchylenia od całkowitego

nieuporządkowania" układu / jeżeli za miarę takiego odchylenia przyjmimy funkcję $h=g-1$ /.

SE 15/

Korzystając ze wzorów /E.20/ i /E.21/ otrzymujemy następujące wyrażenie określające właściwą energię własną dla przybliżenia SE:

$$\begin{aligned} \Sigma = & n_i \int d\bar{R}_1 \tau_{\bar{R}_1} + n_i^2 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 \tau_{\bar{R}_1} G \tau_{\bar{R}_2} h(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) + \\ & + n_i^3 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 d\bar{R}_3 \tau_{\bar{R}_1} G \tau_{\bar{R}_2} G \tau_{\bar{R}_3} h(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) h(\bar{R}_2 - \bar{R}_3) + \\ & + n_i^3 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 d\bar{R}_3 \tau_{\bar{R}_1} G \tau_{\bar{R}_2} G \tau_{\bar{R}_3} h(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) h(\bar{R}_1 - \bar{R}_3) + \\ & + n_i^2 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 \tau_{\bar{R}_1} G \tau_{\bar{R}_2} G \tau_{\bar{R}_1} h(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) \end{aligned} \quad /6.27/$$

Funkcja korelacyjna trzeciego rzędu związana z tym przybliżeniem ma postać:

$$g_{SE}^{(3)}(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3) = g(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) [g(\bar{R}_2 - \bar{R}_3) + h(\bar{R}_1 - \bar{R}_3)] \quad /6.28/$$

Łatwo spostrzec, że tak określona /6.28/ funkcja korelacyjna ma szereg niefizycznych własności. Na przykład, gdy $|\bar{R}_1 - \bar{R}_2|$ oraz $|\bar{R}_2 - \bar{R}_3|$ są zbliżone do pierwszego maksimum $g(r)$, wówczas $g_{SE}^{(3)}(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3)$ nie znika nawet dla \bar{R}_1 i \bar{R}_3 dowolnie bliskich siebie - nie jest zatem uwzględniony

twardy rdzeń jonu w ciekłym metalu. Podobnie jak dla przybliżenia SCQCA /6.14/, wyrażenie /6.28/ nie gwarantuje nieujemności $g_{SE}^{(3)}$. Największą jednak wadą $g_{SE}^{(3)}$ wydaje się być brak symetrii względem zmiennych $\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3$.

Jeżeli policzymy elementy macierzowe właściwej energii własnej na podstawie wzorów /E.22/ i /E.23/, a następnie zastosujemy tę samą metodę obliczania funkcji wierzchołkowej

co dla przybliżeń SCQCA i EMA, wówczas otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
 W(\gamma^+, \gamma^-, \bar{k}, \bar{k}') &= n_i \Omega^2 |\tau(\gamma^+)_{\bar{k}\bar{k}'}|^2 S(\bar{k}-\bar{k}') + \\
 &+ n_i \Omega^3 2 \operatorname{Re} \left\{ \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} \tau(\gamma^-)_{\bar{k}\bar{k}'} \tau(\gamma^+)_{\bar{k}\bar{q}} G(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}} \tau(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{k}} (S(\bar{q}-\bar{k})-1) \right. \\
 &\quad \left. * S(\bar{k}-\bar{k}') \right\} + n_i^2 \Omega^3 \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} h(\bar{q}-\bar{k}') \left\{ S(\bar{k}-\bar{q}) \tau(\gamma^-)_{\bar{k}\bar{k}'} \tau(\gamma^+)_{\bar{k}\bar{q}} \right. \\
 &\quad \left. * G(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}} \tau(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{k}} + S(\bar{k}-\bar{k}') \tau(\gamma^-)_{\bar{k}\bar{q}} G(\gamma^-)_{\bar{q}\bar{q}} \tau(\gamma^-)_{\bar{q}\bar{k}} \tau(\gamma^+)_{\bar{k}\bar{k}'} \right\} / 6.29/
 \end{aligned}$$

Funkcja wierzchołkowa określona wzorem /6.29/ mogłaby być zespolona przy pewnym wyborze macierzy rozpraszania i czynnika strukturalnego, a to byłoby sprzeczne z jej sensem fizycznym. Problem ten wymaga bardziej szczegółowego omówienia. Można zauważyć, że dla przybliżeń SCQCA, EMA i SE właściwa energia własna ma postać:

$$\begin{aligned}
 \Sigma &= n_i \int d\bar{R}_1 \tau_{\bar{R}_1} + n_i^2 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 \tau_{\bar{R}_1} G \tau_{\bar{R}_2} h(\bar{R}_1-\bar{R}_2) + \\
 &+ \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 d\bar{R}_3 \tau_{\bar{R}_1} G \tau_{\bar{R}_2} G \tau_{\bar{R}_3} \Phi(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3) \quad /6.30/
 \end{aligned}$$

Wtedy:

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{\bar{k}\bar{k}} &= n_i \Omega \tau_{\bar{k}\bar{k}} + n_i^2 \Omega^2 \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} \tau_{\bar{k}\bar{q}} G_{\bar{q}\bar{q}} \tau_{\bar{q}\bar{k}} h(\bar{k}-\bar{q}) + \\
 &+ \Omega^2 \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} \frac{d\bar{p}}{(2\pi)^3} \tau_{\bar{k}\bar{q}} G_{\bar{q}\bar{q}} \tau_{\bar{q}\bar{p}} G_{\bar{p}\bar{p}} \tau_{\bar{p}\bar{k}} \Phi(\bar{k}, \bar{q}, \bar{p}) \quad /6.31/
 \end{aligned}$$

gdzie

$$\begin{aligned}
 \Phi(\bar{k}, \bar{q}, \bar{p}) &= \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 d\bar{R}_3 e^{i\bar{R}_1(\bar{k}-\bar{q})} e^{i\bar{R}_2(\bar{q}-\bar{p})} * \\
 &\quad * e^{i\bar{R}_3(\bar{p}-\bar{k})} \Phi(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3) \quad /6.32/
 \end{aligned}$$

Gdy zastosujemy poprzednio omówioną metodę obliczania funkcji wierzchołkowej, a w szczególności równanie /6.17/ dla wyróżnienia wyrazów trzeciego rzędu względem macierzy rozpraszania, otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
 W(\gamma^+, \gamma^-, \bar{k}, \bar{k}') &= n_i \Omega^2 |\tau(\gamma^+)_{\bar{k}\bar{k}'}|^2 S(\bar{k}-\bar{k}') + \\
 &+ 2 \operatorname{Re} \left\{ n_i^2 \Omega^3 \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} h(\bar{k}-\bar{q}) \tau(\gamma^-)_{\bar{k}\bar{k}'} \tau(\gamma^+)_{\bar{k}'\bar{q}} G(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}} \tau(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{k}} \right\} + \\
 &+ \Omega^2 \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} \left\{ \tau(\gamma^-)_{\bar{k}\bar{k}'} \tau(\gamma^+)_{\bar{k}'\bar{q}} G(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}} \tau(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{k}} \Phi(\bar{k}, \bar{k}', \bar{q}) + \right. \\
 &+ \left. \tau(\gamma^-)_{\bar{k}\bar{q}} G(\gamma^-)_{\bar{q}\bar{q}} \tau(\gamma^-)_{\bar{q}\bar{k}'} \tau(\gamma^+)_{\bar{k}'\bar{k}} \Phi(\bar{k}, \bar{q}, \bar{k}') \right\} \quad /6.33/
 \end{aligned}$$

Aby tak określona funkcja wierzchołkowa była rzeczywista, musi zachodzić:

$$\Phi(\bar{k}, \bar{k}, \bar{q}) = \Phi(\bar{k}, \bar{q}, \bar{k}) \quad /6.34/$$

Warunek /6.34/ jest spełniony, gdy:

$$\Phi(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3) = \Phi(\bar{R}_3, \bar{R}_2, \bar{R}_1) \quad /6.35/$$

Łatwo widać, że warunek /6.35/ jest spełniony przez przybliżenia SCQCA i EMA, natomiast przybliżenie SE /6.27/ go nie spełnia i dlatego funkcja wierzchołkowa nie musi być rzeczywista. Zauważmy jednak, że rozkład /6.17/, aczkolwiek najbardziej oczywisty, nie jest jedynym możliwym wyróżnieniem członów trzeciego rzędu względem macierzy rozpraszania

Innym, alternatywnym rozkładem jest:

$$\begin{aligned}
 &\tau_{\bar{k}\bar{p}}^+ G_{\bar{p}\bar{p}}^+ \tau_{\bar{p}\bar{q}}^+ G_{\bar{q}\bar{q}}^+ \tau_{\bar{q}\bar{k}}^+ - \tau_{\bar{k}\bar{p}}^- G_{\bar{p}\bar{p}}^- \tau_{\bar{p}\bar{q}}^- G_{\bar{q}\bar{q}}^- \tau_{\bar{q}\bar{k}}^- = \\
 &= \frac{1}{2} \left\{ \tau_{\bar{k}\bar{p}}^- (G_{\bar{p}\bar{p}}^+ - G_{\bar{p}\bar{p}}^-) \tau_{\bar{p}\bar{q}}^+ G_{\bar{q}\bar{q}}^+ \tau_{\bar{q}\bar{k}}^+ + \tau_{\bar{k}\bar{p}}^+ (G_{\bar{p}\bar{p}}^+ - G_{\bar{p}\bar{p}}^-) \tau_{\bar{p}\bar{q}}^- G_{\bar{q}\bar{q}}^- \tau_{\bar{q}\bar{k}}^- + \right. \\
 &+ \left. \tau_{\bar{k}\bar{p}}^- G_{\bar{p}\bar{p}}^- \tau_{\bar{p}\bar{q}}^- (G_{\bar{q}\bar{q}}^+ - G_{\bar{q}\bar{q}}^-) \tau_{\bar{q}\bar{k}}^+ + \tau_{\bar{k}\bar{p}}^+ G_{\bar{p}\bar{p}}^+ \tau_{\bar{p}\bar{q}}^+ (G_{\bar{q}\bar{q}}^+ - G_{\bar{q}\bar{q}}^-) \tau_{\bar{q}\bar{k}}^- \right\} + \\
 &\quad + (\text{wyrazy czwartego rzędu wg. } \tau) /6.36/
 \end{aligned}$$

Można łatwo policzyć, że różnica między wyrazami trzeciego rzędu wzorów /6.17/a /6.36/ jest wyrażeniem czwartego rzędu względem macierzy rozpraszania. Gdy właściwa energia własna dana jest wzorem /6.31/, zastosowanie /6.36/ do obliczania funkcji wierzchołkowej, doprowadza do następującego wyniku:

$$\begin{aligned}
 W(p^+, p^-, \bar{k}, \bar{k}') &= n_i \Omega^2 |\epsilon(p^+)_{\bar{k}\bar{k}'}|^2 S(\bar{k}-\bar{k}') + \\
 &+ n_i^2 \Omega^3 2 \operatorname{Re} \left\{ \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} \epsilon(p^-)_{\bar{k}\bar{k}'} \epsilon(p^+)_{\bar{k}'\bar{q}} G(p^+)_{\bar{q}\bar{q}} \epsilon(p^+)_{\bar{q}\bar{k}} h(\bar{k}-\bar{q}) \right\} + \\
 &+ \Omega^2 \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} \left\{ \operatorname{Re} \left[\epsilon(p^-)_{\bar{k}\bar{k}'} \epsilon(p^+)_{\bar{k}'\bar{q}} G(p^+)_{\bar{q}\bar{q}} \epsilon(p^+)_{\bar{q}\bar{k}} \right. \right. \\
 &\left. \left. * \Phi(\bar{k}, \bar{k}', \bar{q}) \right] + \operatorname{Re} \left[\epsilon(p^+)_{\bar{k}\bar{q}} G(p^+)_{\bar{q}\bar{q}} \epsilon(p^+)_{\bar{q}\bar{k}'} \epsilon(p^-)_{\bar{k}\bar{k}'} \Phi(\bar{k}, \bar{q}, \bar{k}') \right] \right\}
 \end{aligned}$$

Tak określona funkcja wierzchołkowa zawsze jest rzeczywista. Widać, że gdy zachodzi warunek /6.34/, rezultaty /6.33/ i /6.37/ są równoważne. Z tego względu wyniki, otrzymane dla SCQCA i EMA w oparciu o oba rozkłady, są identyczne. Opierając się na rozkładzie /6.36/, dostajemy następujące wyrażenie na oporność właściwą dla przybliżenia SE :

$$\mathcal{S} = \mathcal{S}^{\text{II}} + 1.5 \mathcal{S}^{\text{III}} + \mathcal{S}^{\text{IV}} \quad /6.38/$$

gdzie :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{S}^{\text{II}} &= \frac{6\pi^3 m}{k_A^3} \int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} (1 - \cos \theta_{\hat{k}\hat{k}'}^i) \delta(p - \operatorname{Re} \Sigma_{\bar{k}\bar{k}'} - H_0 \bar{k}\bar{k}') * \\
 &* n_i^2 \Omega^3 \operatorname{Re} \left\{ \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} h(\bar{q}-\bar{k}') S(\bar{k}-\bar{q}) \epsilon(p^-)_{\bar{k}\bar{k}'} * /6.39/ \right. \\
 &\left. * \epsilon(p^+)_{\bar{k}'\bar{q}} G(p^+)_{\bar{q}\bar{q}} \epsilon(p^+)_{\bar{q}\bar{k}} \right\}
 \end{aligned}$$

Jak wspomniano w rozdziale 3 i dodatku E, przybliżenia QCA i SCQCA są "izomorficzne" / morfizm wyznacza zamiana zmiennych $(t, G_0) \leftrightarrow (\varepsilon, G)$ /. Właściwa energia własna określona jest wzorem analogicznym do /6.12/:

$$\Sigma = n_i \int t_{\bar{R}} d\bar{R} + n_i^2 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 t_{\bar{R}_1} G_0 t_{\bar{R}_2} h(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) + \\ + n_i^3 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 d\bar{R}_3 t_{\bar{R}_1} G_0 t_{\bar{R}_2} G_0 t_{\bar{R}_3} h(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) h(\bar{R}_2 - \bar{R}_3) /6.40/$$

Funkcja korelacyjna trzeciego rzędu wyraża się wzorem:

$$g_{QCA}^{(3)}(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3) = g(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) \cdot g(\bar{R}_2 - \bar{R}_3) - \frac{1}{n_i} g(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) \delta(\bar{R}_1 - \bar{R}_3) \\ /6.41/$$

i podobnie jak w przypadku przybliżeń SCQCA i SE, źle opisuje korelacje jonów w \bar{R}_1 i \bar{R}_3 .

Analogiczne obliczenia, jak w przypadku przybliżenia SCQCA, doprowadzają do następującego wyrażenia opisującego właściwą energię własną /porównaj z /6.16//:

$$\Sigma(\nu^+)_{\bar{k}\bar{k}} - \Sigma(\nu^-)_{\bar{k}\bar{k}} = n_i \Omega^2 \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} t(\nu^-)_{\bar{k}\bar{q}} (G_0(\nu^+)_{\bar{q}\bar{q}} - \\ - G_0(\nu^-)_{\bar{q}\bar{q}}) t(\nu^+)_{\bar{q}\bar{k}} S(\bar{k} - \bar{q}) + n_i \Omega^3 \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} \frac{d\bar{p}}{(2\pi)^3} * \\ * \{ t(\nu^-)_{\bar{k}\bar{q}} (G_0(\nu^+)_{\bar{q}\bar{q}} - G_0(\nu^-)_{\bar{q}\bar{q}}) t(\nu^+)_{\bar{q}\bar{p}} G_0(\nu^+)_{\bar{p}\bar{p}} t(\nu^+)_{\bar{p}\bar{k}} * \\ * S(\bar{q} - \bar{k}) [S(\bar{p} - \bar{k}) - 1] + t(\nu^-)_{\bar{k}\bar{q}} G_0(\nu^-)_{\bar{q}\bar{q}} t(\nu^-)_{\bar{q}\bar{p}} (G_0(\nu^+)_{\bar{p}\bar{p}} \\ - G_0(\nu^-)_{\bar{p}\bar{p}}) t(\nu^+)_{\bar{p}\bar{k}} S(\bar{p} - \bar{k}) [S(\bar{q} - \bar{k}) - 1] \} \\ /6.42/$$

Zasadnicza trudność w otrzymaniu funkcji wierzchołkowej dla przybliżenia QCA jest związana z tym, że we wzorze /6.42/ występuje różnica swobodnych funkcji Greena, a nie, jak na przykład w /6.16/, różnica średnich funkcji Greena.

W sposób formalny możemy wyrazić $G_0^+ - G_0^-$ przez $G^+ - G^-$, odejmując stronami równania Dysona /1.25/ dla różnych argumentów. Bezpośredni rachunek doprowadza do następującego wyniku:

$$G_0(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}} - G_0(\gamma^-)_{\bar{q}\bar{q}} = (1 - \Sigma(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}} G_0(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}}) * \\ (1 - \Sigma(\gamma^-)_{\bar{q}\bar{q}} G_0(\gamma^-)_{\bar{q}\bar{q}}) (G(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}} - G(\gamma^-)_{\bar{q}\bar{q}}) - \\ - G_0(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}} G(\gamma^-)_{\bar{q}\bar{q}} (\Sigma(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}} - \Sigma(\gamma^-)_{\bar{q}\bar{q}}) \quad /6.43/$$

Różnica właściwych energii własnych zawiera człony conajmniej kwadratowe względem macierzy rozpraszania i stąd, wydawałoby się, że ograniczenie wzoru /6.43/ do wyrazów w najniższych rzędach powinno wyglądać następująco:

$$G_0(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}} - G_0(\gamma^-)_{\bar{q}\bar{q}} = (G(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}} - G(\gamma^-)_{\bar{q}\bar{q}}) * \{ 1 - \\ - (\Sigma(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}} G_0(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}} + \Sigma(\gamma^-)_{\bar{q}\bar{q}} G_0(\gamma^-)_{\bar{q}\bar{q}}) \} \quad /6.44/$$

Uwzględnienie /6.44/ we wzorze /6.42/ doprowadza do następującego wyniku:

$$W(\gamma^+, \gamma^-, \bar{k}, \bar{k}') = n_i \Omega^2 |t(\gamma^+)_{\bar{k}\bar{k}'}|^2 S(\bar{k} - \bar{k}') + \\ + n_i \Omega^3 2 \operatorname{Re} \left\{ \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} S(\bar{k} - \bar{k}') (S(\bar{q} - \bar{k}) - 1) t(\gamma^-)_{\bar{k}\bar{k}'} t(\gamma^+)_{\bar{k}\bar{q}} * \right. \\ \left. G(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{q}} t(\gamma^+)_{\bar{q}\bar{k}} \right\} - n_i \Omega^2 |t(\gamma^+)_{\bar{k}\bar{k}'}|^2 S(\bar{k} - \bar{k}') * \\ * 2 \operatorname{Re} \left\{ \Sigma(\gamma^+)_{\bar{k}\bar{k}'} G_0(\gamma^+)_{\bar{k}\bar{k}'} \right\} \quad /6.45/$$

Zastosowanie wzoru /6.44/ do zamiany $G_0^+ - G_0^-$ na $G^+ - G^-$ nie doprowadza do dobrego wyniku. We wzorze określającym oporność właściwa ciekłego metalu /5.23/ \bar{k} i \bar{k}' są takie, że $k = k' = k_A$ / porównaj równanie /D.12//. Wtedy $\text{Re}\{\Sigma(\mathcal{P}^+)_{\bar{k}\bar{k}} G_0(\mathcal{P}^+)_{\bar{k}\bar{k}}\} = 1$, a zatem ostatni składnik w wyrażeniu /6.45/, który był uważany za wyraz wyższego rzędu względem macierzy rozpraszania od składnika pierwszego, wnosi do wyrażenia na oporność /6.45/ wkład tego samego rzędu niezależnie od siły oddziaływania elektron-jon. Wynik taki jest sprzeczny z ideą wyróżnienia członów różnych rzędów względem macierzy rozpraszania tak, aby składniki wyższych rzędów szybciej zniknęły, gdy maleje oddziaływanie elektron-jon. Aby otrzymać poprawną funkcję wierzchołkową dla przybliżenia OCA należałoby skorzystać ze wzoru /6.43/ co, jak można przypuszczać, doprowadzi do skomplikowanego równania całkowego. Istota problemu polega na zastąpieniu osobliwej w przestrzeni pędów funkcji G_0 przez nieosobliwą G . Pominięcie drugiego składnika we wzorze /6.43/ nie daje dobrych rezultatów.

IY 117/

Dla przybliżenia IY właściwa energia własna wyraża się wzorem:

$$\begin{aligned} \Sigma(z) = & n_i \int \mathcal{C}_{\bar{R}} d\bar{R} + n_i^2 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 \mathcal{C}_{\bar{R}_1} G_0 \mathcal{C}_{\bar{R}_2} h(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) \\ & n_i^3 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 d\bar{R}_3 \mathcal{C}_{\bar{R}_1} G_0 \mathcal{C}_{\bar{R}_2} G_0 \mathcal{C}_{\bar{R}_3} h(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) h(\bar{R}_2 - \bar{R}_3) \\ & n_i^2 \int d\bar{R}_1 d\bar{R}_2 \mathcal{C}_{\bar{R}_1} G_0 \mathcal{C}_{\bar{R}_2} G_0 \mathcal{C}_{\bar{R}_1} h(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) \end{aligned} \quad /6.46/$$

Ze względu na występowanie swobodnej funkcji Greena w wyrażeniu określającym Σ /6.46/, można spodziewać się tych samych trudności w otrzymaniu funkcji wierzchołkowej, co

dla przybliżenia QCA.

W uzupełnieniu dyskusji postaci funkcji korelacyjnych trzeciego rzędu, związanych z poszczególnymi metodami typu CPA, dodajmy, że dla przybliżenia IY:

$$g_{IY}^{(3)}(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3) = g(\bar{R}_1 - \bar{R}_2) g(\bar{R}_2 - \bar{R}_3) \quad /6.47/$$

Wprowadźmy tak określona funkcja jest nieujemna / porównaj dyskusję funkcji $g^{(3)}$ dla SCQCA /, ale nie uwzględnia w sposób prawidłowy korelacji pomiędzy jonami w \bar{R}_1 i \bar{R}_3 .

Obliczenia przedstawione w dalszej części rozprawy są oparte o wyniki dla przybliżeń: SCQCA / wzory: /6.19/, /6.20/ i /6.21// oraz EMA / wzory: /6.25/ i /6.26//. W przypadku tych przybliżeń zastosowana metoda łatwo doprowadziła do wyrażenia określającego oporność właściwą, które uwzględniało korelacje między trójkami jonów. Dodatkową zaletą przybliżenia SCQCA jest to, że otrzymane wzory są najprostsze pod względem matematycznym, a z kolei za użyciem EMA przemawia to, że najlepiej opisuje ono strukturę ciekłego metalu. Pozostałe przybliżenia: SE, QCA i IY nie będą dalej rozpatrywane. Wydaje się, że przybliżenie SE jest związane z najmniej realistyczną funkcją korelacyjną trzeciego rzędu ^{65/}, a dla przybliżeń QCA i IY zaproponowana metoda nie doprowadziła do dobrych rezultatów. Poza tym w przypadku przybliżenia SE nie otrzymano jednoznacznego wyróżnienia członów trzeciego rzędu względem macierzy rozpraszania w funkcji wierzchołkowej.

7. UPROSZCZENIE WYRAŻENIA OKREŚLAJĄCEGO OPORNOŚĆ WŁAŚCIWĄ
 CIEKŁEGO METALU W RAMACH PRZYBLIŻENIA PRAWIE SWOBODNEGO
 ELEKTRONU¹⁴⁴ /.

Wyprowadzone w poprzednim rozdziale wzory, pozwalające obliczyć oporność właściwą dla przybliżeń SCQCA /6.19/ i EMA /6.25/, są zbyt skomplikowane, aby mogły być bezpośrednio zastosowane do realnych ciekłych metali. Największe trudności numeryczne są związane z występującymi we wzorach poza-diagonalnymi elementami macierzowymi samouzgodnionej macierzy rozpraszania. Model prawie swobodnego elektronu / $-\text{Im}\Sigma \rightarrow 0^+$ / pozwala ominąć niektóre z tych trudności. Kolejne uproszczenia mogą być dokonane, gdy oddziaływanie elektron-jon opłazowy potencjałem miseczkowym, odpowiednio skorelowanym ze strukturą ciekłego metalu. Rozdział ten poświęcony jest dokładniejszemu omówieniu uproszczeń we wzorach określających oporność właściwą ciekłego metalu.

Wzory określające oporność właściwą wyprowadzone w rozdziale 5 /5.23,5.24/, zostały udowodnione przy założeniu, że elektrony w ciekłym metalu tworzą zdegenerowany gaz elektronowy. W takiej sytuacji potencjał chemiczny możemy zdefiniować następująco:

$$n = \int_{-\infty}^{\mu} n(E) dE \quad /7.1/$$

gdzie n jest gęstością elektronów metalu, a $n(E)$ gęstością stanów elektronowych /porównaj rozdział 2/. Podstawą dalszych naszych rozważań będzie przybliżenie lorentzowskie / tj. założenie, że część rzeczywista właściwej energii własnej ma

stałą wartość/. Przybliżenie lorentzowskie było szeroko stosowane przy obliczeniach gęstości stanów elektronowych ciekłych metali prostych^{90/}. W znacznym stopniu upraszcza ono obliczenia, a jednocześnie otrzymane rezultaty tylko nieznacznie różnią się od wyników bardziej skomplikowanych obliczeń uwzględniających zależność $\Sigma(E)_{kk}$ od k i E .^{91/} Dla tego przybliżenia:

$$n(E) = \frac{1}{(2\pi)^3} m \sqrt{2m(E + \Delta)} \quad /7.2/$$

gdzie $\Delta = \text{Re}\Sigma$ / porównaj /2.41//. Podstawiając /7.2/ do /7.1/ otrzymujemy:

$$\mu = \frac{1}{m} (2\pi^2 n)^{2/3} + \Delta = E_F + \Delta \quad /7.3/$$

W powyższym równaniu E_F oznacza energię Fermiego zdegenerowanego gazu elektronowego o gęstości liczbowej n .

W ramach przybliżenia lorentzowskiego równanie /D.12/ przybiera postać:

$$E_F - \frac{k^2}{2m} = 0 \quad /7.4/$$

i jedyne jego rozwiązanie będziemy dalej oznaczać k_F / oczywiście $k_F = \sqrt{2mE_F} = k_A$ /.

Dalsza część tego rozdziału będzie poświęcona uproszczeniu wzorów określających oporność właściwą w ramach przybliżenia prawie swobodnego elektronu. Będziemy zakładać, że $\text{Im} \Sigma(E)_{kk} = -\Gamma$ jest wartością stałą, niezależną od k , a następnie dokonamy przejścia do granicy $\Gamma \rightarrow 0^+$.

Zapisując w reprezentacji pędowej równanie definiujące samouzgodnioną macierz rozpraszania \mathcal{G} /3.9/:

$$\varkappa(z)_{\bar{k}\bar{q}} = v_{\bar{k}\bar{q}} + \Omega \int \frac{d\bar{p}}{(2\pi)^3} v_{\bar{k}\bar{p}} \frac{1}{z - H_0 \bar{p}\bar{p} - \Sigma(z)_{\bar{p}\bar{p}}} \varkappa(z)_{\bar{p}\bar{q}} \quad /7.5/$$

zauważmy, że w ramach przybliżenia lorentzowskiego przybiera ono postać:

$$\varkappa(\gamma^\pm)_{\bar{k}\bar{q}} = v_{\bar{k}\bar{q}} + \Omega \int \frac{d\bar{p}}{(2\pi)^3} v_{\bar{k}\bar{p}} \frac{1}{E_F \pm i\Gamma - H_0 \bar{p}\bar{p}} \varkappa(\gamma^\pm)_{\bar{p}\bar{q}} \quad /7.6/$$

Łatwo widać, że równanie /7.6/ jest zapisaną w reprezentacji pędów definicją macierzy rozpraszania t /1.21/. Mamy więc:

$$\varkappa(\gamma^\pm)_{\bar{k}\bar{q}} = t(E_F \pm i\Gamma)_{\bar{k}\bar{q}} \quad /7.7/$$

Wykorzystując powyższy związek oraz fakt, że macierze rozpraszania $t(E^+)$ i $t(E^-)$ dają się analitycznie przedłużyć odpowiednio na górną i dolną półpłaszczyznę zespoloną, otrzymujemy wynik, że w granicy $\Gamma \rightarrow 0^+$ wyrażenie /6.20/ przybiera postać:

$$g^{\text{II}} = \frac{6\pi^3 m n_i \Omega^2}{k_F^3} \int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} (1 - \cos\theta_{\hat{k}\hat{k}'}^{\uparrow\uparrow}) \delta(E_F - H_0 \bar{k}'\bar{k}') * \\ * |t(E_F^+)_{\bar{k}\bar{k}'}|^2 S(\bar{k}-\bar{k}') \quad /7.8/$$

Łatwo sprawdzić, że tak określone g^{II} pokrywa się z uogólnieniem wzoru Zimana:/4.5/.

Zajmijmy się teraz dokładniej wyrażeniem /6.21/. Licząc jego wartość dla $\Gamma \rightarrow 0^+$ dostajemy:

$$g^{\text{III}} = \frac{6\pi^3 m n_i \Omega^3}{k_F^3} \int \frac{d^3\bar{k}'}{(2\pi)^3} (1 - \cos\theta_{\hat{k}\hat{k}'}^{\uparrow\uparrow}) \delta(E_F - H_0 \bar{k}'\bar{k}') * \\ * S(\bar{k}-\bar{k}') 2 \operatorname{Re} \left\{ t(E_F^-)_{\bar{k}\bar{k}'} \lim_{\Gamma \rightarrow 0^+} A(\Gamma)_{\bar{k}'\bar{k}} \right\} \quad /7.9/$$

gizie:

$$A(\Gamma)_{\bar{k}'\bar{k}} = \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} (S(\bar{k}-\bar{q})-1) t(E_F+i\Gamma)_{\bar{k}'\bar{q}} G_0(E_F+i\Gamma)_{\bar{q}\bar{k}} * \\ * t(E_F+i\Gamma)_{\bar{q}\bar{k}} \quad /7.10/$$

Gdy oddziaływanie elektron-jon jest opisane potencjałem miseczkowym o tak dobranym promieniu R_{MT} , aby nie zachodziło nakrywanie się potencjałów różnych jonów, można otrzymać stosunkowo prosty wzór określający $A(\Gamma)_{\bar{k}'\bar{k}}$ / patrz dodatek F, wzór /F.7//. W granicy $\Gamma \rightarrow 0^+$ okazuje się, że $A(0)_{\bar{k}'\bar{k}}$ /F.11/ jest sumą dwóch składników: w jednym z nich $C(\dot{0})_{\bar{k}'\bar{k}}$ występuje funkcja korelacyjna h , drugi $B(\dot{0})_{\bar{k}'\bar{k}}$, /F.13// nie zawiera informacji o strukturze układu, natomiast ma bardzo skomplikowaną strukturę matematyczną / występują w nim pochodne rozszerzenia analitycznego macierzy rozpraszania /. Na szczęście, składnik $B(\dot{0})_{\bar{k}'\bar{k}}$ może być pominięty we wzorze określającym oporność właściwą. Aby to udowodnić rozpatrzmy układ jonów pozbawiony wszelkich korelacji / $g = 1$ /. Dla takiego układu SQCA i EMA redukują się do rezultatu Faulknera, a funkcja wierzchołkowa określona jest wzorem /6.5/. Przechodząc do granicy $\Gamma \rightarrow 0^+$ w wyrażeniu /6.5/ otrzymujemy:

$$W(\nu^+, \nu^-, \bar{k}, \bar{k}') = n_i \Omega^2 |t(E_F^+)_{\bar{k}\bar{k}'}|^2 \quad /7.11/$$

Z kolei, dla takich samych układów, metoda opisana w dodatku F doprowadza do następującego wyniku:

$$W(\nu^+, \nu^-, \bar{k}, \bar{k}') = n_i \Omega^2 |t(E_F^+)_{\bar{k}\bar{k}'}|^2 \\ + 2 n_i \Omega^3 \text{Re} \{ t(E_F^-)_{\bar{k}\bar{k}'} B(0^+)_{\bar{k}\bar{k}'} \} \quad /7.12/$$

Żądanie zgodności obu wyników doprowadza do warunku:

$$\sum_{\bar{k}, \bar{k}'} \operatorname{Re} \left\{ t(E_F^-)_{\bar{k}\bar{k}'} B(0^+)_{\bar{k}'\bar{k}} \right\} = 0 \quad /7.13/$$

Ponieważ $B(0^+)_{\bar{k}\bar{k}'}$ nie zależy od czynnika strukturalnego, warunek /7.13/ jest zawsze spełniony. Dzięki temu:

$$\begin{aligned} g^{\text{III}} &= \frac{6\pi^3 m n_i \Omega^3}{k_F^3} \int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} S(\bar{k}-\bar{k}') (1-\cos\theta_{\hat{k}\hat{k}'}) \delta(E_F - H_0 \bar{k}\bar{k}') \\ &* 2 \operatorname{Re} \left\{ t(E_F^-)_{\bar{k}\bar{k}'} (-i 2m n_i k_F) \sum_{L_1, L_2, L_3} C_{L_3}^{*L_2 L_1} Y_{L_1}(\hat{k}') Y_{L_2}^*(\hat{k}) \right\} \\ &* Y_{L_3}(\hat{k}) t_{L_1}(k_F, k_F, E_F) t_{L_2}(k_F, k_F, E_F) \int dR R^2 (g(R)-1) j_{L_3}(k_F R) h_{L_3}^{(+)}(k_F R) \end{aligned} \quad /7.14/$$

We wzorze /7.14/ $C_{L_3}^{L_2 L_1}$ oznacza liczbę Gaunta, a $j_1(\cdot)$ oraz $h_1^{(+)}(\cdot)$ są odpowiednio funkcjami Bessla i Hankela / definicje podane w dodatku A/.

Dla przybliżenia EMA, w wyrażeniu na oporność właściwą, pojawia się dodatkowy składnik g' określony wzorem /6.26/. Przekształcając go w podobny sposób jak g^{III} , otrzymujemy:

$$\begin{aligned} g' &= \frac{6\pi^3 m}{k_F^3} \int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} (1-\cos\theta_{\hat{k}\hat{k}'}) \delta(E_F - H_0 \bar{k}\bar{k}') * \\ &* n_i^3 \Omega^3 2 \operatorname{Re} \left\{ t(E_F^-)_{\bar{k}\bar{k}'} \lim_{\Gamma \rightarrow 0^+} D(\Gamma)_{\bar{k}'\bar{k}} \right\} \end{aligned} \quad /7.15/$$

gdzie:

$$\begin{aligned} D(\Gamma)_{\bar{k}'\bar{k}} &= \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} t(E_F + i\Gamma)_{\bar{k}'\bar{q}} G_0(E_F + i\Gamma)_{\bar{q}\bar{q}} t(E_F + i\Gamma)_{\bar{q}\bar{k}} * \\ &* \int d\bar{s} d\bar{t} h(\bar{s}) h(\bar{t}) e^{i\bar{s}\bar{k}'} e^{-i\bar{t}\bar{k}} g(|\bar{s}-\bar{t}|) e^{-i\bar{q}(\bar{s}-\bar{t})} \end{aligned} \quad /7.16/$$

Uproszczenia wyrażenia /7.16/ oparte o własności potencjałów miseczkowych / patrz dodatek F / F.15 // i zastosowanie przybliżenia długiej drogi swobodnej, doprowadza do następującego wyniku:

$$g^I = \frac{6\pi^3 m}{k_F^3} \int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} (1 - \cos \theta_{\hat{k}\hat{k}'}^I) \delta(E_F - H_{0\bar{k}\bar{k}'}) 2n_i^3 \Omega^3 *$$

$$\text{Re} \left\{ t(E_F^-)_{\bar{k}\bar{k}'} \sum_{L_1, L_2, L_3} C_{L_3}^{*L_2 L_1} t_{L_2}(k_F, k_F, E_F^+) t_{L_1}(k_F, k_F, E_F^+) \right\} \quad /7.17/$$

$$Y_{L_1}(\hat{k}') Y_{L_2}^*(\hat{k}) \left(-\frac{imk_F}{2\pi} \right) i^{-L_3} * \int d\bar{s} d\bar{t} h(\bar{s}) h(\bar{t})$$

$$e^{i\bar{s}\bar{k}'} e^{-i\bar{t}\bar{k}} g(|\bar{s}-\bar{t}|) h_{L_3}^{(+)}(k_F|\bar{s}-\bar{t}|) Y_{L_3}(\hat{\bar{s}-\bar{t}}) \left. \right\}$$

Wyniki numeryczne przedstawione w rozprawie zostały otrzymane na podstawie wzorów /7.8/, /7.14/ i /7.17/. Policzenie g^{II} i g^{III} nie przedstawia większych trudności numerycznych, gdyż delta Diraca $\delta(E_F - H_{0\bar{k}\bar{k}})$ ogranicza całkowanie w przestrzeni pędów do sfery o promieniu k_F , a występująca we wzorze /7.14/ całka $\int R^2 dR (g(R) - 1) j_1(k_F R) h_1^{(+)}(k_F R)$ jest łatwa do policzenia / numerycznie / ze względu na to, że $g(R) - 1$ szybko zbiega do zera. Oba te całkowania zostały wykonane przy użyciu kwadratury Gaussa. Dla potencjałów miseczkowych opisujących oddziaływanie elektron-jon w ciekłym metalu, wystarcza ograniczenie sumowania względem momentu pędu do $l \leq 2$, gdyż przesunięcia fazowe związane z większymi wartościami l są zanedbywalnie małe / porównaj rozdział 1/. Znacznie większe trudności są związane z wyrażeniem określającym /7.17/. Wprowadźmy całka $\int d\bar{s} d\bar{t}$ jest zbieżna, gdyż

nośnik funkcji $h(s)h(t)$ jest ograniczony, ale policzenie wartości całki wymaga wykonania całkowania wielokrotnego. W rozprawie przedstawiono jedynie szacowanie wartości g' w oparciu o kwadraturę Gaussa ^{167/} dla kilku węzłów.

8. REZULTATY OBLICZEŃ OPORNOŚCI WŁAŚCIWEJ I SIŁY TERMOELEKTRYCZNEJ CIEKŁYCH METALI UWZGLĘDNIAJĄCE EFEKTY WIELOKROTNEGO ROZPRASZANIA 144, 145, 146/.

W rozdziale tym omówimy rezultaty obliczeń oporności właściwej, otrzymane w oparciu o wzory: /7.8/, /7.14/ i /7.17/. Na wstępie przedyskutujemy zależność ϱ^{II} i ϱ^{III} od parametrów opisujących swobodno-elektronowe pasmo przewodnictwa w ciekłym metalu. Następnie podamy wyniki obliczeń oporności właściwej, w których uwzględniono człony trzeciego rzędu względem macierzy rozpraszania, dla różnych ciekłych metali. W rozdziale 2 przedstawiono argumenty świadczące o tym, że opis elektronów przewodnictwa za pomocą pojedynczego pasma elektronów prawie swobodnych, jest niezłym przybliżeniem dla wielu ciekłych metali. Wyniki zaprezentowane w tym rozdziale zostały otrzymane w oparciu o różne metody wyboru parametrów charakteryzujących to pasmo. Otrzymane rezultaty pozwalają sprawdzić, na ile model elektronów prawie swobodnych w powiązaniu ze wzorem Zimana /4.5/, nadaje się do opisu zjawisk transportu elektrycznego w ciekłych metalach. Na zakończenie rozdziału przedyskutujemy wpływ uwzględnienia korelacji trójjonowych na obliczoną wartość parametru siły termoelektrycznej dla ciekłych metali szlachetnych.

Aby uzyskać pewne wyobrażenie o charakterze poprawki ϱ^{III} występującej w wyrażeniach określających oporność właściwą dla przybliżeń SCQCA i EMA, przedyskutujemy jej własności numeryczne na przykładzie modelowego ciekłego metalu. Szczególną uwagę zwrócimy na zależność ϱ^{II} i ϱ^{III} od liczby elektronów przewodnictwa i od siły oddziaływania

elektron-jon. W obliczeniach posłużymy się modelem ciekłego metalu, którego struktura pokrywa się ze strukturą ciekłej miedzi w temperaturze 1150 °C / dane dotyczące gęstości, radialnej funkcji dystrybucyjnej i czynnika strukturalnego zaczerpnięto z monografii Wasedy ^{7/}, a stany elektronowe tworzą parno elektronów swobodnych. Wybór pasma elektronów swobodnych do opisu elektronów przewodnictwa pociąga za sobą następujące zależności:

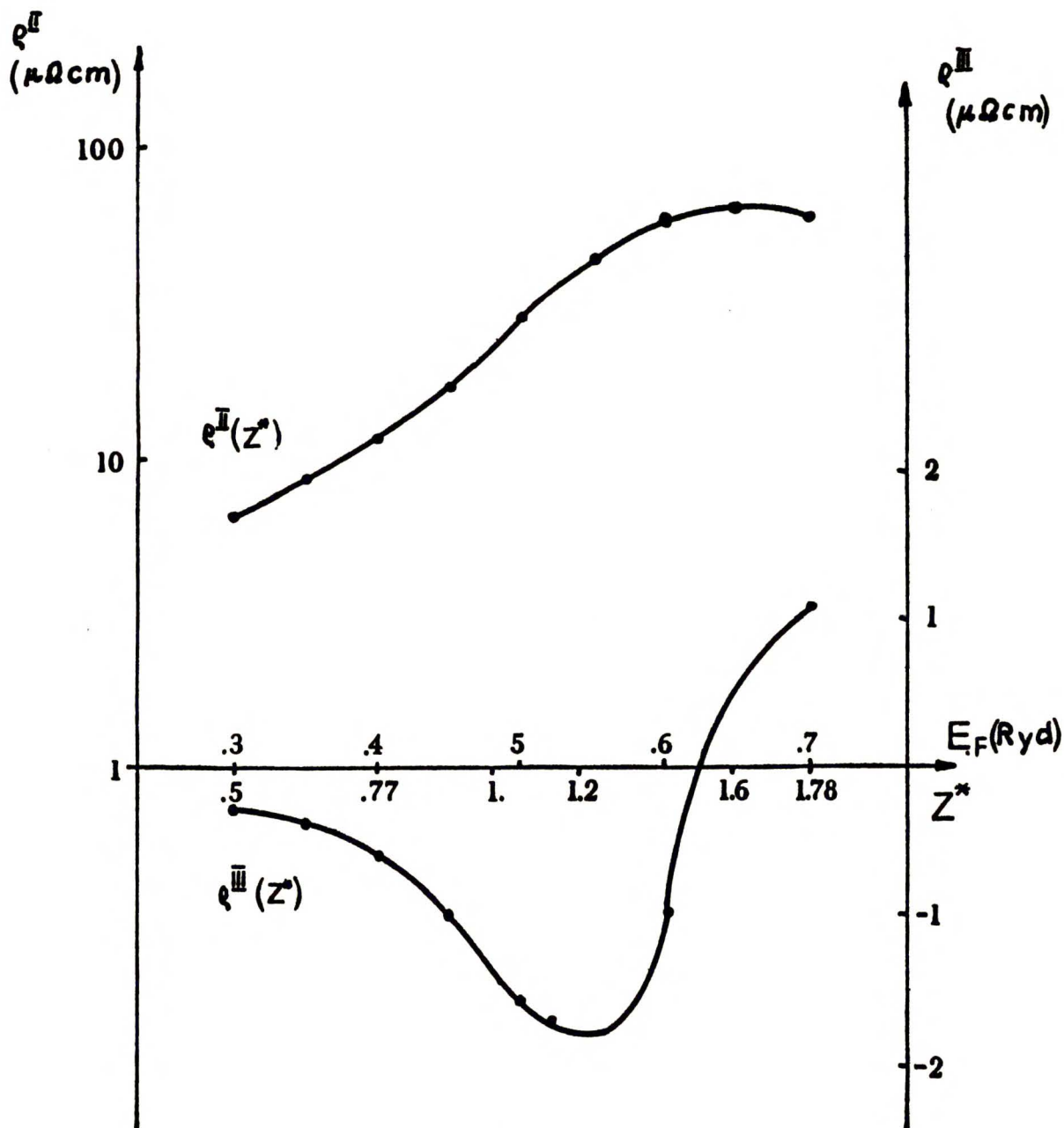
$$k_F = \sqrt{2 m E_F} \quad /8.1/$$

oraz:

$$Z^* = \frac{k_F^3}{3\pi^2 n_i} = \frac{n}{n_i} \quad /8.2/$$

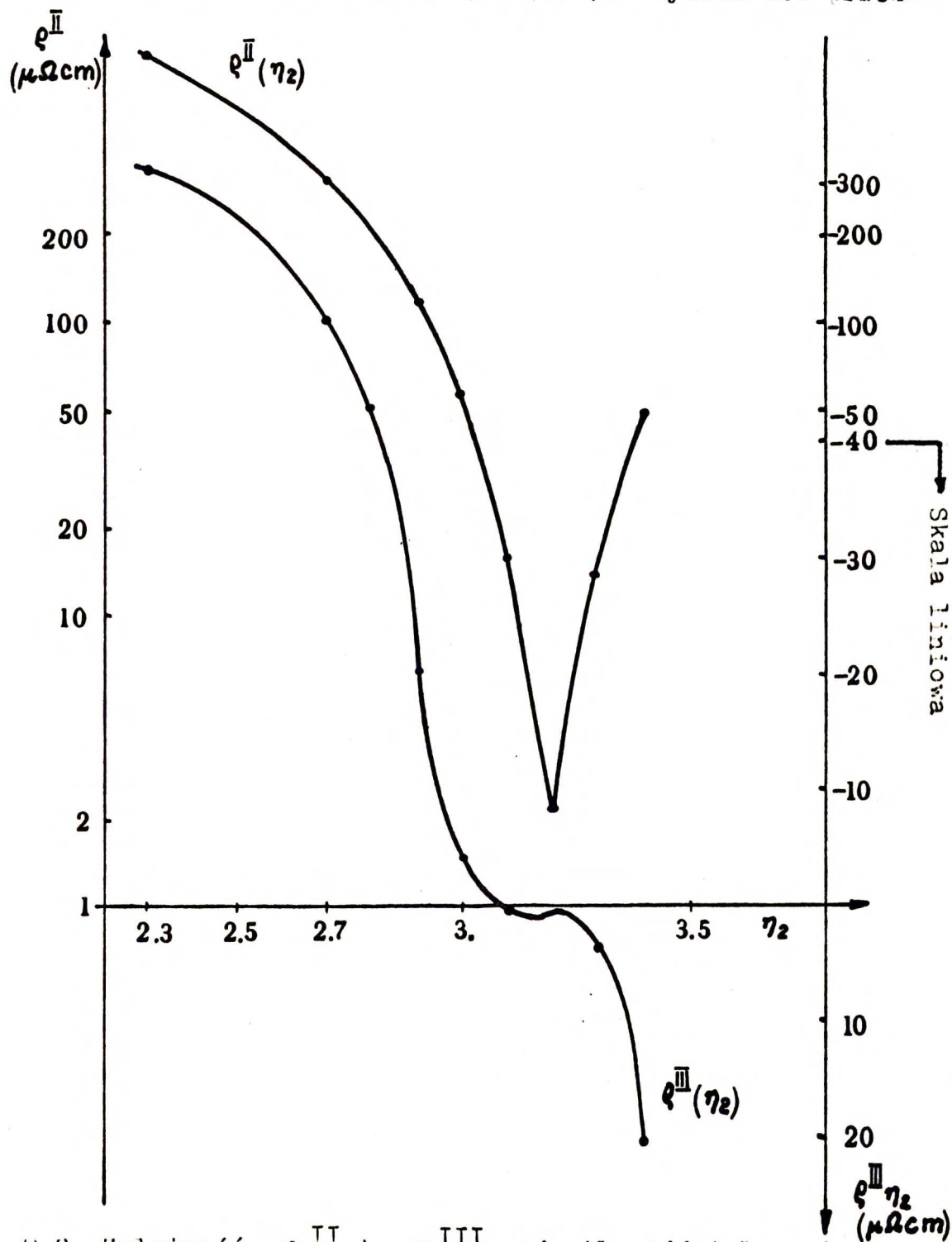
Występująca w równaniu /8.2/ efektywna walencyjność Z^* jest liczbą elektronów przewodnictwa przypadających na jeden atom pierwiastka. Wykres przedstawiony na rysunku 8.1 ukazuje zależność ϑ^{II} i ϑ^{III} od Z^* . W obliczeniach przyjęto stałą macierz rozpraszania $t(E)$ związaną z potencjałem miseczkowym oddziaływania elektron-jon w ciekłej miedzi w temperaturze 1150 °C / metodę Mattheissa konstrukcji takiego potencjału przedstawiono w rozdziale 2 /. Dane numeryczne: $E_F = 0.54$ Ryd , $\eta_0 = -0.05$, $\eta_1 = 0.077$, $\eta_2 = 3.04$ zaczerpnięto z prac ^{19/} i ^{107/}. W tym miejscu, jak też przy dyskusji konkretnych ciekłych metali, ograniczymy się do trzech pierwszych przesunięć fazowych, gdyż pozostałe są tak małe, że nie odgrywają istotnej roli w obliczeniach / porównaj rozdział 1 /. Otrzymane rezultaty / rysunek 8.1 / pokazują, że w całym zakresie zmienności parametru Z^* poprawka ϑ^{III} jest dużo mniejsza niż człon pochodzący z uogólnionego wzoru

Zimana: ϱ^{II} ($\varrho^{III} / \varrho^{II} < 0.1$). Oznacza to, że dla słabego rozpraszania, a z takim mamy do czynienia w przypadku ciekłej miedzi, efekty związane z korelacjami wyższego rzędu nie są zbyt istotne. Interesujący jest fakt zmiany znaku ϱ^{III} przy pewnych wartościach Z^* . Jest to związane z występowaniem czynnika $(S(q) - 1)$ we wzorach dla przybliżenia



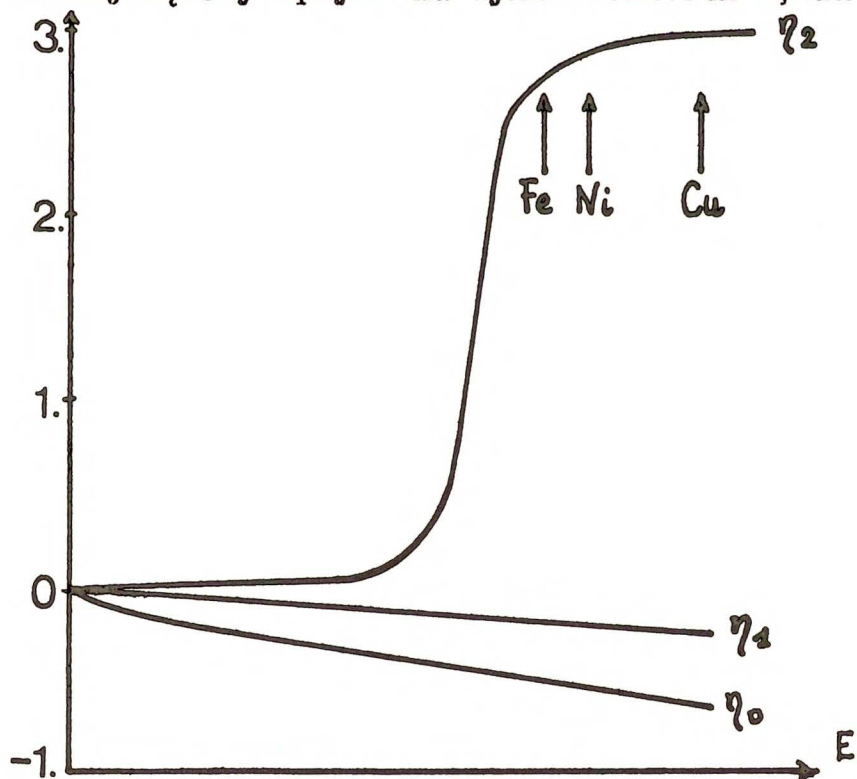
Rys. 8.1 Wykres funkcji $\varrho^{II}(Z^*)$ i $\varrho^{III}(Z^*)$.

SCDCA. Opierając się o wykres z rysunku 3.1, możemy się spodziewać, że dla metali o podobnym charakterze rozpraszania i $Z^* \approx 2$ poprawka ϱ^{III} będzie dodatnia / jak dalej pokażemy, zachodzi to dla ciekłej rtęci /. Wykres 8.2 przed-



Rys. 8.2 Zależność ϱ^{II} i ϱ^{III} od siły oddziaływania elektron-jon.

stawia zależność ϱ^{II} i ϱ^{III} od siły oddziaływania elektron-jon. Do obliczeń użyto tego samego modelu ciekłego metalu, który doprowadził do wyników $\varrho^{II}(z^*)$ i $\varrho^{III}(z^*)$ przedstawionych na wykresie 8.1. Siłę oddziaływania elektron-jon "regulowano" zmieniając przesunięcie fazowe η_2 . Takie podejście odpowiada charakterowi przesunięć fazowych dla ciekłych metali szlachetnych i przejściowych / porównaj rysunek 8.3/. Dla tych metali przesunięcia fazowe η_0 i η_1 są małe i zasadniczy wkład do macierzy rozpraszania pochodzi od członu związanego z η_2 . W konsekwencji wartość η_2 ma największy wpływ na wynik obliczeń oporności



Rys. 8.3 Typowa zależność przesunięć fazowych $\eta_0(E)$, $\eta_1(E)$ oraz $\eta_2(E)$ dla metali szlachetnych i przejściowych. Zaznaczono położenie η_2 dla niektórych metali.

właściwej. Warto tu dodać, że w literaturze ^{19/} zyskało dużą popularność uproszczenie uogólnionego wzoru Zimana /4.5/, w którym macierz rozpraszania została zastąpiona elementem $t_2(k_F, k_F, E_F)$ /porównaj 1.18/. Wykres 8.2 przedstawia więc funkcje: $g^{II}(\eta_2)$ oraz $g^{III}(\eta_2)$. Zmiana znaku $g^{III}(\eta_2)$ w otoczeniu $\eta_2 = \pi$ wynika z następującej zależności:

$$\begin{aligned} \sin(\pi - \eta) \cdot e^{i(\pi - \eta)} &= -\sin(\pi + \eta) \cdot e^{i(\pi + \eta)} + \\ &+ 2i \sin^2 \eta \end{aligned} \quad /8.3/$$

która tam, gdzie $\eta \ll 1$ pociąga za sobą:

$$\begin{aligned} t_1(\pi - \eta_1) &= -\frac{1}{\pi k_{Fm}} \sin(\pi - \eta_1) \cdot \exp i(\pi - \eta_1) \\ &= -t_1(\pi + \eta_1) \end{aligned} \quad /8.4/$$

Położenie zera / bądź też zer / $g^{III}(\eta_2)$ zależy od wartości η_0 i η_1 . Zauważmy też, że $g^{III} \ll g^{II}$ w stosunkowo szerokim przedziale w otoczeniu $\eta_2 = \pi$. Jeżeli założyć, że poprawki do oporności właściwej ciekłego metalu związane z funkcjami korelacyjnymi wyższych rzędów dają wkłady odpowiednio mniejsze, tłumaczyłoby to dlaczego wzór Zimana daje tak dobre wyniki dla wielu metali, w których oddziaływanie elektron-jon jest słabe. Z drugiej strony, gdy wzrasta siła tego oddziaływania, wpływ poprawki g^{III} staje się coraz bardziej istotny i dla $\eta_2 = 2.5$ wynosi ona około 30% wyniku g^{II} . W tym obszarze, a wchodzi do niego metale przejściowe, trudno spodziewać się, aby wyrażenie /4.5/ pomijające efekty wielokrotnego rozpraszania doprowadziło do dobrych rezultatów. Warto też zwrócić uwagę, że w obszarze silnego oddziaływania zarówno $g^{II}(\eta_2)$ jak też $g^{III}(\eta_2)$

są funkcjami szybko zmieniającymi się z wartością η_2 . Jeżeli odwołamy się do rezanonsowego charakteru η_2 dla metali przejściowych / Rys. 8.3 / widać, że nawet mała zmiana wartości E_F może doprowadzić do dużych zmian g^{II} i g^{III} . Bardzo wiele zależy więc od wyboru parametrów charakteryzujących modelowe pasmo przewodnictwa.

Przejdziemy teraz do omówienia metod stosowanych dla wyboru modelowego pasma przewodnictwa w realnych ciekłych metalach. Przedstawienie elektronów przewodnictwa za pomocą pojedynczego pasma elektronów prawie swobodnych jest znacznym uproszczeniem rzeczywistości, ale na poziomie użycia wzorów /7.8/, /7.14/ i /7.17/ jest to konieczne, gdyż wzory te zostały wyprowadzone przy wykorzystaniu relacji dyspersyjnej dla elektronów prawie swobodnych. Pierwszą, historycznie traktując zagadnienie, metodę wyboru pasma elektronów prawie swobodnych w ciekłych metalach przejściowych zaproponowała grupa fizyków z Bristolu ^{19/}. Metoda bristolska doprowadziła do dobrej zgodności wyników uzyskanych na podstawie wzoru /4.5/ z wartościami eksperymentalnymi oporności właściwej ciekłych metali, zarówno dla metali przejściowych ^{19,136/}, jak i dla metali ziem rzadkich ^{103/}. Mimo odniesionych sukcesów metoda bristolska zawiera kilka słabych punktów, które omówione będą teraz nieco dokładniej.

Zgodnie z metodą bristolską, elektronami tworzącymi pasmo elektronów prawie swobodnych są elektrony walencyjne swobodnego atomu danego metalu, znajdujące się w stanach s i p . Taki wybór można uzasadnić tym, że funkcje falowe stanów s i p są słabiej zlokalizowane wokół jądra niż funkcje falowe

stanów d . Pewnych argumentów świadczących za takim wyborem elektronów prawie swobodnych w ciekłym metalu dostarcza praca Ballentine'a ^{43/}, który zastosował metodę grup atomów do obliczenia gęstości stanów elektronowych w ciekłym lantanie. Bezpośredni rachunek pokazał, że w przypadku funkcji falowych skonstruowanych w oparciu o orbitale s , funkcja spektralna bardziej przypomina funkcję spektralną elektronów prawie swobodnych, niż w przypadku, gdy użyjemy orbitali d . Nieuporządkowanie strukturalne zaburzało więc w znacznie większym stopniu propagacyjny charakter stanów d niż s . Z drugiej jednak strony otrzymana przez Ballentine'a liczba elektronów o wyraźnym charakterze propagacyjnym / skoncentrowana funkcja spektralna / jest znacznie mniejsza niż liczba elektronów prawie swobodnych przyjmowana w metodzie bristolskiej. Dla ciekłego lantanu Ballentine otrzymał około 0.3 elektronu s na atom podczas, gdy metoda bristolska ^{103/} posługiwała się wartością 3 elektronów przewodnictwa na atom / nawiasem mówiąc słaba zgodność przewidywań metody bristolskiej w odniesieniu do przewodnictwa elektrycznego ciekłych metali ziem rzadkich była już dyskutowana wcześniej ^{137,138/}. W przypadku metali szlachetnych i przejściowych, którym poświęcimy tu najwięcej uwagi, liczba elektronów przewodnictwa przyjmowana w metodzie bristolskiej jest zbliżona do wartości Z^* otrzymanych innymi metodami.

Omówimy teraz dokładniej problem policzenia pozostałych parametrów pasma prawie swobodnych elektronów. Pęd Fermiego k_F jest wyznaczony bezpośrednio z relacji prawdziwej dla elektronów swobodnych:

$$\gamma^* = \frac{k_F^3}{3\pi^2 n_i} \quad /8.5/$$

W celu uproszczenia delt Diraca występujących we wzorach /7.8/ /7.14/ i /7.17/, jako H_{okk} przyjmowana jest energia kinetyczna elektronu swobodnego. Wydawać by się mogło, że metoda bristolska posługuje się pasmem elektronów swobodnych. Tak jednak nie jest, gdyż jako macierz rozpraszania elektronu na jonie przyjmuje się macierz rozpraszania swobodnego elektronu, związaną z energią Fermiego metalu krystalicznego E_{FS} mierzona względem zera potencjału miseczkowego kryształu. Ponieważ $E_{FS} \neq k_F^2 / 2m$, użycie tak zdefiniowanej macierzy rozpraszania we wzorach określających oporność właściwą nie jest w pełni uzasadnione i musi być traktowane jako dodatkowe założenie. Jak wcześniej wspomniano / Rys. 8.3 /, dla metali przejściowych η_2 bardzo silnie zależy od energii, a więc nawet małe różnice w wyborze energii dla której liczona jest macierz rozpraszania mogą doprowadzić do dużych rozbieżności obliczonej wartości oporności właściwej.

Warto dodać, że w niektórych pracach ^{7,19/} podawane jest następujące równanie definiujące masę efektywną elektronu m^* w ciekłym metalu:

$$E_{FS} = E_{BS} + \frac{k_F^2}{2 m^*} \quad /8.6/$$

gdzie E_{BS} jest położeniem dna pasma przewodnictwa w metalu krystalicznym, mierzonym względem zera potencjału miseczkowego. W praktyce jednak wyliczona w oparciu o /8.6/ wartość m^* nie jest wykorzystywana w dalszych obliczeniach. Interesujące

byłoby przeprowadzenie obliczeń, w których uwzględniona byłaby masa efektywna m^* już na poziomie macierzy rozpraszania i jednocześnie wykorzystanie wzoru /8.6/ jako relacji dyspersyjnej, ale jak dotychczas takie obliczenia nie zostały wykonane.

Mimo tych niedociągnięć, metoda bristolska daje najlepszą zgodność rezultatów obliczeń oporności właściwej ciekłych metali, wykonanych w oparciu o wzór /4.5/, z danymi doświadczalnymi. Wydaje się więc celowe zastosowanie jej w obliczeniach oporności właściwej uwzględniających funkcje korelacyjne trzeciego rzędu. Wyniki obliczeń wykonanych w oparciu o wzory wyprowadzone w ramach przybliżenia SCQCA / 7.8 i 7.14/, zostały podane w tabeli 8.1 / patrz strona 115 /. Wskaźnik (1) i (2) oznacza odpowiednio: potencjał miseczkowy, w którym człon wymienny uwzględniono zgodnie z przybliżeniem Slatera i potencjał, w którym przy opisie tego członu posłużono się przybliżeniem Kohna i Shama / porównaj rozdział 2 /. Parametry wejściowe / E_F i przesunięcia fazowe/ zaczerpnięto z prac 7/ i 19/. Całość informacji o strukturze ciekłego metalu opiera się na danych eksperymentalnych; źródłem wartości liczbowych n_i , $g(r)$ i $S(q)$ była monografia 7/.

Otrzymane rezultaty pozwalają podzielić ciekłe metale na następujące grupy:

- metale szlachetne /Ag, Cu/, Hg oraz Ca, gdzie wkład wyrażenia g^{III} jest znacznie mniejszy niż w pozostałych przypadkach,

- metale przejściowe / Pd, Pt, Ni, Co, Fe, Mn/ oraz Au i Ba, gdzie oddziaływanie elektron-jon jest znacznie silniejsze niż w metalach grupy poprzedniej, co powoduje, że wyrażenie g^{III}

Tabela 8.1 Metoda bristolska. Dane wejściowe i wyniki obliczeń oporności właściwej opartych

o SCQCA / $\mu\Omega \text{ cm}$ /

Metal	$z^{\#}$	$E_{\text{p}} \text{ Ryd}$	n_0	n_1	n_2	ρ^{II}	ρ^{III}	$\rho^{\text{II}+\text{III}}$	ρ_{exp}
Ag ⁽¹⁾	1	0.469	-0.18	0.011	3.038	25.6	-3.9	21.7	19.0
Cu ⁽¹⁾	1	0.539	-0.05	0.077	3.031	22.3	-1.3	21.0	21.0
Au ⁽¹⁾	1	0.535	-0.345	-0.062	2.955	33.4	-12.0	21.4	31.0
Ag ⁽²⁾	1	0.481	-0.201	0.004	3.022	30.3	-5.3	25.0	19.0
Cu ⁽²⁾	1	0.593	-0.127	0.058	3.012	26.5	-2.8	23.7	21.0
Hg ⁽²⁾	2	0.630	-0.239	-0.014	2.875	77.5	4.0	81.5	95.0
Pd ⁽²⁾	1	0.444	-0.483	-0.095	2.932	56.4	-20.4	36.0	83.0
Pt ⁽²⁾	1	0.620	-0.638	-0.184	2.743	93.4	-31.2	62.2	83.0*(57.0)*
Ni ⁽²⁾	1	0.609	-0.243	0.025	2.894	53.6	-12.2	41.4	85.0 (64.0)**
Co ⁽²⁾	1	0.629	-0.304	-0.001	2.881	80.6	-19.6	61.0	100.0 (92.0)**
Fe ⁽²⁾	1	0.633	-0.392	-0.029	2.748	179.3	-49.5	129.8	137.0*(127.5)*
Mn ⁽²⁾	1	0.561	-0.449	-0.053	2.654	200.5	-70.0	130.5	180.0
Ti ⁽²⁾	1	0.522	-0.631	-0.157	0.426	340.5	286.6	627.1	~400.0
V ⁽²⁾	1	0.498	-0.653	-0.146	0.410	272.6	182.5	455.1	~200.0
Cr ⁽²⁾	1	0.562	-0.630	-0.139	0.475	116.5	87.8	204.3	~80.0***
Ca ⁽²⁾	2	0.230	-0.097	0.018	0.191	63.1	6.4	69.5	33.0
Ba ⁽²⁾	2	0.220	-0.641	-0.224	0.295	285.8	82.1	367.9	306.0

Nie oznaczone wartości eksperymentalne pochodzą z ^{7/}, * z ^{128/}, ** z ^{8/}; w nawiasach oporność metalu krystalicznego w punkcie topnienia; ~ wartości szacowane w oparciu o dane dla metalu krystalicznego; *** oczekuje się, że oporność ciekłego Cr jest kilkakrotnie większa.

wnosi istotny wkład do oporności.

- metale przejściowe V, Cr, Ti, dla których wartości ρ^{II} i ρ^{III} są zbliżone, co sugeruje, że rezultat obliczeń opartych na modelu prawie swobodnego elektronu jest w tym przypadku mocno wątpliwy.

Warto też zauważyć, że w niektórych przypadkach / szczególnie dla metali grupy żelaza / otrzymany wynik: $\rho^{II} + \rho^{III}$ leniej przybliża wartość oporności właściwej metalu krystalicznego o temperaturze nieco niższej od temperatury topnienia, niż oporność właściwą ciekłego metalu. Może być to związane z zastosowaniem do obliczeń macierzy rozpraszania odpowiadającej energii E_{FS} .

Dla dwóch metali szlachetnych / Ag i Cu / oszacowano również wartość poprawki ρ' związanej z przybliżeniem EMA /8.17/. W obu przypadkach otrzymano $|\rho'| < 1 \mu\Omega \text{ cm}$, ale metoda szacowania tej wielkości, wykorzystująca kwadraturę Gaussa dla kilku węzłów / $n \leq 4$ /, jest zbyt mało dokładna, aby przy jej pomocy podać dokładną wartość ρ' . Z kolei bardziej dokładne obliczenie występującej we wzorze /8.17/ całki wielokrotnej, wymagałoby wielogodzinnych obliczeń komputerowych. W związku z tym ograniczymy się do podanego wyżej szacowania, opartego o wyniki otrzymane dla kilku różnych wariantów całkowania. Oporność właściwą ciekłych metali szlachetnych, wyliczoną w oparciu o przybliżenie EMA podaje tabela 8.2 / strona 117 /. Otrzymane wyniki wykazują znacznie lepszą zgodność z danymi eksperymentalnymi niż rezultaty obliczeń przeprowadzonych w ramach przybliżenia SCOCA / tabela 8.1 /, aczkolwiek trzeba stwierdzić, że w przypadku

Tabela 3.2 Zastosowanie EMA do obliczenia oporności właściwej ciekłych metali szlachetnych / $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ /.

Metal	g^{II}	g^{III}	$g^{\text{II}} + 2 g^{\text{III}} + g'$	ρ_{exp}
Ag ⁽²⁾	30.3	-5.3	19.7 ± 1	19.0
Cu ⁽²⁾	26.5	-2.3	20.9 ± 1	21.0

Ag pełna poprawka / $2 g^{\text{III}} + g'$ / jest stosunkowo duża.

Ponieważ w obu metalach siła oddziaływania elektron-jon nie zmienia się istotnie, gdy człon wymienny uwzględnimy zgodnie z przybliżeniem Slatera / łatwo to widać, gdy porównamy przesunięcia fazowe dla potencjałów skonstruowanych przy użyciu obu metod - tabela 3.1 / można się spodziewać, że i w tym przypadku poprawka g' będzie co najwyżej rzędu $1 \mu\Omega \text{ cm}$.

Porównując podane w tabeli 3.1 wartości g^{II} i g^{III} dla Ag⁽¹⁾ i Cu⁽¹⁾ widać, że przybliżenie EMA doprowadziłoby do lepszej zgodności z danymi eksperymentalnymi niż SCQCA.

W 1978 roku Dunleavy i Jones^{28/} usunęli niezbyt konsekwentne założenie metody bristolskiej odnośnie wyboru macierzy rozpraszania, przyjmując:

$$k_F = \sqrt{2 \cdot m \cdot E_{FS}} \quad /8.7/$$

gdzie m jest masą elektronu swobodnego. Oznacza to, że elektrony w ciekłym metalu traktujemy jako elektrony swobodne. W modelu Dunleavy i Jonesa pominięte zostały problemy związane z ustaleniem położenia dna pasma przewodnictwa - E_{BS} ^{170/}, co jest w pewnym stopniu uzasadnione, gdyż wartości E_{BS} ^{103,136/}

sa znacznie mniejsze niż E_{FS} . Przyjęcie k_F określonego wzorem /8.7/ określa automatycznie / wzór 8.5 / efektywną walencyjność metalu Z^* . Rezultaty otrzymane w ramach modelu Dunleavy i Jonesa przedstawia tabela 8.3 .

Tabela 8.3 Wyniki obliczeń oporności właściwej ciekłych metali przeprowadzonych w ramach modelu Dunleavy i Jonesa / $\mu\Omega$ cm /. W obliczeniach tych wykorzystano dane wejściowe z tabeli 8.1 .

Metal	Z^*	ρ^{II}	ρ^{III}	$\rho^{II} + \rho^{III}$	ρ_{exp}
Cu ¹	1.2	41.3	-1.8	39.5	21.0
Cu ²	1.39	69.1	-0.6	68.5	21.0
Pd ²	1.14	78.8	-26.0	52.8	83.0
Co ²	1.46	187.8	13.9	201.7	100.0
Ni ²	1.38	132.0	-13.2	118.8	85.0
Fe ²	1.53	351.6	88.7	440.3	137.0
Cr ²	1.33	287.4	211.3	498.7	80.0
V ²	1.27	406.3	322.0	728.3	200.0

Wyda się, że dla wszystkich metali, efektywna walencyjność Z^* przewyższa wartości oczekiwane. Oczywiście samo pojęcie Z^* ma charakter modelowy, ale wyniki Ballentine'a ^{43/} sugerują, że oszacowanie liczby elektronów przewodnictwa oparte o liczbę elektronów s i p swobodnego atomu lepiej oddaje charakter pasma przewodnictwa w ciekłym metalu. Ze względu na mniej realistyczną wartość Z^* , metoda Dunleavy i Jonesa daje, na

pozio­nie wzoru Zimana /4.5/, znacz­nie gorszą zgodność z danymi eksperymentalnymi, niż omówiona poprzednio metoda bris­tołska. Jednak zasadniczy charakter członów ϱ^{II} i ϱ^{III} nie uległ zmianie. Dla metali szlachetnych, poprawka ϱ^{III} nieznacznie tylko modyfikuje wartość otrzymana na podstawie wzoru /7.3/, podczas, gdy w przypadku metali przejściowych wartość ϱ^{III} wnosi istotny wkład do wyniku.

Warto tu dodać, że Dunleavy i Jones ^{28/} policzyli wpływ efektów wielokrotnego rozpraszania na oporność właściwą ciekłych metali, opierając się na wzorze Rousseau-Stoddarta-Marcha /4.9/ i przybliżeniu OCA. Uwzględnienie wielokrotnego rozpraszania pozwoliło otrzymać dobrą zgodność wyliczonej oporności właściwej z danymi eksperymentalnymi, mimo, że człon zimanowski ϱ^{II} równie słabo zgadzał się z doświadcze­niem, jak wyniki ϱ^{II} z tabeli 8.3 . Z drugiej strony efekty wielokrotnego rozpraszania uwzględnione w pracy ^{28/} nie doprowadzają do wyniku tak silnie zależącego od charakteru rozpraszania, jak poprawka ϱ^{III} / patrz rysunek 8.2 /. Gdybyśmy za miarę tych efektów przyjęli:

$$\zeta = \left| \frac{\varrho^{II} - \varrho^{\infty}}{\varrho^{II}} \right| \quad /8.8/$$

gdzie ϱ^{∞} to wartość oporności właściwej policzona z uwzględnieniem wielokrotnego rozpraszania, to Dunleavy i Jones otrzymali dla metali szlachetnych $\zeta = 0.2 - 0.3$, a dla metali przejściowych $\zeta = 0.3 - 0.6$. Taki rezultat wydaje się zaprzeczać intuicyjnym wyobrażeniom, że wpływ efektów

wielokrotnego rozpraszania powinien być zanedbywalny tam, gdzie oddziaływanie elektron-jon jest słabe.

Obie omówione wyżej metody bazowały na wartości energii Fermiego, zaczerpniętej z danych dotyczących struktury pasmowej metalu krystalicznego. Metodę opisu struktury elektronowej ciekłego metalu, nie odwołującą się do parametrów metalu krystalicznego / metoda Esposito /, zaproponowano w pracy ^{107/}. Jeżeli wprowadzimy całkowitą gęstość stanów elektronowych $N_t(E)$

$$N_t(E) = \int_{-\infty}^E n(e) de \quad /8.9/$$

gdzie $n(e)$ jest gęstością stanów elektronowych /porównaj rozdział 2 /, to w najprostszym, nietrywialnym przybliżeniu, polegającym na zastąpieniu macierzy rozpraszania T pierwszym składnikiem jej rozwinięcia względem jednocentrowych macierzy rozpraszania t_l /1.22/, otrzymujemy: ^{14/}

$$N_t(E) = N_{t,FE}(E) + \frac{2}{\pi} \sum_l (2l + 1) \eta_l(E) \quad /8.10/$$

gdzie $N_{t,FE}$ jest całkowitą gęstością stanów dla elektronów swobodnych. Równanie /8.10/ pozwala nam wyliczyć energię Fermiego, gdy jako $N_t(E_F)$ podstawimy liczbę elektronów walencyjnych atomu. Gdy założymy, że modelowe pasmo przewodnictwa w ciekłym metalu jest pasmem elektronów swobodnych otrzymujemy:

$$Z^* = N_{t,FE}(E_F) \quad /8.11/$$

Pod Fermiego k_F można policzyć na podstawie równania /8.1/, natomiast rozpraszanie elektronu na jonie określają przemienne-

cia fazowe $\eta_0(E_F)$, $\eta_1(E_F)$, $\eta_2(E_F)$. Metoda opisana powyżej pomija wkład elektronów s i p do przewodnictwa elektrycznego / ich całkowita gęstość jest równa: $\frac{2}{\pi} \left(\eta_0(E_F) + 3\eta_1(E_F) \right)$. Dla metali przejściowych nie ma to większego znaczenia, gdyż gęstość tych stanów jest bardzo mała. W przypadku metali ziem rzadkich podano ^{137,138/} dalsze modyfikacje metody opartej na równaniu /8.10/, zapewniające włączenie elektronów s i p do pasma elektronów swobodnych.

Wyniki obliczeń oporności właściwej otrzymane w oparciu o metodę Esposito przedstawia tabela 8.4. Dla metali przejściowych i danych dla miedzi oznaczonych $\text{Cu}^{(A)}$ wartości E_F , Z^* i η_2 pochodzą z pracy ^{107/}. Jej autorzy nie podali jednak wartości η_0 i η_1 / nie są one zbyt istotne, gdyż zasadniczy wkład do oporności wnosi składnik $t_2(k_F, k_F, E_F)$ macierzy rozpraszania /. W przypadku $\text{Cu}^{(A)}$, Fe i Ni wykorzystano dane η_0 i η_1 z pracy ^{19/}, z tym, że dla Fe i Ni nieco zmieniono wartość η_1 tak, aby zachodziła równość /8.10/. Dla Co η_0 dobrano na podstawie /8.10/, kładąc $\eta_1 = 0$, co dla tego metalu wydaje się być dobrym przybliżeniem ^{7/}. Dane oznaczone $\text{Cu}^{(B)}$ opierają się o obliczenia własne przeprowadzone dla potencjału miesięczkowego oddziaływania elektron-jon, w którym efekt wymiany uwzględniono zgodnie z przybliżeniem Slatera.

Podobnie jak dla metody bristolskiej i metody Dunleavy i Jonesa, uwzględnienie korelacji trójjonowych okazało się istotne dla metali przejściowych, podczas, gdy w przypadku miedzi otrzymana poprawka jest zanedbywalnie mała. Dla miedzi otrzymano niezłą / $\text{Cu}^{(B)}$ / zgodność obliczeń z doświadczeniem, podczas, gdy dla metali przejściowych wyniki są

Tabela 8.4 Oporność właściwa ciekłych metali obliczona w oparciu o metodę Esposito i SCQA / $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ /.

Metal	Z^*	E_F /Ryd/	η_0	η_1	η_2	ρ^{II}	ρ^{III}	$\rho^{II} + \rho^{III}$
Fe	1.23	0.549	-.479	-.046	2.25	1159.0	13.9	1172.9
Co	0.98	0.482	-.202	0.0	2.56	324.8	-137.4	187.4
Ni	0.96	0.480	-.25	0.033	2.87	77.6	-20.5	57.1
Cu ^(A)	1.2	0.54	-.05	0.077	3.04	41.0	-1.8	39.2
Cu ^(B)	1.123	0.532	-.068	0.067	3.058	27.6	-.8	26.8

tym gorsze im większa jest gęstość stanów elektronowych typu d na poziomie energii Fermiego. Słabym punktem metody Esposito, szczególnie istotnym w przypadku metali przejściowych, jest zbyt mało dokładny wzór określający gęstość stanów elektronowych będący podstawą do wyznaczenia E_F /8.10/. W powiązaniu z rezonansowym charakterem η_2 może to doprowadzić do dużych błędów obliczonej wartości oporności właściwej. Dla miedzi, dla której pasma d leżą poniżej energii Fermiego, a przesunięcia fazowe w interesującym nas przedziale energii są stałe, można się spodziewać, że zastosowanie dokładniejszej metody oszacowania E_F poprawiłoby zgodność obliczeń z danymi eksperymentalnymi. Tak na przykład przyjmując w danych Cu^(A) $Z^* = 1$ i zakładając, że rozpraszanie elektronu na jonie opisuje ta sama macierz rozpraszania, otrzymujemy: $\rho^{II} = 22.4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ oraz $\rho^{III} = -1.26 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ / porównaj rysunek 8.1 /.

Wydaje się, że dokładność wyznaczenia parametrów pasma przewodnictwa można poprawić wprowadzając dane eksperymentalne gęstości stanów elektronowych. W tym celu zamiast równania

/8.10/ do wyznaczenia energii Fermiego użyto:

$$N_t(E_F) = \int_{-\infty}^{E_F} n_{ph}(e) de \quad /8.12/$$

gdzie n_{ph} jest gęstością stanów elektronowych otrzymaną w eksperymentach fotoemisyjnych. W przypadku ciekłej miedzi oszacowanie oparte o wzór /8.12/ / dane $n_{ph}^{101/}$ doprowadziło do wartości: $\rho^{II} = 23.21 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ oraz $\rho^{III} = -.77 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ będących w bardzo dobrej zgodności z wartościami eksperymentalnymi.

Warto również wspomnieć o rezultatach obliczeń oporności właściwej ciekłych metali ziem rzadkich. W obliczeniach posłużono się danymi pochodzącymi zarówno z metody bristolskiej / oznaczone literą (B) ^{7/} /, jak też wynikającymi z uogólnienia metody Esposito ^{137/} / oznaczone literą (E) /. Rezultaty przedstawia tabela 8.5 .

Tabela 8.5

Rezultaty obliczeń oporności właściwej dla ciekłych metali ziem rzadkich / $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ /.

Metal	%*	ρ^{II}	ρ^{III}	$\rho^{II} + \rho^{III}$	$\rho_{exp}^{7/}$
Yb ^(E)	1.83	144.0	65.8	209.8	110.0
Yb ^(B)	2.0	134.4	66.7	201.1	110.0
Eu ^(E)	1.93	218.0	111.5	329.5	244.0
Eu ^(B)	2.0	190.0	70.6	260.6	244.0

Duża wartość poprawki \mathcal{G}^{III} sugeruje, że obliczenia oparte o dyskutowane wyżej modele pasma elektronów prawie swobodnych mogą zawodzić w przypadku metali ziem rzadkich. Fakt ten wydają się potwierdzać wyniki obliczeń gęstości stanów elektrowych w ciekłym lantanie ^{43/}. Dla tego metalu otrzymano $Z^* \approx 0.3$ podczas, gdy stosowane tu metody wyboru parametrów pasma elektronów prawie swobodnych doprowadziły do wartości od 3 do 10 razy większych ^{136,138/}.

Wzór Motta /4.1/ pozwala na natychmiastowe uwzględnienie wpływu efektów wielokrotnego rozpraszania na wartość siły termoelektrycznej, gdy tylko potrafimy włączyć te efekty do obliczeń oporności właściwej. Tabela 8.6 przedstawia porównanie wyników obliczeń parametru siły termoelektrycznej X_p / thermoelectric power parameter / :

$$X_p = - \frac{E_F}{\mathcal{G}} \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad /8.13/$$

z wartościami doświadczalnymi. Przy obliczaniu wielkości oznaczonych X_p^{II} wykorzystano wzór Zimana /7.8/, natomiast $X_p^{\text{II+III}}$ policzono w oparciu o wyrażenie określające oporność właściwą, otrzymane dla przybliżenia SCQCA / $\mathcal{G}^{\text{II}} + \mathcal{G}^{\text{III}}$ /.

Tabela 8.6 Porównanie obliczonych wartości parametru siły termoelektrycznej z danymi eksperymentalnymi.

Metal	X_p^{II}	$X_p^{\text{II+III}}$	$X_{\text{exp}}^{169/}$
Ag ⁽¹⁾	-3.08	-3.62	-1.7 - -1.8
Ag ⁽²⁾	-3.13	-3.84	-1.7 - -1.8
Cu ⁽¹⁾	-3.14	-3.33	-3.4
Cu ⁽²⁾	-3.27	-3.64	-3.4
Au ⁽¹⁾	-3.06	-4.27	-0.8 - -0.9

W obliczeniach przeprowadzonych dla metali szlachetnych uwzględniono liniową zależność przesunięć fazowych η_0 i η_1 od energii natomiast przyjęto stałą wartość η_2 / porównaj rysunek 8.3 /. Dla miedzi i srebra uwzględnienie efektów wielokrotnego rozpraszania w zakresie tu omawianym, tylko w niewielkim stopniu zmienia wartość X_p . W przypadku złota słaba zgodność otrzymanych wyników z eksperymentem jest najprawdopodobniej związana z nieuwzględnieniem rezonansowego charakteru η_2 , który w przypadku złota objawia się znacznie silniej niż dla miedzi czy srebra.

W rozdziale tym zaprezentowano wyniki obliczeń oporności właściwej dla wielu ciekłych metali oparte o kilka metod wyboru modelowego pasma przewodnictwa. Wydaje się, że niezależnie od lepszej czy gorszej zgodności poszczególnych wyników z danymi eksperymentalnymi, zaprezentowane rezultaty doprowadzają do następujących wniosków:

Dla ciekłych metali szlachetnych: Cu, Ag oraz Ca i przypuszczalnie Hg model prawie swobodnego elektronu wydaje się dobrze opisywać elektrony przewodnictwa. Dla wszystkich zastosowanych modeli pasma poprawka związana z korelacjami trójjonowymi jest mała w porównaniu z wynikiem uzyskanym ze wzoru Zimana. Oczywiście, otrzymane rezultaty nie przesądzają o wpływie członów wyższego rzędu/względem macierzy rozpraszania/niż trzeci na wartość oporności właściwej, ale stosunek ξ^{III} / ξ^{II} / ew. $(2\xi^{III} + \xi') / \xi^{II}$ / sugeruje, że dla tych metali wpływ ten może być zaniedbany. Dla tej grupy metali wydaje się, że dobra zgodność wyników obliczeń z danymi doświadczalnymi w dużym stopniu zależy od możliwie dokładnego

opisania modelowego pasma elektronów prawie swobodnych. Zaproponowana tu metoda, oparta na eksperymentalnych wartościach gęstości stanów elektronowych, doprowadziła do bardzo dobrej zgodności wyliczonej oporności właściwej z wynikami doświadczalnymi. Z obu zastosowanych metod opisu korelacji trójjonowych w ciekłym metalu: SCOCA i EMA, lepsze wyniki otrzymano dla EMA, czego można było się spodziewać porównując funkcje korelacyjne trzeciego rzędu związane z oboma tymi przybliżeniami.

Drugą grupę metali stanowią niektóre metale przejściowe: Pt, Pd, Co, Ni, Fe oraz Au i Ba. Dla tych metali poprawka g^{III} jest wystarczająco mała, aby być przekonanym, że uwzględnienie wyższych rzędów rozpraszania przy obliczeniach oporności właściwej jest konieczne. Z drugiej jednak strony wszystkie wzory wyprowadzone w rozprawie konsekwentnie opierały się na przybliżeniu prawie swobodnego elektronu. Być może, że dla tych metali konieczne jest stosowanie wzorów, w których występuje skończona wartość Σ , a nie wartość graniczna $\text{Im } \Sigma \rightarrow 0^-$. Poza tym metoda oparta na modelowym paśmie przewodnictwa nie oddaje efektów związanych z istnieniem elektronów d. Mimo, że, jak wspominaliśmy, istnieją przesłanki przemawiające za pominięciem ich wkładu do przewodnictwa elektrycznego w układach nieuporządkowanych ^{43/}, to problem ten nie został jeszcze ostatecznie rozwiązany.

Trzecią grupę metali stanowią Ti, V, Cr i metale ziem rzadkich. W odniesieniu do tej grupy metali metoda obliczania oporności właściwej oparta na przyjęciu pasma elektronów prawie swobodnych, zaprezentowana w tej rozprawie, zawodzi. Dla Ti, V i Cr wydaje się, że metody oparte o przybliżenie

ciasnego wiązania mogą doprowadzić do znacznie lepszych
rezultatów ^{89/}.

9. ZASTOSOWANIE METODY MODELOWEGO POTENCJAŁU DO OSZACOWANIA WPLYWU EFEKTÓW WIELOKROTNEGO ROZPRASZANIA NA OBLICZONĄ WARTOŚĆ OPORNOŚCI WŁAŚCIWEJ.

Zastosowanie wzorów uwzględniających korelacje trójjonowe /np. /6.19/, /6.25// do obliczenia oporności właściwej, napotyka na znaczne trudności związane z występowaniem w tych wzorach pozadiagonalnych elementów samouzgodnionej macierzy rozpraszania. Jedną z metod przezwyciężenia tych trudności, oparta o własności potencjału miseczkowego użytego do opisu oddziaływania elektron-jon, została przedstawiona w rozdziale 7. W tym rozdziale omówimy obliczanie oporności właściwej w przypadku, gdy znane są pozadiagonalne elementy macierzowe macierzy rozpraszania t . Ogranicza to jednak znacznie stosowalność przedstawionej tu metody, gdyż pozadiagonalne elementy macierzowe potrafimy policzyć numerycznie dla ekranowanego potencjału kulombowskiego / patrz dodatek B / oraz dla paru innych, prostych potencjałów modelowych / i oczywiście ich kombinacji liniowych /. Taki też modelowy charakter mają obliczenia zaprezentowane w tym rozdziale, a ich zadaniem jest raczej zilustrowanie samej metody, niż opis realnego ciekłego metalu. Stąd też trudno przywiązywać większą wagę do uzyskanych konkretnych wartości liczbowych, aczkolwiek dają one pewne wyobrażenie o wielkości wkładów wielokrotnego rozpraszania.

Punktem wyjściowym dla przedstawionych tu obliczeń jest wyrażenie określające oporność właściwą dla przybliżenia SCQCA, w którym uwzględniono uproszczenia związane z modelem prawie swobodnego elektronu / wzory /7.8/ i /7.9//. Gdy

znany pozadiagonalne elementy macierzowe t możemy napisać / porównaj /7.10//:

$$A(0^+)_{\bar{k}\bar{k}'} = \lim_{\Gamma \rightarrow 0^+} A(\Gamma)_{\bar{k}\bar{k}'} = \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} (S(\bar{k}' - \bar{q}) - 1) t(E_F^+)_{\bar{k}\bar{q}} * G_0(E_F^+)_{\bar{q}\bar{q}} t(E_F^+)_{\bar{q}\bar{k}'} \quad /9.1/$$

Wykorzystując następujący rozkład macierzy rozpraszania w przestrzeni pędów / A.9 , A.12/ mamy:

$$t(E)_{\bar{k}\bar{q}} = \sum_{l=0}^{\infty} t_l(k, q, E) (2l+1) P_l(\cos \theta_{\hat{k}\hat{q}}) \quad /9.2/$$

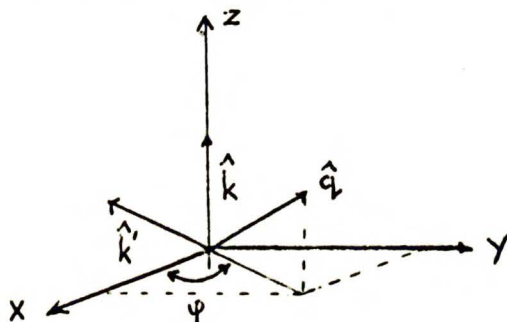
i podstawiając /9.2/ do /9.1/ otrzymujemy:

$$A(0^+)_{\bar{k}\bar{k}'} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \sum_{l,m=0}^{\infty} \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} q^2 t_l(k', q, E_F) t_m(q, k, E_F) \frac{(2l+1)(2m+1)}{E_F - \frac{q^2}{2m} + i\varepsilon} * I_{lm}(\hat{k}', q, \bar{k}) \quad /9.3/$$

gdzie:

$$I_{lm}(\hat{k}', q, \bar{k}) = \int d\hat{q} P_l(\cos \theta_{\hat{k}'\hat{q}}) \cdot P_m(\cos \theta_{\hat{q}\hat{k}}) \cdot (S(|\bar{q} - \bar{k}|) - 1) \quad /9.4/$$

Całki postaci /9.4/ najłatwiej można policzyć w układzie współrzędnych, w którym wektor \hat{k} jest zwrócony wzdłuż osi z, a wektor \hat{k}' leży w płaszczyźnie XOZ:



W takim układzie współrzędnych mamy:

$$\cos \theta_{\hat{k}' \hat{q}} = \sin \theta_{\hat{k}' \hat{k}} \cdot \sin \theta_{\hat{k} \hat{q}} \cdot \cos \varphi + \cos \theta_{\hat{k}' \hat{q}} \cdot \cos \theta_{\hat{k}' \hat{k}} \quad /9.5/$$

co, w połączeniu z wyrażeniem /9.4/, daje:

$$I_{1m}(\hat{k}', q, \bar{k}) = P_l(\cos \theta_{\hat{k}' \hat{k}}) \tilde{I}_{1m}(q, k) \quad /9.6/$$

gdzie dla $l \leq 2$:

$$\tilde{I}_{1m}(q, k) = \int d\hat{q} P_m(\cos \theta_{\hat{q} \hat{k}}) (S(|\bar{q} - \bar{k}|) - 1) * \begin{pmatrix} 1 & & \\ \cos \theta_{\hat{k} \hat{q}} & & \\ \cos^2 \theta_{\hat{k} \hat{q}} - \sin^2 \theta_{\hat{k} \hat{q}} \cos^2 \varphi & & \end{pmatrix} \begin{matrix} l = 0 \\ l = 1 \\ l = 2 \end{matrix} \quad /9.7/$$

Ograniczenie $l \leq 2$ jest całkowicie wystarczające dla potencjałów, dla których omawiamy wyniki numeryczne, gdyż przesunięcia fazowe są dla nich zanedbywalnie małe. ^{dla $l > 3$} W ten sposób policzenie wielkości I_{1m} zostało sprowadzone do wykonania /numerycznie/ jednego całkowania /9.7/ z wyrażenia, w którym występuje szybko zbiegająca do zera funkcja $S(q) - 1$.

Metoda obliczania pozadiagonalnych elementów macierzowych macierzy t została dokładnie omówiona w dodatku B.

Zauważmy, że we wzorze /9.3/ występują elementy macierzowe, w których $k^2/2m = E_F = k'^2/2m$, a wartość q jest dowolna.

W tym przypadku, wzór /B.4/ doprowadza do następującego wyniku:

$$t_1(k', q, E_F) = t_1(q, k, E_F) = f_1(q) t_1(k_F, k_F, E_F) \quad /9.8/$$

Podstawiając zależność /9.8/ do /9.3/ oraz wykorzystując następującą zależność dla dystrybucji: ^{27/}

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{E_F - \frac{q^2}{2m} + i\varepsilon} = P \left(\frac{1}{E_F - \frac{q^2}{2m}} \right) - i\pi \delta \left(E_F - \frac{q^2}{2m} \right) \quad /9.9/$$

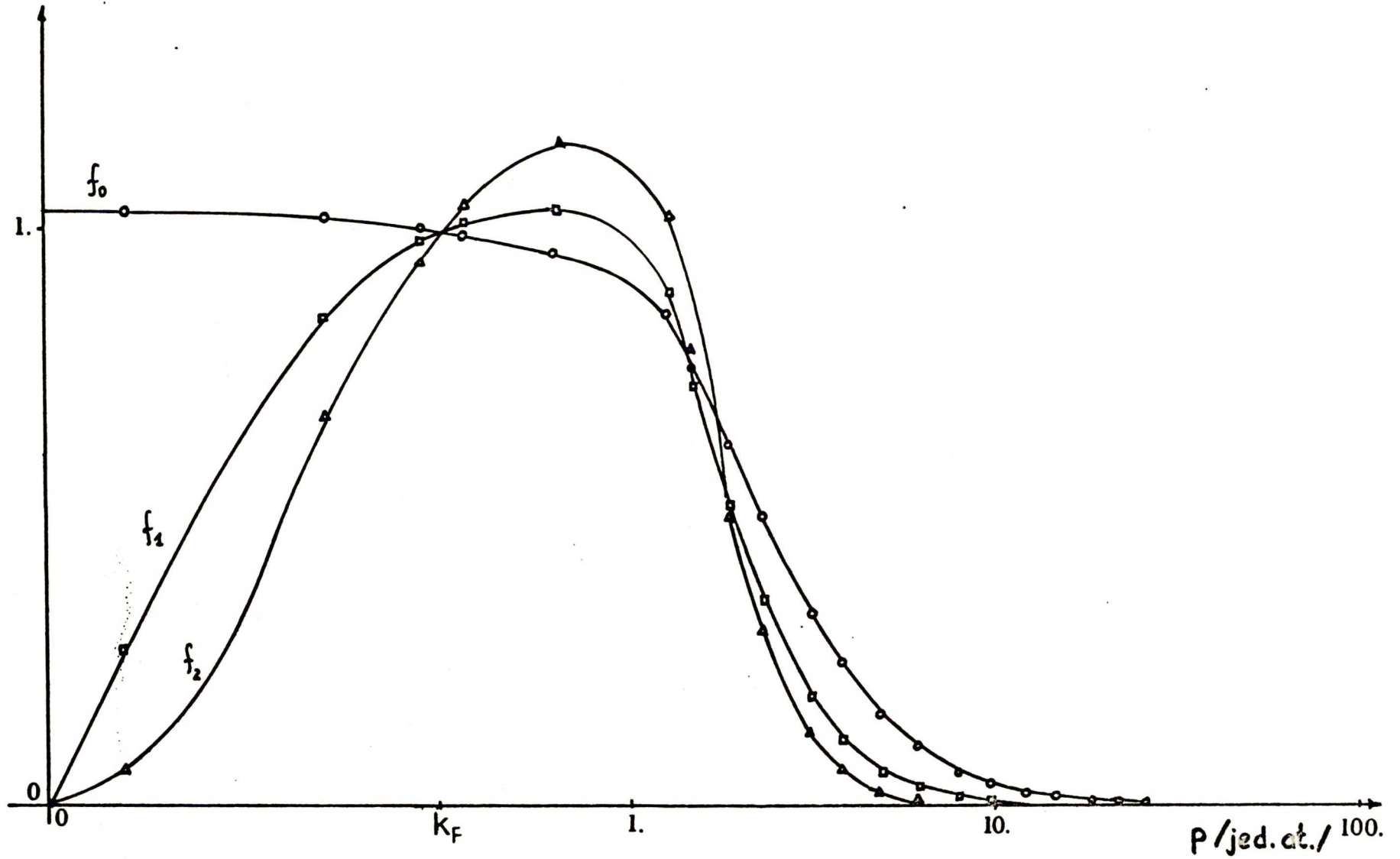
gdzie $P\left(\frac{1}{x}\right)$ oznacza całkę w sensie wartości głównej, otrzymujemy:

$$A(0^+)_{\vec{k}, \vec{k}} = \sum_{l, m=0}^2 \frac{(2l+1)(2m+1)}{(2\pi)^3} P_l(\cos \theta_{\vec{k}, \vec{k}}) t_l(k_F, k_F, E_F) \times$$

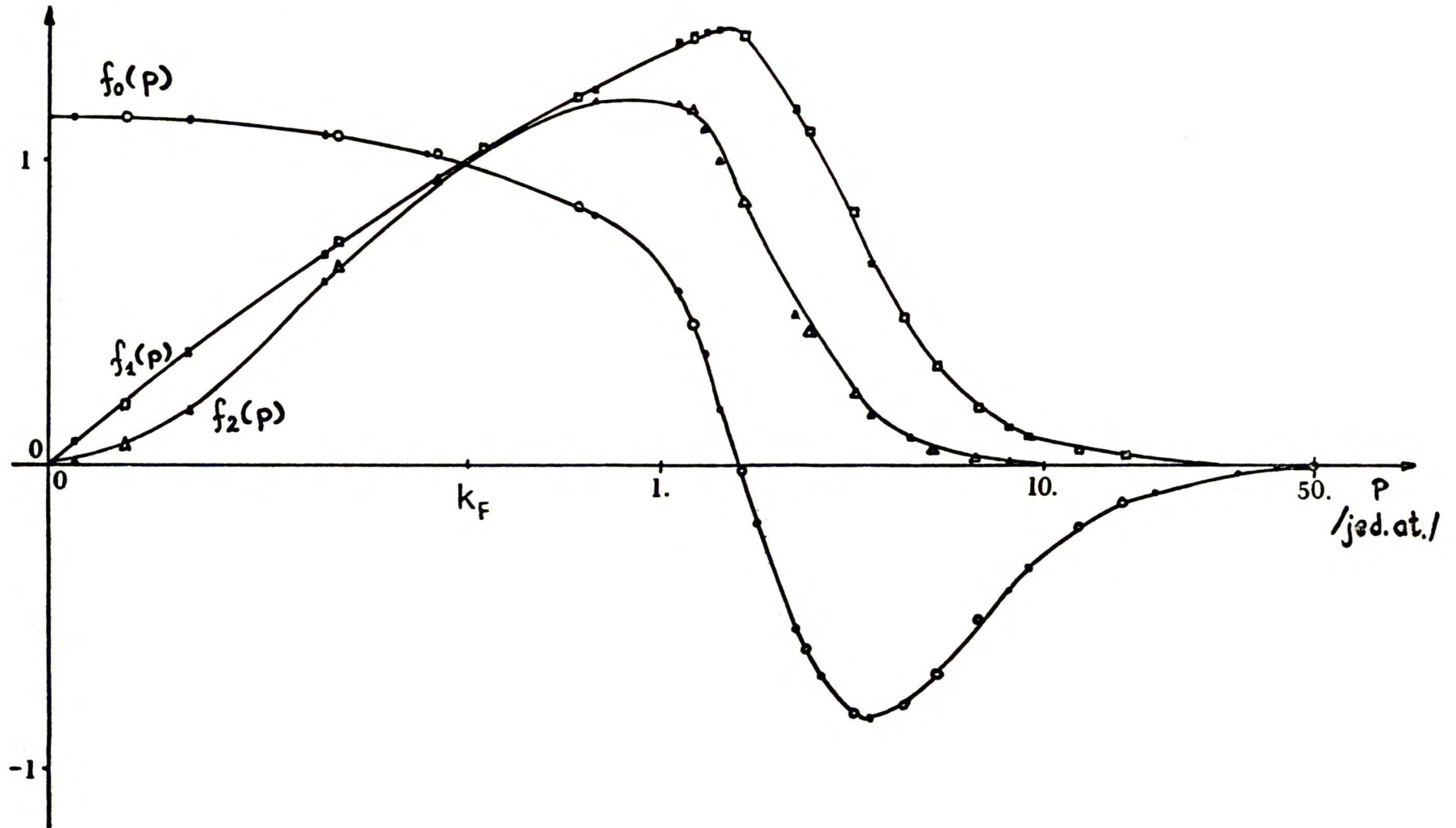
$$t_m(k_F, k_F, E_F) \left\{ P \int dq q^2 \frac{1}{E_F - \frac{q^2}{2m}} f_l(q) f_m(q) \tilde{I}_{lm}(q, k_F) - \right.$$

$$\left. - i\pi m k_F \tilde{I}_{lm}(k_F, k_F) \right\} \quad /9.10/$$

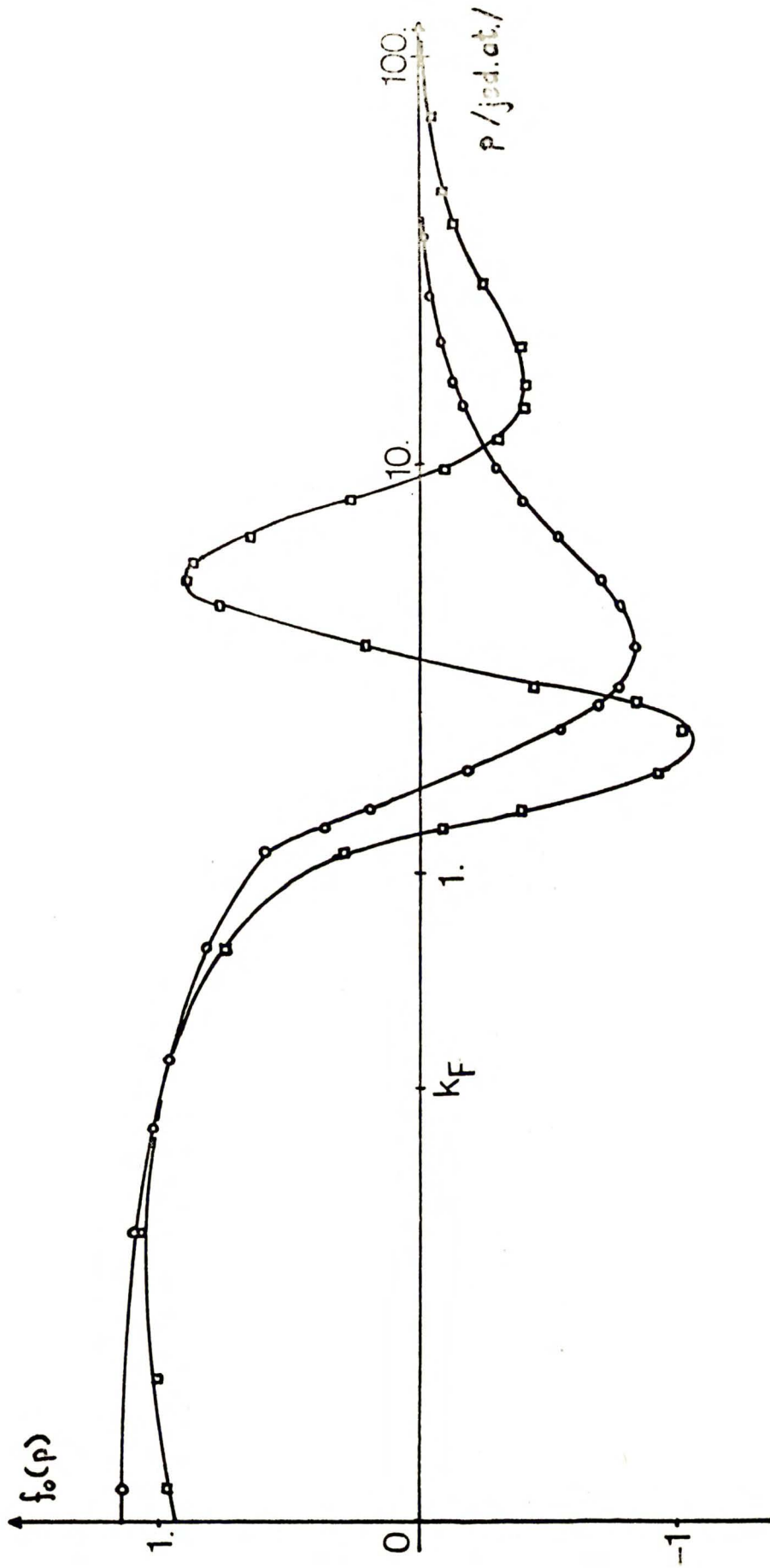
Aby policzyć wartość $A(0^+)_{\vec{k}, \vec{k}}$ na podstawie wzoru /9.10/ konieczna jest znajomość funkcji $f_l(q)$. Funkcję tę określa równanie całkowe /B.5/. Jego rozwiązanie numeryczne oparte jest na zastąpieniu części zawierającej całkę sumą na podstawie kwadratury Gaussa, a następnie rozwiązaniu otrzymanego w ten sposób układu równań liniowych. Ta metoda wymaga jednak uwzględnienia stosunkowo szerokiego zakresu zmienności wartości p / porównaj /B.5//. Dla silnych potencjałów konieczna jest znajomość elementów macierzowych $v_l(p, k)$ /B.8/, dla p kilkaset razy większego od k . W praktyce ogranicza to wykorzystanie równania /B.5/ do sytuacji, gdy istnieje analityczne wyrażenie określające $v_l(p, k)$ /dla ekranowanego potencjału kulombowskiego wyrażeniem takim jest /B.9//. Rysunki 9.1 i 9.2 ilustrują funkcje f_0 , f_1 i f_2 otrzymane dla różnych potencjałów i ich stabilność numeryczną. Widać / rysunek 9.3 /, że w miarę wzrostu siły potencjału charakter tych



Rys. 9.1 Funkcje f_0 , f_1 i f_2 dla potencjału $v(x) = -\frac{1}{x} \exp(-x)$ / jed.at. /. Rozwiązania /B.5/ dla 24 i 48 punktów całkowania są nierozróżnialne w skali rysunku.



Rys. 9.2 Funkcje f_0 , f_1 , f_2 dla potencjału $v(x) = -\frac{4}{x} \exp(-x)$ /jed.at./ .
 \circ, \square, Δ - 40 punktów całkowania w /B.5/; $\bullet, \blacksquare, \blacktriangle$ - 48 punktów całkowania.



Rys. 9.3 Funkcja f_0 dla potencjałów: $v(x) = -\frac{4}{x} \exp(-x)$ [o] oraz $v(x) = -\frac{16}{x} \exp(-x)$ [□].

funkcji znacznie się komplikuje, numeryczne rozwiązanie /B.5/ staje się coraz bardziej utrudnione, a wynik coraz mniej pewny.

Sprawdzeniem poprawności wyników otrzymanych metodą opisaną powyżej, może być porównanie przesunięć fazowych obliczonych na podstawie wzoru /B.10/ z wynikiem otrzymanym przy użyciu metody zmiennej fazy /B.3/. Wyniki otrzymane dla paru potencjałów ilustruje tabela 9.1 .

Tabela 9.1 Porównanie przesunięć fazowych obliczonych przy użyciu pozadiagonalnych elementów macierzy rozpraszania z wynikami otrzymanymi metodą zmiennej fazy.

Potencjał /jed.at./	liczba punktów kwadratury	1	η_1 /B.10/	η_1 /B.3/
$v = - \frac{1}{X} \exp(-X)$	48	0	1.2924	1.2932
		1	0.15476	0.15478
		2	0.02740	0.02740
$v = - \frac{4}{X} \exp(-X)$	48	0	1.1694	1.1684
		1	-1.2584	-1.2586
		2	0.1319	0.1319
$v = - \frac{16}{X} \exp(-X)$	56	0	1.3425	1.3153
		1	-.8640	-.8839
		2	-.8338	-.8493

W obliczeniach oporności właściwej ograniczono się do potencjałów: $v = - 1/X \exp(-X)$ /jed.at./ oraz

$\psi = -4/X \exp(-X)$ /jed.at./ . Potencjały o podobnej stałej ekranowania były używane w obliczeniach oporności właściwej ciekłych metali prostych ^{37/}. Przyjęto modelową strukturę ciekłego metalu: gęstość 8 g/cm^3 , ułamek upakowania dla czynnika strukturalnego w przybliżeniu HSPYA $\xi = .46$ /wartość typowa dla ciekłych metali przejściowych ^{171/}/, energia Fermiego $E_F = .45 \text{ Ryd}$. Wyniki otrzymane w ramach przybliżenia SCQA / wzory /7.8/, /7.9/ i /9.10/ / zamieszczono w tabeli 9.2

Tabela 9.2 Wyniki obliczeń oporności właściwej dla układów modelowych / $\mu\Omega \text{ cm}$ /.

Potencjał /jed.at/	ρ^{II}	ρ^{III}
$-\frac{1}{X} \exp(-X)$	89.0	-7.7
$-\frac{4}{X} \exp(-X)$	358.5	-50.1

Rezultaty przedstawione w tabeli 9.2 potwierdzają wnioski zawarte w rozdziale 8. Poprawka związana z uwzględnieniem korelacji trójjonowych we wzorze określającym oporność właściwą ciekłego metalu, nie jest zanedbywalnie mała w porównaniu ze składnikiem zimanowskim ρ^{II} .

Pierwotnie planowano zastosowanie metody przedstawionej w tym rozdziale do obliczania oporności właściwej ciekłych metali przejściowych. Okazało się jednak, że dla realnych potencjałów oddziaływania elektron-jon policzenie elementów

$v_1(p,q)$ w tak szerokim zakresie, aby otrzymać stabilne numerycznie wartości $t_1(p,q,E_F)$, przekracza możliwości użytego komputera / CDC Świerk /. Z kolei rozpatrywano możliwość rozłożenia potencjału miseczkowego na sumę ekranowanych potencjałów kulombowskich, co dzięki zależności /B.9/ uprościłoby obliczenia $v_1(p,q)$. Jednak dla miedzi człon wiodący w takim rozłożeniu odpowiadałby $A > 30$ i dokładne obliczenia numeryczne byłyby bardzo skomplikowane / porównaj rys. 9.3 /. Z drugiej strony metoda oparta o własności potencjału miseczkowego znacznie szybciej doprowadziła do konkretnych rezultatów / patrz rozdziały 7 i 8 /.

Na początku lat siedemdziesiątych pojawiły się prace, w których oddziaływanie elektron-jon w metalach prostych opisywano ekranowanym potencjałem coulombowskim ^{24,87/}, ale ostatnio podejście to, jako bardzo przybliżone, zostało zarzucone. Ekranowany potencjał kulombowski jest natomiast szeroko stosowany przy opisie oddziaływania elektron-jon w domieszkowanych półprzewodnikach ^{25,26/}. Dla takich układów metoda opisana w tym rozdziale może być podstawą do policzenia wpływu efektów związanych z korelacjami między położeniami domieszek na przewodnictwo elektryczne.

10. PODSUMOWANIE.

Celem rozprawy było uwzględnienie efektów wielokrotnego rozpraszania w obliczeniach wielkości charakteryzujących transport elektronowy w ciekłych metalach. Punktem wyjścia do rozważań przedstawionych w pracy był wzór Kubo-Greenwooda /5.18/. Kolejnych jego uproszczeń dokonano w ramach modelu prawie swobodnego elektronu. Aby otrzymane rezultaty mogły dać wyobrażenie o wielkości efektów wielokrotnego rozpraszania zaniebawianych przy obliczeniach oporności właściwej na podstawie uogólnionego wzoru Zimana /4.5/, w rozprawie przyjęto te same założenia dotyczące opisu stanów elektronowych, które stanowią podstawę wyprowadzenia wzoru Zimana. Dlatego też do opisu stanów elektronowych użyto modelu prawie swobodnego elektronu, a nie metody ciasnego wiązania.

Omówimy teraz pokrótce najważniejsze wyniki uzyskane w rozprawie:

- 1/ Opierając się na wzorze Kubo-Greenwooda /5.18/ i modelu prawie swobodnego elektronu, podano nową metodę wyprowadzenia wzoru Rubio /5.23/ / rozdział 5 i dodatek D /. Metoda ta wydaje się być prostsza od metody stosowanej poprzednio ^{31/}.
- 2/ W oparciu o różne metody typu CPA dla ciekłego metalu wyprowadzono wzory określające oporność właściwą, w których uwzględniono funkcję korelacyjną trzeciego rzędu. Przeprowadzono analizę tych wzorów w oparciu o postać funkcji $g^{(3)}$ i formalne własności poszczególnych przybliżeń / rozdział 6 /.
- 3/ Aby przeprowadzić obliczenia numeryczne, zaproponowano dwie metody uproszczenia wzorów określających oporność właściwą:

- metodę opartą o własności potencjałów miseczkowych / rozdział 7 i dodatek F /,
- metodę potencjału modelowego / rozdział 9 /.

W wyniku tych uproszczeń wzór określający oporność właściwą ϱ sprowadzono do następującej postaci:

$$\varrho = \varrho^{\text{II}} + \varrho^{(3)} \quad /10.1/$$

gdzie ϱ^{II} określa uogólniony wzór Zimana /4.5/, a $\varrho^{(3)}$ jest poprawką trzeciego rzędu względem macierzy rozpraszania. Dla układów modelowych wykonano obliczenia $\varrho^{(3)}$ w ramach przybliżenia SCOCA / rozdziały 8 i 9 /.

4/ Wzory otrzymane w ramach metody potencjału miseczkowego dla przybliżeń SCOCA i EMA zastosowano do obliczeń numerycznych oporności właściwej ciekłych metali. W obliczeniach wykorzystano kilka najczęściej używanych metod opisu pasma prawie swobodnych elektronów w ciekłym metalu. Zaproponowano również nową metodę wyboru parametrów tego pasma opartą o dane doświadczalne pomiaru gęstości stanów elektronowych w ciekłych metalach.

5/ Wydaje się, że najwartościowszym rezultatem rozprawy jest spostrzeżenie, że wartość składnika $\varrho^{(3)}$ we wzorze /10.1/ pozwala na sprawdzenie, na ile wyniki otrzymane na podstawie wzoru Zimana są wiarygodne. Podejmowane próby użycia wzoru Zimana do obliczania oporności właściwej ciekłych metali doprowadzały z reguły do jednakowo dobrej zgodności wyników obliczeń z doświadczeniem, zarówno dla metali charakteryzujących się słabym, jak też silnym oddziaływaniem elektron-jon. Wynikało to w dużym stopniu z pewnej dowolności doboru parametrów formalnych. Dopiero wprowadzenie członu opisującego

efekty wielokrotnego rozpraszania $\varrho^{(3)}$ pozwoliło na przetestowanie użyteczności wzoru Zimana / rozdział 8 /. Otrzymane rezultaty pozwoliły poklasyfikować metale pod względem możliwości zastosowania tego wzoru do obliczania oporności właściwej. W przypadku metali szlachetnych / Cu, Ag / składnik ϱ^{II} jest dużo większy niż $\varrho^{(3)}$, a więc stosowanie modelu prawie swobodnego elektronu wydaje się być w pełni uzasadnione. Dla tych metali włączenie do obliczeń składnika $\varrho^{(3)}$, zgodnie z przybliżeniami SCQCA i EMA, poprawiło zgodność wyników z danymi doświadczalnymi. Dla metali przejściowych / Cr, Ti, V / oraz dla metali ziem rzadkich oba składniki w wyrażeniu /10.1/: ϱ^{II} i $\varrho^{(3)}$, mają porównywalne wartości, a zatem trudno jest oczekiwać dobrej zgodności obliczeń opartych na wzorze Zimana z wynikami eksperymentalnymi. Na tej podstawie naturalne wydają się duże rozbieżności między obliczoną opornością właściwą, a wynikami doświadczeń otrzymywane w przypadku szkieł metalicznych.^{7/}

Kończąc dyskusję wyników rozprawy, pragnę poświęcić parę uwag zagadnieniom w niej nie omawianym.

Jak już wspomiano włączenie funkcji korelacyjnych rzędów wyższych niż trzeci, do funkcji wierzchołkowej w oparciu o metody typu CPA nie nastrocza większych trudności od strony formalnej. Z drugiej jednak strony potęguje to trudności numeryczne, a sens fizyczny otrzymanych poprawek nie jest w pełni jasny, gdyż nie ma żadnych danych, zarówno modelowych, jak też eksperymentalnych, odnośnie funkcji korelacyjnych rzędu wyższego niż trzeci dla ciekłych metali. Z tych względów problem włączenia funkcji korelacyjnych wyższych

rzędów do obliczeń oporności właściwej został pominięty.

Następnym problemem, który należałoby poruszyć, jest wybór parametrów opisujących pasmo elektronów prawie swobodnych. Nasuwa się pytanie, czy konsekwentne uwzględnienie masy efektywnej m^* w metodzie bristolskiej, bądź też włączenie efektów wielokrotnego rozpraszania do wzoru /8.10/ nie zmieniłoby charakteru wyników. Jednak zarówno wykres 8.2, jak też wyniki obliczeń dla ciekłych metali przedstawione w rozdziale 8 pokazują, że dla metali o silnym oddziaływaniu elektron-jon składnik $\varrho^{(3)}$ zawsze wnosi istotny wkład do oporności właściwej. Z drugiej jednak strony inny wybór parametrów mógłby przynieść lepszą zgodność wyników z doświadczeniem /porównaj metodę opartą o równanie /8.12//. Celem obliczeń przedstawionych w rozdziale 8 było jednak przetestowanie stosowalności modelu prawie swobodnego elektronu, a nie sprawdzenie poszczególnych sposobów wyboru parametrów pasma przewodnictwa i dlatego obliczenia zostały oparte o dane z literatury.

W rozprawie był konsekwentnie używany model prawie swobodnego elektronu. Ballentine i Chen^{91/} pokazali jednak, że w obliczeniach gęstości stanów elektronowych przyjęcie granicznej wartości $-\text{Im}\Sigma \rightarrow 0^+$ prowadzi do pewnych różnic w porównaniu z uwzględnieniem skończonej wartości $\text{Im}\Sigma$ nawet tam, gdzie $\text{Im}\Sigma$ jest bardzo małe. Jak zatem można włączyć skończoną wartość $\text{Im}\Sigma$ do obliczeń oporności właściwej? Jedynym wyjściem wydaje się dokładne rozwiązanie równania Bethe-Salpetera, nie bazujące na uproszczeniach podanych w dodatku D. W oparciu o tę metodę podano ostatnio^{156/}

wyjatkowo skomplikowane wyrażenie określające oporność właściwą ciekłego metalu dla przybliżenia EMA. Na obecnym poziomie wiedzy i możliwości numerycznych pojawiają się jednak trudności już z policzeniem samouzgodnionej macierzy rozpraszania dla pojedynczego centrum rozpraszającego, która charakteryzuje rozpraszanie, gdy $\text{Im}\Sigma \neq 0$. Wiele wskazuje więc na to, że obliczenia przewodnictwa elektrycznego ciekłych metali, wykraczające poza model prawie swobodnego elektronu, są sprawą dalekiej przyszłości. Większe nadzieje można wiązać z rozwojem metody grup atomów.

DODATEK A. NOTACJA I PODSTAWOWE WZORY DLA OBLICZEŃ
WYKORZYSTUJĄCYCH WSPÓBRZEDNE SFERYCZNE.

W teorii rozpraszania mamy najczęściej do czynienia z potencjałami o pełnej symetrii sferycznej. Powstał specjalny aparat matematyczny upraszczający obliczenia w takich przypadkach. Terminologia przyjęta w rozprawie jest zbieżna z używaną w większości prac dotyczących zastosowania teorii rozpraszania do opisu zjawisk elektronowych w materii skondensowanej / porównaj ^{36/}/. W tym dodatku omówimy ją dokładnie i podamy podstawowe wzory przydatne przy wykonywaniu obliczeń we współrzędnych sferycznych.

Orbitalna liczba kwantowa l i magnetyczna liczba kwantowa m będą najczęściej oznaczane jednym symbolem: $L \stackrel{df}{=} (l, m)$. W rozprawie używana jest reguła sumacyjna:

$$\sum_L = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \quad /A.1/$$

Wektor \bar{k}/k danego wektora \bar{k} będziemy oznaczać \hat{k} . Dla całkowania we współrzędnych sferycznych wprowadzamy następujące oznaczenie:

$$\int d\hat{k} \stackrel{df}{=} \int \sin\theta d\theta d\varphi \quad /A.2/$$

Podstawowymi funkcjami specjalnymi używanymi w rozprawie są:

- stowarzyszone /associated/ funkcje Legendre'a $P_1^{|m|}(x)$ ^{109/}

$$P_1^{|m|}(x) = \frac{(1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}}{2^l l!} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2-1)^l \quad /A.3/$$

- wielomiany Legendre'a $P_1(x)$; $P_1(x) = P_1^0(x)$

- wielomiany Legendre'a drugiego rodzaju $Q_l(x)$ 161/
- harmoniki sferyczne Y_L k 36/:

$$Y_L(\hat{k}) = Y_{(l,m)}(\hat{k}) = Y_l^m(\theta, \varphi) = \quad /A.4/$$

$$= (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^m(\cos\theta) \exp(im\varphi)$$

gdzie rozkład wektora k we współrzędnych sferycznych ma następującą postać:

$$\hat{k} = (\sin\theta \cos\varphi, \sin\theta \sin\varphi, \cos\theta) \quad /A.5/$$

- kuliste funkcje Bessla $j_l(x)$ i $n_l(x)$ 110/
- sferyczne funkcje Hankela:

$$h_l^{(\pm)}(x) = j_l(x) \pm n_l(x) \quad /A.6/$$

Liczby Gaunta $C_{L_3}^{L_1 L_2}$ są określone następująco 36/:

$$C_{L_3}^{L_1 L_2} = \int d\hat{x} Y_{L_1}^*(\hat{x}) \cdot Y_{L_2}(\hat{x}) \cdot Y_{L_3}(\hat{x}) \quad /A.7/$$

Najważniejsze zależności wykorzystywane w rachunkach to równania 36/:

$$\exp(i\vec{k}\vec{x}) = 4\pi \sum_L i^L j_L(kx) Y_L(\hat{x}) Y_L^*(\hat{k}) \quad /A.8/$$

$$\sum_{m=-l}^{+l} Y_l(\hat{x}) Y_l^*(\hat{k}) = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos\theta_{\hat{x}\hat{k}}) \quad /A.9/$$

$$\int d\hat{x} Y_L(\hat{x}) Y_M^*(\hat{x}) = \delta_{LM} \quad /A.10/$$

We wzorze /A.9/ $\theta_{\hat{x}\hat{k}}$ oznacza kąt między wektorami \hat{x} i \hat{k} .

W rozprawie są używane następujące rozkłady macierzy rozpraszania we współrzędnych sferycznych dla reprezentacji położeń i pędów:

$$\Omega t(z)_{\hat{k}\hat{p}} = \sum_L t_1(k,p,z) Y_L(\hat{k}) Y_L^*(\hat{p}) \quad /A.11/$$

$$t(z)_{\hat{x}\hat{y}} = \sum_L t_1(x,y,z) Y_L(\hat{x}) Y_L^*(\hat{y}) \quad /A.12/$$

Porównując oba te rozkłady można łatwo przeliczyć, że zachodzi następująca zależność między $t_1(k,p,z)$ i $t_1(x,y,z)$:

$$t_1(k,p,z) = (4\pi)^2 \int x^2 dx y^2 dy j_1(kx) j_1(py) t_1(x,y,z) \quad /A.13/$$

Dla potencjałów miseczkowych można pokazać, że ^{14/}:

$$(x > R_{MT} \text{ lub } y > R_{MT}) \Rightarrow t_1(x,y,z) = 0 .$$

DODATEK B. METODY OBLICZANIA MACIERZY ROZPRASZANIA NA
POJEDYNCZYM POTENCJALE.

W tym dodatku będą omówione trzy metody obliczania macierzy rozpraszania na "dobrym" potencjale. Dokładniejszą dyskusję tego, które potencjały są dobre z punktu widzenia teorii rozpraszania, można znaleźć w wielu podręcznikach ^{34/}; poprzestaniemy tu na stwierdzeniu, że "dobrymi" potencjałami o symetrii sferycznej $v(r)$ są takie, dla których:

$$1. \bigvee_{\epsilon_1 > 0} \bigvee_{C_1 > 0} \bigvee_{R_1 > 0} \bigwedge_{r > 0} (r > R_1 \Rightarrow |v(r)| \leq C_1 r^{-3-\epsilon_1})$$

$$2. \bigvee_{\epsilon_2 > 0} \bigvee_{C_2 > 0} \bigvee_{R_2 > 0} \bigwedge_{r > 0} (r < R_2 \Rightarrow |v(r)| \leq C_2 r^{-\frac{3}{2}+\epsilon_2})$$

3. $v(r)$ jest funkcją ciągłą poza skończoną ilością punktów. Oczywiście, potencjały używane w rozprawie : miseczkowy i ekranowany potencjał kulombowski, spełniają wszystkie te warunki.

Najprostsza metoda policzenia przesunięć fazowych wynika bezpośrednio z ich sensu fizycznego. Część radialna funkcji falowej $\Upsilon_{1,p}(r)$ / patrz 1.5 /, będąca rozwiązaniem równania /1.6/, zachowuje się dla $r \rightarrow \infty$ jak ^{157/}:

$$\Upsilon_{1,p}(r) \rightarrow \frac{1}{p r} \sin \left[p r - \frac{1\pi}{2} + \eta_1(E_p) \right] \quad /B.1/$$

Znajomość rozwiązań $\Upsilon_{1,p}(r)$ pozwala więc obliczać $\eta_1(E)$, choć metoda jest mało efektywna.

Znacznie skuteczniejsza numerycznie metoda obliczania przesunięć fazowych została zaproponowana przez Calogero ^{158/}. Gdy wprowadzimy funkcję fazową $\eta_1(E, r_0)$ odpowiadającą przesunięciu fazowemu dla potencjału uciętego w punkcie r_0 / tj. $v(r) \equiv 0$ dla $r > r_0$ /, to spełnia ona równanie

różniczkowe:

$$\frac{\partial}{\partial r} \eta_1(E, r) = -k r^2 2m v(r) \left[\cos \eta_1(E, r) j_1(kr) - \sin \eta_1(E, r) n_1(kr) \right]^2 \quad /B.2/$$

z warunkiem początkowym $\eta_1(E, 0) = 0$; $k = \sqrt{2mE}$.

Przesunięcie fazowe dla potencjału $v(r)$ jest równe:

$$\eta_1(E) = \lim_{r \rightarrow \infty} \eta_1(E, r) \quad /B.3/$$

Dla potencjałów miseczkowych wystarczy oczywiście położyć

$\eta_1(E) = \eta_1(E, R_{MT})$. Metoda Calogero pozwala na szybkie obliczanie przesunięć fazowych, a tym samym diagonalnych / on-shell / elementów macierzy rozpraszania /1.9, 1.18/.

Obie wyżej wymienione metody nie pozwalają na obliczanie pozadiagonalnych elementów macierzowych macierzy t .

Bezpośrednie rozwiązywanie równania Lippmana-Schwingera /1.21/ nie jest efektywne numerycznie. Pewnym uproszczeniem tego problemu jest metoda Noyes'a ^{159, 160/}. Można pokazać, że:

$$t_1(p, q, E) = f_1(p) t_1(k, k, E) f_1(q) + \frac{E - q^2 / 2m}{q^2} * F_1(p, q, E) \quad /B.4/$$

gdzie: $k = \sqrt{2mE}$, a funkcje $f_1(p)$ oraz $F_1(p, q, E)$ spełniają równania:

$$f_1(p) = \frac{v_1(p, k)}{v_1(k, k)} + \int dq \Lambda_1(p, q, E) f_1(q) \quad /B.5/$$

$$F_1(q, p, E) = \Lambda_1(q, p, E) + \int dp' \Lambda_1(q, p', E) F_1(p', p, E) \quad /B.6/$$

gdzie:

$$\Lambda_1(q,p,E) = \frac{p^2}{E - \frac{p^2}{2m}} v_1(q,p) - \frac{v_1(q,k) \cdot v_1(k,p)}{v_1(k,k)} \quad /B.7/$$

W powyższych równaniach /B.5,B.7/ występują współczynniki rozkładu elementów macierzowych potencjału we współrzędnych sferycznych $v_1(q,p)$. Są one zdefiniowane następująco:

$$v_1(q,p) = \frac{2}{\pi} \int dr r^2 v(r) j_1(qr) j_1(pr) \quad /B.8/$$

Numeryczne obliczenie $v_1(q,p)$ dla dowolnego potencjału jest bardzo trudne ze względu na oscylujący charakter funkcji Bessla. Do dokładnego rozwiązania równań /B.5/ i /B.6/ potrzebne są wartości $v_1(q,p)$ dla q i p z bardzo szerokiego przedziału. Z tych powodów dobrych wyników metody można spodziewać się tylko tam, gdzie $v_1(q,p)$ określone jest pewnym analitycznym wyrażeniem. Na przykład dla ekranowanego potencjału kulombowskiego $v(r) = -\frac{A}{r} \exp(-\lambda r)$ mamy^{161/}:

$$v_1(q,p) = -\frac{A}{2qp} Q_1\left(\frac{\lambda^2 + p^2 + q^2}{2pq}\right) \quad /B.9/$$

gdzie Q_1 jest wielomianem Legendrea drugiego rodzaju.

Sprawdzeniem dokładności obliczeń wykonanych w ramach metody Noyesa może być następująca zależność wiążąca $f_1(q)$ z $t_1(k,k,E)$ ^{160/}:

$$t_1(k,k,E) = \frac{v_1(k,k)}{1 - P \int_0^\infty dp p^2 \frac{v_1(k,p) f_1(p)}{E - \frac{p^2}{2m}} + i\pi km v_1(k,k)} \quad /B.10/$$

DODATEK C. WYZNACZENIE FUNKCJI KORELACYJNYCH WYŻSZYCH
RZĘDÓW W OPARCIU O ZNAJOMOŚĆ T LUB Σ .

Dla przybliżeń typu CPA stosowanych w teorii ciekłego metalu potrafimy podać rozwinięcie uśrednionej macierzy rozpraszania T lub właściwej energii własnej Σ w szereg zawierający macierze rozpraszania poszczególnych jonów i radialną funkcję dystrybucyjną /3.21/ i /3.25/. W takiej sytuacji możemy otrzymać funkcje korelacyjne wyższych rzędów, związane z konkretnym przybliżeniem typu CPA, posługując się metodą opisaną w tym dodatku. Dla uproszczenia wzory zostały podane z dokładnością do wyrazów trzeciego rzędu względem macierzy rozpraszania oraz pominięto we wzorach argument z .

Uśredniając operator \mathcal{T}_α /3.11/, otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
 \langle \mathcal{T}_\alpha \rangle_\alpha &= \int \mathcal{T}_\alpha \frac{P(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N)}{\tilde{P}(\bar{R}_\alpha)} \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq \alpha}}^N d\bar{R}_i = \\
 &= \int t_\alpha \frac{P(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N)}{\tilde{P}(\bar{R}_\alpha)} \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq \alpha}}^N d\bar{R}_i + \int t_\alpha G_0 \sum_{\beta \neq \alpha} t_\beta \frac{P(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N)}{\tilde{P}(\bar{R}_\alpha)} \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq \alpha}}^N d\bar{R}_i + \\
 &+ \int t_\alpha G_0 \sum_{\beta \neq \alpha} t_\beta G_0 \sum_{\gamma \neq \alpha} t_\gamma \frac{P(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N)}{\tilde{P}(\bar{R}_\alpha)} \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq \alpha}}^N d\bar{R}_i + \dots = \\
 &= t_\alpha + \int t_\alpha G_0 (N-1) \frac{\tilde{P}(\bar{R}_\alpha, \bar{R}_\beta)}{\tilde{P}(\bar{R}_\alpha)} d\bar{R}_\beta + \\
 &+ \int t_\alpha G_0 t_\beta G_0 t_\gamma (N-1)(N-2) \frac{\tilde{P}(\bar{R}_\alpha, \bar{R}_\beta, \bar{R}_\gamma)}{\tilde{P}(\bar{R}_\alpha)} d\bar{R}_\beta d\bar{R}_\gamma + \\
 &+ \int t_\alpha G_0 t_\beta G_0 t_\gamma (N-1) \frac{\tilde{P}(\bar{R}_\alpha, \bar{R}_\beta)}{\tilde{P}(\bar{R}_\alpha)} d\bar{R}_\beta \quad /C.1/
 \end{aligned}$$

Z definicji funkcji korelacyjnych /2.4/ oraz jednorodności ciekłego metalu otrzymujemy:

$$(N-1) \frac{\tilde{P}(\bar{R}_\alpha, \bar{R}_\beta)}{\tilde{P}(\bar{R}_\alpha)} = n_i g^{(2)}(\bar{R}_\alpha, \bar{R}_\beta) \quad /C 2/$$

oraz

$$(N-1)(N-2) \frac{\tilde{P}(\bar{R}_\alpha, \bar{R}_\beta, \bar{R}_\gamma)}{\tilde{P}(\bar{R}_\alpha)} = n_i^2 g^{(3)}(\bar{R}_\alpha, \bar{R}_\beta, \bar{R}_\gamma) \quad /C 3/$$

Wykorzystując relację /3.16/ i podstawiając /C 2/ i /C 3/ do /C 1/, otrzymujemy:

$$\begin{aligned} T = & n_i \int t_\alpha d\bar{R}_\alpha + n_i^2 \int t_\alpha G_\alpha t_\beta g^{(2)}(\bar{R}_\alpha, \bar{R}_\beta) d\bar{R}_\alpha d\bar{R}_\beta \\ & + n_i^2 \int t_\alpha G_\alpha t_\beta G_\beta t_\alpha g^{(2)}(\bar{R}_\alpha, \bar{R}_\beta) d\bar{R}_\alpha d\bar{R}_\beta \\ & + n_i^3 \int t_\alpha G_\alpha t_\beta G_\beta t_\gamma g^{(3)}(\bar{R}_\alpha, \bar{R}_\beta, \bar{R}_\gamma) d\bar{R}_\alpha d\bar{R}_\beta d\bar{R}_\gamma \quad /C 4/ \\ & + \text{człony rzędu 4 i wyższych} \end{aligned}$$

Porównując szereg definiujący T, otrzymany dla danego przybliżenia, z /C 4/, otrzymujemy $g^{(3)}(\bar{R}_\alpha, \bar{R}_\beta, \bar{R}_\gamma)$. W podobny sposób można też otrzymać funkcje korelacyjne rzędów wyższych. W przypadku, gdy znamy rozwinięcie Σ , możemy łatwo przejść do szeregu określającego T wykorzystując wzór /1.26/:

$$T = \Sigma + \Sigma G_\alpha \Sigma + \Sigma G_\alpha \Sigma G_\beta \Sigma + \dots \quad /C 5/$$

Zauważmy, że w metodach typu CPA /rozdział 2/, rozpraszanie elektronu na jonie opisywaliśmy efektywnym operatorem rozpraszania w ośrodku t_c /3.22/, a propagację między jonami funkcją Greena \tilde{G} /3.27/.

Podana powyżej metoda podaje funkcje korelacyjne układu idealnego /t.j. takiego, w którym propagacja jest związana z operatorem G_0 , a rozpraszanie na jonie opisuje macierz \hat{t} /1.21/ dla którego uśredniony operator rozpraszania /1.22/ pokrywa się z wynikiem dla T , uzyskanym w ramach konkretnego przybliżenia typu CPA.

DODATEK D. ANALIZA WYRAŹEŃ WYSTĘPUJĄCYCH WE WZORZE
KUBO-GREENWOODA.

Gdy założymy, że elektrony w ciekłym metalu stanowią zdegenerowany gaz elektronowy, wówczas wzór Kubo-Greenwooda przybiera następującą postać /5.20/:

$$c = \frac{1}{3\pi\Omega} \operatorname{Re} \left\{ \operatorname{Tr} \left[\langle \bar{j} G(\nu^+) \bar{j} G(\nu^-) \rangle \right] - \operatorname{Tr} \left[\langle \bar{j} G(\nu^+) \bar{j} G(\nu^+) \rangle \right] \right\} \quad /D.1/$$

Celem tego dodatku jest dokładniejsza analiza obu składników wzoru /D.1/. Dla uproszczenia notacji wprowadzimy dodatkowe oznaczenia dla części rzeczywistej i urojonej właściwej energii własnej: $\Delta_{\bar{k}} = \operatorname{Re} \Sigma(\nu^+)_{\bar{k}\bar{k}}$ oraz $\Gamma_{\bar{k}} = -\operatorname{Im} \Sigma(\nu^+)_{\bar{k}\bar{k}}$. Zauważmy, że funkcja spektralna /2.36/ może być zapisana jako:

$$g(\bar{k}, \nu) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G(\nu^+)_{\bar{k}\bar{k}} = \frac{1}{\pi} G(\nu^+)_{\bar{k}\bar{k}} G(\nu^-)_{\bar{k}\bar{k}} \Gamma_{\bar{k}} \quad /D.2/$$

a równanie Warda /1.29/, zgodnie z przyjętymi oznaczeniami ma następującą postać:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\bar{k}} &= \int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} W(\nu^+, \nu^-, \bar{k}, \bar{k}') G(\nu^+)_{\bar{k}\bar{k}'} G(\nu^-)_{\bar{k}'\bar{k}} \Gamma_{\bar{k}'} = \\ &= \int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} W(\nu^+, \nu^-, \bar{k}, \bar{k}') g(\bar{k}', \nu) \end{aligned} \quad /D.3/$$

Używając reprezentacji fal płaskich, otrzymujemy:

$$\operatorname{Tr} \langle \bar{j} G(\nu^+) \bar{j} G(\nu^-) \rangle = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d\bar{k} \frac{\bar{k}}{m} \langle G(\nu^+) \bar{j} G(\nu^-) \rangle_{\bar{k}\bar{k}} \quad /D.4/$$

We wzorze /D.4/ wykorzystano definicję jednoelektronowego operatora prądu elektrycznego: $\bar{j} = \frac{\bar{k}}{m}$. Aby policzyć

$\langle G(\nu^+) \bar{j} G(\nu^-) \rangle_{\bar{k}\bar{k}}$, posłużymy się równaniem Bethe - Salpetera /1.28/:

$$\langle G(\nu^+) \bar{j} G(\nu^-) \rangle_{\bar{k}\bar{k}} = G(\nu^+)_{\bar{k}\bar{k}} G(\nu^-)_{\bar{k}\bar{k}} \left\{ \frac{\bar{k}}{m} + \int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} W(\nu^+, \nu^-, \bar{k}, \bar{k}') \langle G(\nu^+) \bar{j} G(\nu^-) \rangle_{\bar{k}'\bar{k}'} \right\} \quad /D.5/$$

Mnożąc obie strony równania /D.5/ przez $\Gamma_{\bar{k}}$ i wykorzystując /D.2/, otrzymujemy:

$$\langle G(\nu^+) \bar{j} G(\nu^-) \rangle_{\bar{k}\bar{k}} \Gamma_{\bar{k}} = \pi g(\bar{k}, \nu) * \left\{ \frac{\bar{k}}{m} + \int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} W(\nu^+, \nu^-, \bar{k}, \bar{k}') \langle G(\nu^+) \bar{j} G(\nu^-) \rangle_{\bar{k}'\bar{k}'} \right\} \quad /D.6/$$

Ze względu na izotropię ciekłego metalu oraz charakter równania /D.6/, będziemy poszukiwali jego rozwiązań mających następującą postać:

$$\langle G(\nu^+) \bar{j} G(\nu^-) \rangle_{\bar{k}\bar{k}} = f(\nu, |k|) \frac{\bar{k}}{m} \pi g(\bar{k}, \nu) \quad /D.7/$$

gdzie $f(\nu, |k|)$ jest pewną szukaną funkcją. Podstawiając zaproponowane wyżej rozwiązanie /D.7/ do równania /D.6/, otrzymujemy:

$$\Gamma_{\bar{k}\bar{k}} f(\nu, |k|) = f(\nu, |k|) \int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} W(\nu^+, \nu^-, \bar{k}, \bar{k}') \pi g(\bar{k}', \nu) = 1 + \int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} W(\nu^+, \nu^-, \bar{k}, \bar{k}') \frac{\bar{k} \cdot \bar{k}'}{|k|^2} f(\nu, |k|) \pi g(\bar{k}', \nu) \quad /D.8/$$

W sytuacji, gdy $g(\bar{k}, \nu)$, rozpatrywane jako funkcja \bar{k} , ma jedno ostre maximum / czyli relacja dyspersyjna spełniona jest z dobrą dokładnością /, interesują nas wartości $f(\nu, |k|)$ tylko w otoczeniu maximum $g(\bar{k}, \nu)$ / oznaczmy je k_{Δ} /, gdyż te wartości wnoszą największy wkład do całki występującej we wzorze /D.8/. Zakładając, że funkcja $f(\nu, |k|)$ jest wolnozmienna w otoczeniu maximum, albo, że szerokość maximum jest bardzo mała, możemy $f(\nu, |k|)$ przybliżyć przez $f(\nu, k_{\Delta})$.

Wtedy równanie /D.8/ przybiera postać:

$$f(\rho, k_A) \int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} W(\rho^+, \rho^-, \bar{k}, \bar{k}') \pi g(\bar{k}', \rho) =$$

$$= 1 + f(\rho, k_A) \int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} W(\rho^+, \rho^-, \bar{k}, \bar{k}') \cos \theta_{\bar{k}\bar{k}'} \pi g(\bar{k}', \rho) \quad /D.9/$$

gdzie \bar{k} jest dowolnym wektorem, takim, że $|\bar{k}| = k_A$. Z równania /D.9/ łatwo jest wyznaczyć $f(\rho, k_A)$ i wtedy rozwiązanie równania Bethe-Salpetera o postaci określonej wzorem /D.7/, wyraża się następująco:

$$\langle G(\rho^+) \bar{j} G(\rho^-) \rangle_{\bar{k}\bar{k}} =$$

$$= \frac{\bar{k}}{m} \frac{g(\bar{k}, \rho)}{\int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} W(\rho^+, \rho^-, \bar{k}, \bar{k}') (1 - \cos \theta_{\bar{k}\bar{k}'} \pi g(\bar{k}', \rho))} \quad /D.10/$$

Rozpatrzmy teraz przypadek, w którym elektrony przewodnictwa tworzą jedno pasmo elektronów prawie swobodnych /porównaj rozdział 2/. Wtedy funkcja spektralna jest równa:

$$g(\bar{k}, \rho) = \delta(\rho - \Delta_{\bar{k}} - \frac{k^2}{2m}) \quad /D.11/$$

Wprowadzone wcześniej k_A jest w tym wypadku pierwiastkiem równania:

$$\rho - \Delta_{\bar{k}} - \frac{k^2}{2m} = 0 \quad /D.12/$$

W dalszym ciągu rozprawy będziemy zakładać, że istnieje tylko jedno rozwiązanie równania /D.12/. Warunek ten wydaje się być spełniony dla większości metali, gdyż w otoczeniu energii Fermiego $\text{Re} \Sigma_{\bar{k}\bar{k}}$ jest wolnozmienną funkcją $|\bar{k}|$.

W ramach przybliżenia prawie swobodnych elektronów, rozwiązanie równania Bethe-Salpetera /D.10/ ma następującą postać:

$$\begin{aligned} \langle G(\nu^+) \bar{j} G(\nu^-) \rangle_{\bar{k}\bar{k}'} &= \\ &= \frac{\bar{k}}{m} \frac{\delta(\nu - \Delta_{\bar{k}} - \frac{k^2}{2m})}{\int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} W(\nu^+, \nu^-, \bar{k}, \bar{k}') \cdot (1 - \cos \theta_{\hat{k}\hat{k}'}) \delta(\nu - \Delta_{\bar{k}'} - \frac{k'^2}{2m})} \quad /D.13/ \end{aligned}$$

Podstawiając /D.10/ do /D.4/, otrzymujemy :

$$\begin{aligned} \text{Tr} \langle \bar{j} G(\nu^+) \bar{j} G(\nu^-) \rangle &= \\ &= \frac{\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d\bar{k} \frac{k^2}{m^2} \delta(\nu - \Delta_{\bar{k}} - \frac{k^2}{2m})}{\int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} W(\nu^+, \nu^-, \bar{k}, \bar{k}') \cdot (1 - \cos \theta_{\hat{k}\hat{k}'}) \delta(\nu - \Delta_{\bar{k}'} - \frac{k'^2}{2m})} \quad /D.14/ \end{aligned}$$

Rozwiązanie /D.13/ można otrzymać również nieco inną metodą. Model pasma prawie swobodnych elektronów jest ściśle związany z przybliżeniem długiej drogi swobodnej. Wynika to bezpośrednio z postaci funkcji spektralnej dla przypadku $\Gamma_{\bar{k}} \rightarrow 0^+$. Mamy wtedy ^{23/}:

$$g(\bar{k}, \nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{\bar{k}}}{(\nu - \Delta_{\bar{k}} - H_0 \bar{k}\bar{k})^2 + \Gamma_{\bar{k}}^2} \stackrel{\Gamma_{\bar{k}} \rightarrow 0^+}{\approx} \quad /D.15/$$

$$\delta(\nu - \Delta_{\bar{k}} - H_0 \bar{k}\bar{k}) + O(\Gamma_{\bar{k}}/\nu)$$

gdzie $O(\Gamma_{\bar{k}}/\nu)$ oznacza wielkość rzędu co najwyżej $|\frac{\Gamma_{\bar{k}}}{\nu}|$.

Podstawiając $g(\bar{k}, \nu)$ dane wzorem /D.15/ do równania Bethe-Salpetera /D.6/, otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \langle G(\nu^+) \bar{j} G(\nu^-) \rangle_{\bar{k}\bar{k}'} \cdot \Gamma_{\bar{k}} &= \pi \delta(\nu - \Delta_{\bar{k}} - H_0 \bar{k}\bar{k}) * \\ \left\{ \frac{\bar{k}}{m} + \int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} W(\nu^+, \nu^-, \bar{k}, \bar{k}') \langle G(\nu^+) \bar{j} G(\nu^-) \rangle_{\bar{k}'\bar{k}'} \right\} &+ \quad /D.16/ \\ + O\left(\frac{\Gamma_{\bar{k}}}{\nu}\right) \left\{ \frac{\bar{k}}{m} + \int \frac{d\bar{k}'}{(2\pi)^3} W(\nu^+, \nu^-, \bar{k}, \bar{k}') \langle G(\nu^+) \bar{j} G(\nu^-) \rangle_{\bar{k}'\bar{k}'} \right\} \end{aligned}$$

O ile we wzorze /D.16/ pominiemy czynnik mnożony przez $O\left(\frac{\Gamma_k}{p}\right)$, to rozwiązaniem pozostałego równania jest /D.13/.

Drugim wyrażeniem występującym w formule na przewodnictwo /D.1/, jest $\text{Re}(\text{Tr}\langle \bar{j}G(p^+)jG(p^-) \rangle)$. Przeanalizujemy teraz dokładnie charakter tego członu. Na wstępie zauważmy, że zachodzi formalny związek między iloczynem funkcji Greena a pojedynczym operatorem Greena^{31/}:

$$G(p^+)jG(p^+) = -i[\bar{r}, G(p^+)] \quad /D.17/$$

W reprezentacji pędowej, poszczególne składowe operatory położenia \bar{r} wyrażają się wzorem:

$$r_\alpha = -i \frac{\partial}{\partial k_\alpha} \quad /D.18/$$

i wykorzystując /D.18/, otrzymujemy:

$$G(p^+)j_\alpha G(p^+) = -\frac{\partial}{\partial k_\alpha} G(p^+) \quad /D.19/$$

Posługując się wyrażeniem /D.19/, otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \text{Re} \{ \text{Tr} \langle j_\beta G(p^+) j_\alpha G(p^+) \rangle \} = \\ = -\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d\bar{k} \frac{k_\beta}{m} \frac{\partial}{\partial k_\alpha} \{ \text{Re} G(p^+)_{\bar{k}\bar{k}} \} \end{aligned} \quad /D.20/$$

Gdy w równaniu /D.20/ wykonamy całkowanie przez części, otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
& \operatorname{Re} \left\{ \operatorname{Tr} \langle \bar{j} G(\nu^+) \bar{j} G(\nu^+) \rangle \right\} = \\
& = -\frac{3}{m} \Omega \int \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3} \operatorname{Re} \left\{ G(\nu^+)_{\bar{k}\bar{k}} \right\} = \quad /D.21/ \\
& = -\frac{3}{m} \Omega \int \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3} \frac{(\nu - \Delta_{\bar{k}} - H_{0\bar{k}\bar{k}})}{\Gamma_{\bar{k}}} g(\bar{k}, \nu)
\end{aligned}$$

Przyjmując model pasma elektronów prawie swobodnych / $g(\bar{k}, \nu)$ dane wzorem /D.11//, a jednocześnie zachowując skończoną wartość $\Gamma_{\bar{k}}$, otrzymujemy :

$$\operatorname{Re} \left\{ \operatorname{Tr} \langle \bar{j} G(\nu^+) \bar{j} G(\nu^+) \rangle \right\} = 0 \quad /D.22/$$

W ramach przybliżenia prawie swobodnego elektronu możliwe jest zatem pominięcie tego składnika.

DODATEK E. RÓWNANIA OKREŚLAJĄCE WŁAŚCIWĄ ENERGIĘ WŁASNĄ
DLA PRZYBLIŻEŃ TYPU CPA.

W dodatku tym przedstawimy wyprowadzenie równań całkowych, pozwalających obliczyć operator właściwej energii własnej w ramach niektórych przybliżeń typu CPA, używanych w teorii ciekłego metalu. Równania te są punktem startowym do otrzymania wyrażeń określających oporność właściwą / rozdział 6 /. Metoda zastosowana do obliczeń pochodzi z pracy Watabe i Yonezawy ^{17/}, a nieco szerzej została omówiona w rozdziale 3. Większość wyników tu przedstawionych jest ogólnie znana; ich wyprowadzenia zostały podane, aby zilustrować metodę. Wzory są podawane równoległe w reprezentacjach: pędowej i położeniowej. Dla uproszczenia notacji argument z , $z \in \mathbb{C}$ jest pominięty tam, gdzie uzupełnienie operatorów o ten argument jest oczywiste.

Na wstępie przypomnimy podstawowe równania dla obliczania właściwej energii własnej w metodach typu CPA /3.26 i 3.27 /:

$$\Sigma(z) = \int d\bar{R} d\bar{R}_1 \sigma(z)_{\bar{R}\bar{R}_1} \quad /E.1/$$

$$\sigma(z)_{\bar{R}\bar{R}'} = \sigma_d(z)_{\bar{R}} \delta(\bar{R}-\bar{R}') + \sigma_{nd}(z)_{\bar{R}\bar{R}'} \quad /E.2/$$

oraz

$$\begin{aligned} \sigma_{nd}(z)_{\bar{R}\bar{R}'} &= \sigma_{nd,0}(z)_{\bar{R}\bar{R}'} + \int d\bar{R}_1 \sigma_{nd,0}(z)_{\bar{R}\bar{R}_1} * \\ & * \sigma_d^{-1}(z)_{\bar{R}_1} \sigma_{nd}(z)_{\bar{R}_1\bar{R}'} \quad /E.3/ \end{aligned}$$

Dla poszczególnych przybliżeń typu CPA $\sigma_d(z)_{\bar{R}}$ oraz $\sigma_{nd,0}(z)_{\bar{R}\bar{R}'}$ są określone przez wzór /3.22/ oraz tabele 3.1

i 3.2. W niektórych przypadkach możliwe jest zastąpienie skomplikowanego układu równań { /E.1/, /E.2/, /E.3/ } jednym lub dwoma względnie prostymi równaniami całkowymi. Ich wyprowadzenie jest celem tego dodatku.

OCA 112, 113/

Dla przybliżenia OCA:

$$t_{c \bar{R}}(\bar{r}) = t(\bar{r} - \bar{R}) = t_{\bar{R}}(\bar{r}) \quad /E.4/$$

oraz:

$$\delta_{nd,0 \bar{R}\bar{R}'} = n_i^2 h(\bar{R} - \bar{R}') t_{\bar{R}} \cdot G_o \cdot t_{\bar{R}'} \quad /E.5/$$

Podstawiając te wielkości do równania /E.3/, otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \delta_{nd \bar{R}\bar{R}'} &= n_i t_{\bar{R}} G_o t_{\bar{R}'} h(\bar{R} - \bar{R}') + \\ &+ n_i \int d\bar{R}_1 t_{\bar{R}} G_o h(\bar{R} - \bar{R}_1) \delta_{nd}(\bar{R}_1, \bar{R}') \\ &= n_i t_{\bar{R}} G_o \int d\bar{R}_1 \delta_{\bar{R}_1 \bar{R}'} h(\bar{R}_1 - \bar{R}_1) \end{aligned} \quad /E.6/$$

Wykorzystując wynik /E.6/ w równaniu /E.2/, dostajemy:

$$\begin{aligned} \delta_{\bar{R}\bar{R}'} &= n_i t_{\bar{R}} \delta(\bar{R} - \bar{R}') + n_i t_{\bar{R}} G_o \int d\bar{R}_1 h(\bar{R} - \bar{R}_1) * \\ &* \delta_{\bar{R}_1 \bar{R}'} \end{aligned} \quad /E.7/$$

Wprowadzając zmienną:

$$\tilde{\delta}_{\bar{R}} = \int d\bar{R}' \delta_{\bar{R}\bar{R}'} \quad /E.8/$$

dochodzimy do dwóch ważnych równań:

$$\Sigma = \int d\bar{R} \tilde{\delta}_{\bar{R}} \quad /E.9/$$

oraz:

$$\tilde{\delta}_{\bar{R}} = n_i t_{\bar{R}} + n_i t_{\bar{R}} G_o \int d\bar{R}_1 \tilde{\delta}_{\bar{R}_1} h(\bar{R} - \bar{R}_1) \quad /E.10/$$

Równania /E.9/ i /E.10/ są podstawowymi wzorami przy obliczaniu właściwej energii własnej w reprezentacji położenia dla przybliżenia QCA. W reprezentacji pędowej równania /E.9/ i /E.10/ przybierają następującą postać:

$$\Sigma(z)_{\bar{k}\bar{k}'} = \Omega \tilde{\sigma}(z)_{\bar{k}\bar{k}'} \quad /E.11/$$

gdzie:

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}(z)_{\bar{k}\bar{k}'} &= n_i t(z)_{\bar{k}\bar{k}'} + n_i \Omega \int \frac{d^3\bar{q}}{(2\pi)^3} t(z)_{\bar{k}\bar{q}} G_0(z)_{\bar{q}\bar{q}'} * \\ &* \tilde{\sigma}(z)_{\bar{q}\bar{k}'} h(\bar{q}-\bar{k}') = n_i t(z)_{\bar{k}\bar{k}'} + \\ &+ \Omega \int \frac{d^3\bar{q}}{(2\pi)^3} t(z)_{\bar{k}\bar{q}} G_0(z)_{\bar{q}\bar{q}'} \tilde{\sigma}(z)_{\bar{q}\bar{k}'} (S(\bar{q}-\bar{k}')-1) \end{aligned} \quad /E.12/$$

Ostatnia równość została wypisana w oparciu o wzór /2.10/

SCQCA 23,116/

Łatwo zauważyć, że przybliżenie SCQCA ma tę samą strukturę matematyczną co QCA, ponieważ tak samo zostało skonstruowane.

Różnice sprowadzają się do tego, że należy zamienić we wzorach (t i G_0) na (τ i G). Równania /E.9/ i /E.11/ są nadal spełnione, podczas, gdy odpowiednikami równań /E.10/ i /E.12/ są:

$$\tilde{\sigma}_{\bar{R}} = n_i \tau_{\bar{R}} + n_i \tau_{\bar{R}} G \int d\bar{R}_1 \tilde{\sigma}_{\bar{R}_1} h(\bar{R}-\bar{R}_1) \quad /E.13/$$

oraz

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}(z)_{\bar{k}\bar{k}'} &= n_i \tau(z)_{\bar{k}\bar{k}'} + \Omega \int \frac{d^3\bar{q}}{(2\pi)^3} \tau(z)_{\bar{k}\bar{q}} G(z)_{\bar{q}\bar{q}'} /E.14/ \\ &* \tilde{\sigma}(z)_{\bar{q}\bar{k}'} (S(\bar{q}-\bar{k}')-1) \end{aligned}$$

SE 15/

Dla przybliżenia SE, σ_d i $\sigma_{nd,0}$ są zdefiniowane następująco:

$$\sigma_{d\bar{R}} = n_i \chi_{\bar{R}} + \int d\bar{R}_1 \sigma_{nd\bar{R}\bar{R}_1} G \chi_{\bar{R}} \quad /E.15/$$

oraz

$$\sigma_{nd,0\bar{R}\bar{R}_1} = h(\bar{R}-\bar{R}_1) \int d\bar{R}' \sigma_{\bar{R}\bar{R}'} G \sigma_{d\bar{R}_1} \quad /E.16/$$

Podstawiając /E.16/ do wzoru /E.3/, otrzymujemy:

$$\sigma_{nd\bar{R}\bar{R}'} = \tilde{\sigma}_{\bar{R}} G \int d\bar{R}_1 h(\bar{R}-\bar{R}_1) \sigma_{\bar{R}_1\bar{R}'} \quad /E.17/$$

Z kolei uwzględnienie zależności /E.15/ we wzorze /E.2/,,
doprowadzi do równania:

$$\begin{aligned} \sigma_{\bar{R}\bar{R}_1} &= n_i \chi_{\bar{R}} \delta(\bar{R}-\bar{R}_1) + \int d\bar{R}' \sigma_{nd\bar{R}\bar{R}'} * \\ &* G \chi_{\bar{R}} \delta(\bar{R}-\bar{R}_1) + \sigma_{nd\bar{R}\bar{R}_1} \end{aligned} \quad /E.18/$$

Gdy wprowadzimy zmienną :

$$\Theta_{\bar{R}} = \int d\bar{R}' \sigma_{nd\bar{R}\bar{R}'} \quad /E.19/$$

to równania /E.17/ i /E.18/ można napisać w następującej, pro-
stszej postaci:

$$\tilde{\sigma}_{\bar{R}} = n_i \chi_{\bar{R}} + \Theta_{\bar{R}} G \chi_{\bar{R}} + \Theta_{\bar{R}} \quad /E.20/$$

$$\Theta_{\bar{R}} = \tilde{\sigma}_{\bar{R}} G \int d\bar{R}_1 h(\bar{R}-\bar{R}_1) \tilde{\sigma}_{\bar{R}_1} \quad /E.21/$$

W reprezentacji pędowej równania /E.20/ i /E.21/ przyjmują postać:

$$\tilde{\sigma}(z)_{\bar{k}\bar{k}'} = n_i \tau(z)_{\bar{k}\bar{k}'} + \Omega \int \frac{dq}{(2\pi)^3} \theta_{\bar{k}\bar{q}} G_{\bar{q}\bar{q}} \tau_{\bar{q}\bar{k}'} + \theta_{\bar{k}\bar{k}'} /E.22/$$

$$\theta(z)_{\bar{k}\bar{k}'} = \Omega \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} \tilde{\sigma}_{\bar{k}\bar{q}} G_{\bar{q}\bar{q}} \delta_{\bar{q}\bar{k}'} h(\bar{k}' - \bar{q}) \quad /E.23/$$

Powyższe równania, w powiązaniu z wzorami /E.9/ i /E.11/, określają właściwą energię własną dla przybliżenia SE.

Dla przybliżeń IY i EMA trudno jest podać równie prosty układ równań, jak w omówionych wyżej przypadkach. Dla tych przybliżeń, wyniki prezentowane w rozprawie zostały otrzymane na drodze iteracyjnego rozwiązania równań /E.1/, /E.2/, /E.3/ 17/.

DODATEK F. PRZEKSZTAŁCENIA NIEKTÓRYCH WYRAŻEŃ WYSTĘPUJĄCYCH
 WE WZORACH OPISUJĄCYCH WPŁYW EFEKTÓW WIELOKROTNEGO
 ROZPRASZANIA NA OPORNOŚĆ WŁASCIWĄ CIEKŁYCH METALI
 / opublikowano 144,146/.

W dodatku tym podamy żmudne przekształcenia pozwalające uprościć niektóre z wyrażeń pojawiających się we wzorach określających oporność właściwą. Ze względu na symetrię ciekłego metalu, obliczenia wygodnie jest wykonywać, posługując się współrzędnymi sferycznymi. Podstawowe zależności oraz używana notacja zostały omówione w dodatku A.

Na wstępie zauważmy, że we współrzędnych sferycznych wzór /7.10/ przybiera następującą postać:

$$S(\bar{k} - \bar{q}) - 1 = n_i (4\pi)^2 \sum_{N_1} \int g(R) j_{n_1}(kR) j_{n_1}(qR) R^2 dR$$

$$Y_{N_1}(\hat{k}) Y_{N_1}^*(\hat{q}) - n_i (2\pi)^3 \delta(\bar{k} - \bar{q}) \quad /F.1/$$

Podstawiając ten wynik do wzoru /7.10/, otrzymujemy:

$$A(\Gamma)_{\bar{k}'\bar{k}} = A_1 + A_2 = n_i (4\pi)^2 \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} \sum_{N_1} Y_{N_1}(\hat{k}) Y_{N_1}^*(\hat{q})$$

$$\int g(R) j_{n_1}(kR) j_{n_1}(qR) R^2 dR \cdot t(E_F + i\Gamma)_{\bar{k}\bar{q}} G_0(E_F + i\Gamma)_{\bar{q}\bar{q}}$$

$$t(E_F + i\Gamma)_{\bar{q}\bar{k}} + \left\{ -n_i t(E_F + i\Gamma)_{\bar{k}\bar{k}} G_0(E_F + i\Gamma)_{\bar{k}\bar{k}} t(E_F + i\Gamma)_{\bar{k}\bar{k}} \right\} /F.2/$$

Wektory \bar{k}' i \bar{k} w równaniu /F.2/ spełniają równanie /7.4/, a zatem drugi składnik /F.2/ jest równy:

$$A_2 = -n_i t(E_F + i\Gamma) \frac{t(E_F + i\Gamma) \bar{k}' \bar{k}}{i\Gamma} \quad /F.3/$$

Podstawiając w pierwszym składniku wzoru /F.2/ macierze rozpraszania, zapisane w reprezentacji położenia dla współrzędnych sferycznych /A.13/, otrzymujemy:

$$\begin{aligned} A_1 &= n_i (4\pi)^2 \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} \sum_{N_1} \int g(R) j_{n_1}(k_F R) j_{n_1}(qR) R^2 dR Y_{N_1}(\hat{k}) * \\ &* Y_{N_1}^*(\hat{q}) (4\pi)^2 \sum_{N_2} \int x^2 dx y^2 dy j_{n_2}(k_F x) j_{n_2}(qy) t_{n_2}(x, y, E_F + i\Gamma) * \\ &* Y_{N_2}(\hat{k}') Y_{N_2}(\hat{q}) \cdot \frac{1}{E_F - \frac{q^2}{2m} + i\Gamma} \cdot (4\pi)^2 \sum_{N_3} \int x_1^2 dx_1 y_1^2 dy_1 j_{n_3}(qx_1) * \\ &* j_{n_3}(k_F y_1) t_{n_3}(x_1, y_1, E_F + i\Gamma) Y_{N_3}(\hat{q}) Y_{N_3}^*(\hat{k}) = \\ &= -2i n_i m k_z \sum_{N_1, N_2, N_3} C_{N_2}^{*N_3 N_1} t_{n_2}(k_F, k_z, E_F + i\Gamma) Y_{N_2}(\hat{k}') * \\ &t_{n_3}(k_z, k_F, E_F + i\Gamma) Y_{N_3}^*(\hat{k}) Y_{N_1}(\hat{k}) \int dR R^2 g(R) j_{n_1}(k_F R) * \\ &* h_{n_1}^{(+)}(k_z R) \end{aligned} \quad /F.4/$$

W przekształceniach doprowadzających do prawej strony wyrażenia /F.4/, skorzystano z definicji liczb Gaunta $G_M^{l,K}$ /A.7/ oraz z następującej formuły całkowej ^{23,53/}:

$$\int q^2 dq j_{n_1}(qR) \cdot j_{n_2}(qy) \cdot j_{n_3}(qx) \frac{1}{E_F - \frac{q^2}{2m} + i\Gamma} =$$

$$= -i\pi m \cdot k_z \cdot j_{n_2}(k_z y) \cdot j_{n_3}(k_z x) \cdot h_{n_1}^{(+)}(k_z R) \quad /F.5/$$

gdzie: $k_z = k_F + \frac{i\Gamma}{k_F}$ oraz $|\bar{x} - \bar{y}| < R$.

Zauważmy, że wzór /F.5/ pozwala zredukować pozadiagonalne elementy macierzowe, ale ceną jaką musimy za to zapłacić, jest ograniczenie się do potencjałów oddziaływania elektron-jon takich, że:

$$\bigwedge_x g(x) > 0 \Rightarrow v(x/2) = 0 \quad /F.6/$$

gdzie tylko wtedy założenia wzoru /F.5/ będą spełnione.

Warunek /F.6/ oznacza, że nie zachodzi nakrywanie się potencjałów ciekłego metalu. Jeżeli występującą we wzorze /F.5/ radialną funkcję dystrybucyjną g zastąpimy funkcją korelacyjną h /2.9/, otrzymujemy:

$$A(\Gamma)_{\bar{k}'\bar{k}} = B(\Gamma)_{\bar{k}'\bar{k}} + C(\Gamma)_{\bar{k}'\bar{k}} \quad /F.7/$$

gdzie:

$$C(\Gamma)_{\bar{k}'\bar{k}} = -2 \cdot i \cdot m \cdot n_i \cdot k_z \sum_{N_1, N_2, N_3} C_{N_2}^{*N_3 N_1} Y_{N_1}(\hat{k}) Y_{N_2}(\hat{k}') Y_{N_3}^*(\hat{k}') \\ t_{n_2}(k_F, k_z, E_F + i\Gamma) t_{n_3}(k_z, k_F, E_F + i\Gamma) \int dR R^2 h(R) j_{n_1}(k_F R) * \\ * h_{n_1}^{(+)}(k_z R) \quad /F.8/$$

oraz:

$$B(\Gamma)_{\bar{k}'\bar{k}} = -2 \cdot i \cdot m \cdot n_i \cdot k_z \sum_{N_1, N_2, N_3} C_{N_2}^{*N_3 N_1} Y_{N_1}(\hat{k}) Y_{N_2}(\hat{k}') Y_{N_3}^*(\hat{k}') * \\ * t_{n_2}(k_F, k_z, E_F + i\Gamma) t_{n_3}(k_z, k_F, E_F + i\Gamma) \int dR R^2 j_{n_1}(k_F R) h_{n_1}^{(+)}(k_z R) \\ - n_i t(E_F + i\Gamma)_{\bar{k}'\bar{k}} \frac{1}{i\Gamma} t(E_F + i\Gamma)_{\bar{k}\bar{k}} \quad /F.9/$$

Wykorzystując własności analitycznego przedłużenia macierzy

rozpraszania oraz następującą zależność 168/:

$$- 2 \cdot i \cdot m \cdot k_z \int dR R^2 j_1(k_F R) \cdot h_1^{(+)}(k_z R) \stackrel{\Gamma \rightarrow 0^+}{=} \frac{1}{i \Gamma} - \frac{2l + 1}{2 k_F^2} m \quad /F.10/$$

w granicy $\Gamma \rightarrow 0^+$ otrzymujemy:

$$\lim_{\Gamma \rightarrow 0^+} A(\Gamma)_{\vec{k}' \vec{k}} = C(0^+)_{\vec{k}' \vec{k}} + B(0^+)_{\vec{k}' \vec{k}} \quad /F.11/$$

gdzie:

$$C(0^+)_{\vec{k}' \vec{k}} = - 2 \cdot i \cdot m \cdot n_i \cdot k_F \sum_{L_1, L_2, L_3} C_{L_3}^{*L_2 L_1} Y_{L_1}(\hat{k}') Y_{L_2}^*(\hat{k}) * \\ Y_{L_3}(\hat{k}) t_{\ell_1}(k_F, k_F, E_F^+) t_{\ell_2}(k_F, k_F, E_F^+) \int dR R^2 h(R) * \\ * j_{\ell_3}(k_F R) h_{\ell_3}^{(+)}(k_F R) \quad /F.12/$$

oraz:

$$B(0^+)_{\vec{k}' \vec{k}} = n_i \sum_{L_1, L_2, L_3} C_{L_3}^{*L_2 L_1} Y_{L_1}(\hat{k}') Y_{L_2}^*(\hat{k}) Y_{L_3}(\hat{k}) * \\ * \left\{ - \frac{2\ell_3 + 1}{2 k_F^2} m t_{\ell_1}(k_F, k_F, E_F^+) t_{\ell_2}(k_F, k_F, E_F^+) + \right. \\ \left. + t_{\ell_1}(k_F, k_F, E_F^+) \frac{\partial}{\partial z} t_{\ell_2}(k_F + \frac{m}{k_F} z, k_F, E_F^+) \Big|_{z=i0^+} + \right. \\ \left. + \frac{\partial}{\partial z} t_{\ell_1}(k_F, k_F + \frac{m}{k_F} z, E_F^+) \Big|_{z=i0^+} t_{\ell_2}(k_F, k_F, E_F^+) \right\} /F.13/$$

Opierając się na tych samych założeniach dotyczących współzależności między strukturą ciekłego metalu, a właściwościami potencjału oddziaływania elektron-jon, można uprościć

człon $D(\Gamma)_{\bar{k}', \bar{k}}$ /7.16/ pojawiający się w składniku s' wyrażenia określającego oporność właściwą dla przybliżenia EMA. Rozwijając wielkości występujące w definicji $D(\Gamma)_{\bar{k}', \bar{k}}$ we współrzędnych sferycznych, otrzymujemy:

$$D(\Gamma)_{\bar{k}', \bar{k}} = \int \frac{d\bar{q}}{(2\pi)^3} d\bar{s} d\bar{u} (4\pi)^2 \sum_{L_1} \int x^2 dx y^2 dy t_{\ell_1}(x, y, E_F + i\Gamma) * \\ * j_{\ell_1}(k_F x) j_{\ell_1}(q y) Y_{L_1}(\hat{k}') Y_{L_1}^*(\hat{q}) \cdot \frac{1}{E_F + i\Gamma - \frac{q^2}{2m}} \cdot (4\pi)^2 * \\ * \sum_{L_2} \int x_1^2 dx_1 y_1^2 dy_1 t_{\ell_2}(x_1, y_1, E_F + i\Gamma) j_{\ell_2}(q x_1) j_{\ell_2}(k_F y_1) Y_{L_2}(\hat{q}) * \\ * Y_{L_2}^*(\hat{k}') h(s) e^{i\bar{s}\bar{k}'} h(u) e^{-i\bar{u}\bar{k}} g(|\bar{s} - \bar{u}|) * 4\pi * \\ \sum_{L_3} i^{-L_3} j_{\ell_3}(q|\bar{s} - \bar{u}|) Y_{L_3}(\hat{\bar{s}} - \hat{\bar{u}}) Y_{L_3}^*(\hat{q}) \quad /F.14/$$

Wykorzystując wzór /F.5/ i definicję liczb Gaunta, otrzymujemy:

$$D(\Gamma)_{\bar{k}', \bar{k}} = \sum_{L_1, L_2, L_3} C_{L_3}^{*L_2 L_1} t_{\ell_1}(k_F, k_z, E_F + i\Gamma) t_{\ell_2}(k_z, k_F, E_F + i\Gamma) * \\ * \int d\bar{s} d\bar{u} h(s) e^{i\bar{s}\bar{k}'} h(u) e^{-i\bar{u}\bar{k}} g(|\bar{s} - \bar{u}|) h_{\ell_3}^{(+)}(k_z | \bar{s} - \bar{u}|) * \\ * Y_{L_1}(\hat{k}') Y_{L_2}^*(\hat{k}) Y_{L_3}(\hat{\bar{s}} - \hat{\bar{u}}) i^{-L_3} \left(-\frac{i m k_F}{2\pi} \right) \quad /F.15/$$

Podobnie jak w przypadku $A(\Gamma)_{\bar{k}', \bar{k}}$, pozadiagonalne elementy macierzowe macierzy t uległy zredukowaniu.

SPIS WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ UŻYTYCH W ROZPRAWIE

- A - ładunek we wzorze określającym ekranowany potencjał kulombowski / str.32, 2.30 /
- $\epsilon, \epsilon_{\alpha\beta}$ - tensor przewodnictwa elektrycznego / str. 59, 4.2 /
- $C_N^{L,M}$ - liczba Gaunta / str. 144, A.7 /
- d - promień twardziej kuli dla HSPYA / str. 21 /
- E - energia
- E_F - energia Fermiego
- E_{BS} - położenie dna pasma przewodnictwa dla metalu krystalicznego
- E_{FS} - energia Fermiego metalu krystalicznego
- $f_D(E)$ - rozkład Fermiego-Diraca
- $f_1(n)$ - funkcja określająca pozadiagonalne elementy macierzy rozpraszania / str. 147, B.5 /
- $g(r)$ - radialna funkcja dystrybucyjna / str. 19, 2.8 /
- $g^{(1)}(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_1)$ - funkcja korelacyjna 1-tego rzędu / str. 19, 2.8 /
- $g_K^{(3)}(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3)$ - przybliżenie Kirkwooda na $g^{(3)}$ / str. 24, 2.17
- $\mathcal{G}(z)$ - zaburzona funkcja Greena / str. 10, 1.11 /
- $G(z)$ - uśredniona funkcja Greena / str. 14, 1.23 /
- $G_0(z)$ - swobodna funkcja Greena / str. 10, 1.10 /
- $h(r)$ - funkcja korelacyjna / str. 19, 2.9 /
- $h_1^{(+)}(x)$ - sferyczna funkcja Hankela / str.144, A.6 /
- H - jednoelektronowy hamiltonian odpowiadający określonej konfiguracji jonów / str. 10 /
- H_0 - energia kinetyczna elektronu / str. 7 /
- $H(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3)$ - różnica między $g^{(3)}$, a $g_K^{(3)}$ / str. 24, 2.18 /
- \bar{j} - jednoelektronowy operator prądu elektrycznego / str. 59

- j_α - składowa α operatora \bar{j}
 \bar{j}_q - jednoelektronowy operator przepływu ciepła
 / str. 76, 5.12 /
 \bar{J}, \bar{J}_q - wieloelektronowe operatory przepływu prądu i ciepła
 $j_1(x)$ - kulista funkcja Bessla
 k_B - stała Boltzmana
 k_F - pęd elektronu o energii E_F
 k_Δ - rozwiązanie równania /D.12/ - relacja dyspersyjna w
 przybliżeniu lorentzowskim / str. 154 /
 $\bar{k}, \bar{p}, \bar{q}$ - wektor falowy / stan / elektronu
 l - orbitalna liczba kwantowa / str. 143 /
 L, M, N - symbol oznaczający magnetyczną i orbitalną liczby
 kwantowe / str. 143 /
 m, m^* - masa efektywna elektronu
 M - masa jonu
 n - gęstość liczbowa elektronów
 n_i - gęstość liczbowa jonów
 $n(E)$ - średnia gęstość stanów elektronowych o energii E
 / str. 35, 2.41 /
 N - liczba jonów
 $\mathcal{N}(E)$ - liczba stanów elektronowych o energii E przy pewnej
 konfiguracji jonów / str. 34, 2.33 /
 $N_t(E)$ - całkowita gęstość stanów elektronowych / str. 120, 8.9)
 $N_{t,FE}$ - $N_t(E)$ dla elektronów swobodnych / str. 120 /
 P - ciśnienie
 $P(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N)$ - gęstość prawdopodobieństwa znalezienia
 konfiguracji jonów $\{\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N\}$ / str. 17, 2.1 /
 $P_1(x)$ - wielomian Legendrea / str. 143 /
 \bar{R}_i - położenie i -tego jonu

- R_{MT} - promień potencjału miseczkowego / str. 13 /
 S - macierz-s / str. 6, 1.1 /
 $S(q)$ - czynnik strukturalny / str. 20, 2.10 /
 $S(q, \omega)$ - dynamiczny czynnik strukturalny / str. 20, 2.12 /
 $\tilde{t}, \tilde{\mathcal{T}}$ - efektywny operator rozpraszania / str. 7 /
 $t(z)$ - macierz rozpraszania pojedynczego centrum rozpraszającego / str. 12, 1.21 /
 $t_c(z)$ - operator efektywnego rozpraszania na pojedynczym jonie ośrodka / str. 53, 3.22 /
 $t_1(k, p, z)$ - element rozkładu macierzy t we współrzędnych sferycznych / str. 12, 1.17 /
 $\mathcal{T}(z)$ - macierz rozpraszania dla pewnej konfiguracji jonów / str. 10, 1.13 /
 $\mathcal{T}_i, \mathcal{T}_{ij}$ - cząstkowe macierze rozpraszania / str. 50, 3.11 i str. 53, 3.19 /
 T - temperatura
 $T(z)$ - macierz rozpraszania uśredniona po konfiguracjach jonów / str. 13, 1.22 /
 $u(R)$ - potencjał oddziaływania jon-jon / str. 18 /
 $U(\{\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N\})$ - energia konfiguracji jonów $\{\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N\}$ / str. 17 /
 v - potencjał oddziaływania elektron-jon / str. 12 /
 $v_1(p, k)$ - element macierzowy v we współrzędnych sferycznych / str. 148, B.8 /
 V - potencjał pewnej konfiguracji jonów / str. 12, 1.19 /
 $W(z_1, z_2, \bar{k}, \bar{k}')$ - funkcja wierzchołkowa / str. 15, 1.28 /
 X - siła termoelektryczna
 X_p - parametr siły termoelektrycznej / str. 124, 8.13 /
 $Y_L(\hat{x})$ - harmonika sferyczna / str. 144, A.4 /

- z^* - efektywna walencyjność / str. 106, 8.1 /
 β - $\beta = 1/k_B T$
 $-\Gamma$ - część urojona właściwej energii własnej
 Δ - część rzeczywista właściwej energii własnej / str. 35 /
 $\eta_1(E)$ - 1-te przesunięcie fazowe / str. 9/
 $\theta_{k\hat{q}}$ - kąt między wektorami k i q
 κ - przewodnictwo cieplne
 λ - stała ekranowania / str. 32, 2.31 /
 μ - potencjał chemiczny elektronów w metalu
 ξ - ułamek upakowania / str. 21 /
 ϱ - oporność właściwa
 ϱ^{II} - składnik typu zimanowskiego we wzorze określającym oporność właściwą / str. 86, 6.20; $\Gamma \rightarrow 0^+$ str. 100, 7.8 /
 ϱ^{III} - poprawka trzeciego rzędu w wyrażeniu określającym oporność właściwą dla SCQA / str.86, 6.21 ; $\Gamma \rightarrow 0^+$ str. 102, 7.14 /
 ϱ' - składnik poprawki trzeciego rzędu w wyrażeniu określającym oporność właściwą dla EMA / str. 89, 6.26 ; $\Gamma \rightarrow 0^+$ str. 103, 7.17 /
 $\varrho^{(3)}$ - składnik trzeciego rzędu wg. macierzy rozpraszania w wyrażeniu określającym oporność właściwą / str. 139, 10.1 /
 $g(\bar{k}, E)$ - funkcja spektralna / str. 34, 2.36 /
 $\delta(z)$, $\delta_d(z)$, $\delta_{nd}(z)$, $\delta_{nd,0}(z)$ - różne rozkłady właściwej energii własnej / strony 54 i 55 /
 $\Sigma(z)$ - właściwa energia własna / str. 14, 1.23 /
 $\mathcal{Z}(z)$ - samouzgodniona macierz rozpraszania na pojedynczym jonie / str. 50, 3.9 /
 Ω - objętość układu
 $\langle \rangle$ - uśrednienie względem konfiguracji jonów / str. 18, 2.3 /

LITERATURA

1. Adv. Physics 16, 1967, numery: 62,63,64 / materiały Konferencji Fizyki Ciekłych Metali, Brookhaven 1966/
2. The Properties of Liquid Metals / Proceedings of the Second International Conference, Tokyo 1972 /, 1973, Taylor and Francis, London
3. Liquid Metals 1976 / Third International Conference, Bristol 1976 /, 1977, The Institute of Physics, Conference Series no. 30
4. J. Phys./Paris/ C8, 41, 1980 / materiały 4 Konferencji Fizyki Metali Ciekłych i Amorficznych, Grenoble 1980 /
5. Materiały "Spring College on Amorphous Solids and the Liquid State", Trieste 1982, w druku
6. Mott N.F., Davis E.A., 1979, Electronic Processes in Non-crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford
7. Waseda Y., 1980, The Structure of Non-crystalline materials, Mc Graw-Hill
8. Shimoji M., 1977, Liquid Metals, Academic Press
9. Glassy Metals /ed. Güntherodt H.J., Beck H. /, 1981, Springer, Topics in applied physics vol. 46
10. Ashcroft N.W., Mermin N.D., 1976, Solid State Physics, Holt, Rinehart, Winston
11. Abeles B., Impurities, Traps and Recombination Centers in $A SiH_x$, w 5/
12. Ramakrishnan T.V., Electron Localization in Disordered Systems, w 5/
13. Eoven P., 1967, Phys. Rev. 156, 809

14. Ehrenreich H., Schwartz L.M., 1976, Solid State Physics 31, 149
15. Schwartz L.M., Ehrenreich H., 1971, Ann. Phys. 64, 100
16. Roth L.M., 1974, Phys. Rev. B9, 2476
17. Watabe M., Yonezawa F., 1975, Phys. Rev. B11, 4753
18. Ziman J.M., 1961, Phill. Mag. 6, 1013
19. Dreirach O., Evans R., Güntherodt H.J., Künzi H.U., 1972, J. Phys. F2, 709
20. Wochner P., Jäckle J., 1981, Z. Phys. B44, 293
21. Fritsch G., Willer J., Lüscher E., 1982, Z. Naturforsch 37a, 1235
22. Springer B., 1964, Phys. Rev. 136A, 115
23. Ashcroft N.W., Schaich W., 1970, Phys. Rev. B1, 1370
Phys. Rev. B3, 1511
24. Brigner A., Wagner D., 1971, Z. Physik 241, 295
25. Gold A., Götze W., 1983, Metal-insulator transition in the charged electron gas, wykład, 3 Konferencja CMD/EPS, Lausanne 1983
26. Arbuzov Yu.D., Evdokimov V.M., 1979, phys. stat. sol. /b/ 92, 579
27. Боголюбов Н.Н., Ширков Д.В., 1976, Введение в теорию квантованных полей, Наука, Москва
28. Dunleavy H.N., Jones W., 1978, J. Phys. F8, 1477
29. Harrison W.A., 1976, Teoria ciała stałego, PWN, Warszawa, tłumaczenie polskie L. Dobrzyński, A. Pindor
30. Kubo R., 1957, J. Phys. Soc. Japan 12, 570
31. Rubio J., 1969, J. Phys. G2, 288
32. Delley B., Beck H., 1979, J. Phys. F9, 2231

33. Kirichenov G., Spin-Orbit Coupling and Electrical Conductivity in Liquid Metals /manuskrypt/
34. Taylor J.R., 1972, Scattering Theory, John Wiley and Sons
35. Dawydow A.S., 1969, Mechanika kwantowa, PWN, Warszawa
36. Lloyd P., Smith P.V., 1972, Adv. Physics 21, 69
37. Faulkner J.S., 1979, Phys. Rev. B19, 6180
38. Ballentine L.E., 1975, Advan. Chem. Physics 31, 263
39. Popielawski J., 1977, The Application of the CPA-type Approximations to the Theory of Electric Resistivity in Liquid Metals /manuskrypt/
40. Popielawski J., 1979, Phill. Mag. 39, 61
41. Cook J.G., 1981, Can. J. Phys. 59, 25
42. Meister C.V., Röpke G., 1982, Annalen der Physik /Leipzig/ 7 Folge, 39, 65
43. Ballentine L.E., 1982, Phys. Rev. B25, 6089
44. Schwartz L.M., 1980, Phys. Rev. B21, 522 i 535
45. Hill T.L., 1956, Statistical Mechanics, Mc Graw-Hill
46. Hansen J.P., Mc Donald I.R., 1976, The Theory of Simple Liquids, Academic Press
47. Davidovič M., Ebbsjö J., 1982, The pair potential in liquid copper /manuskrypt/
48. Enderby J.E., Neutron and X-ray Diffraction Studies, w 5/
49. Egelstaff P.A., March N.H., Mc Gill N.C., 1974, Can. J. Phys. 52, 1651
50. Ashcroft N.W., Lekner J., 1966, Phys. Rev. 145, 83
51. Percus J.K., Yevick G.J., 1958, Phys. Rev. 110, 1
52. Greenfield A.J., Wallendorf J., Wiser N., 1971, Phys. Rev. A4, 1607

53. Beeby J.L., 1964, Proc. Roy. Soc. A279, 82
54. Alder B.J., 1964, Phys. Rev. Lett. 12, 317
55. Rahman A., 1964, Phys. Rev. Lett. 12, 575
56. Schommers W., 1973, Phys. Lett. A43, 157
57. Block R., Schommers W., 1975, J. Phys. C8, 1997
58. Foster D., Martin P.C., Yip S., 1968, Phys. Rev. 170, 155
59. Bansal R., Dubey G.S., Pathak K.N., 1981, Phys. Rev. A24,
3230
60. Egelstaff P.A., Page D.I., Heard C.R.T., 1969, Phys.
Lett. 30A, 376
61. Egelstaff P.A., Page D.I., Heard C.R.T., 1971, J. Phys.
C4, 1453
62. Schofield P., 1966, Proc. Phys. Soc. 88, 149
63. Waseda Y., Yokoyama K., Suzuki K., 1974, Phys. Cond.
Matt. 19, 293
64. Brown K.H., Barnett J.D., 1972, J. Chem. Phys. 57, 2016
65. Popielawski J., 1975, Physica 81A, 145
1976, Physica 83A, 213
66. Abe Y., 1959, Prog. Theor. Physics 21, 421
67. Freenberg A., 1969, Theory of Quantum Fields, Academic
Press
68. March N.H., Structure and forces in liquids and liquid
mixtures, w 5/
69. Kirkwood J.G., 1935, J. Chem. Phys. 3, 300
70. Faber T.E., 1972, Introduction to the Theory of Liquid
Metals, University Press, Oxford
71. Heine V., Abarenkov I., 1964, Phill. Mag. 9, 451
72. Heine V., Abarenkov I., 1965, Phill. Mag. 12, 529

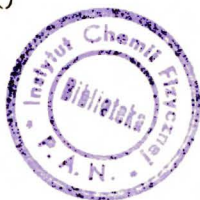
73. Shaw R.W., 1968, Phys. Rev. 174, 769
74. Ashcroft N.W., 1968, J. Phys. C1, 232
75. Harrison W.A., 1969, Phys. Rev. 181, 1036
76. Beck H., Electrical transport in liquid metals, w 5/
77. Moriarty J.A., 1970, Phys. Rev. B1, 1363
78. Mattheiss L.F., 1964, Phys. Rev. A133, 1399
79. Evans R., Greenwood D.A., Lloyd P., 1971, Phys. Lett. A35, 57
80. Evans R., Gyorffy B.L., Szabo N., Ziman J.M., w 2/, 319
81. Herman F.C., Skillman S., 1963, Atomic Structure Calculations, Prentice Hall, New Jersey
82. Slater J.C., 1951, Phys. Rev. 81, 385
83. Kohn W., Sham L.J., 1965, Phys. Rev. 140A, 1133
84. Lopez-Escobar A.H.M., Brown J.S., 1977, Phill. Mag. 35, 1609
85. Brown J.S., Lopez-Escobar A.H.M., Todd J.R., 1978, J. Phys. F8, 1703
86. Ziman J.M., 1964, Adv. Physics 13, 89
87. Rousseau J.S., Stoddart J.C., March N.H., w 2/, 249
88. Hafner J., 1983, Electrons and phonons in metallic glasses, wykład na 3 Konferencji CMD/EPS, Lausanne 1983
89. Yonezawa F., w 4/, 447
90. Ballentine L.E., 1966, Can. J. Phys. 44, 2533
91. Ballentine L.E., Chen T., 1972, Can. J. Phys. 50, 813
92. Ducastelle F., 1980, "Electronic states in disordered systems" w Electronic Structure of Crystal Deffects and Disordered Systems / ed. Gautier F., Gerl M., Guyot P. /, Les Editions de Physique

93. Ballentine L.E., w 3/, 319
94. Segall B., 1961, Phys. Rev. 124, 1797
95. Cotti P., Güntherodt H.J., Munz P., Oelhafen P.,
Wullschlegel J., 1973, Solid State Commun. 12, 635
96. Cotti P., Oelhafen P., 1975, Helv. Phys. Acta 48, 18
97. West R.M., Borland R.E., Cooper J.R.A., Cusack N.E.,
1967, Proc. Phys. Soc. 92, 195
98. Segall B., 1962, Phys. Rev. 125, 109
99. Gautier F., Electronic states in disordered systems, w 5/
100. Schwartz L.M., Peterson H.K., Bansil A., 1975, Phys.
Rev. B12, 3113
101. Huisman L., Nicholson D., Schwartz L., Bansil A., 1981,
Phys. Rev. B24, 1924
102. Güntherodt H.J., Künzi H.U., Liard M., Müller R.,
Oberle R., Rudin H., w 3/, 342
103. Waseda Y., Jain A., Tamaki S., 1978, J. Phys F8, 125
104. Itoh M., Watabe M., 1978, J. Phys. F8, 1725
105. Itoh M., Niizeki K., Watabe M., w 4/, 508
106. Itoh M., Niizeki K., Watabe M., 1981, J. Phys. F11, 1605
107. Esposito E., Ehrenreich H., Gelatt Jr. C.D., 1978,
Phys. Rev. B18, 3913
108. Bansil A., Peterson H.K., Schwartz L.M., w 3/, 313
109. Messiah A., 1961, Quantum Mechanics, Mc Graw-Hill
110. Abramowitz M., Stegun I.A., 1965, Handbook of Mathematical
Functions, National Bureau of Standards
111. Faulkner J.S., 1970, Phys. Rev. B1, 934
112. Lax M., 1951, Rev. Mod. Phys. 23, 287
113. Lax M., 1952, Phys. Rev. 85, 621
114. Velicky B., Kirkpatrick S., Ehrenreich H., 1968, Phys.
Rev. 175, 747

115. Ballentine L.E., informacja prywatna
116. Gyorffy B.L., 1970, Phys. Rev. B1, 3290
117. Ishida Y., Yonezawa F., 1973, Prog.Theor. Phys. 49, 731
118. Roth L.M., 1980, Phys. Rev. B22, 2793
119. Roth L.M., 1976, J. Phys. F6, 2267
120. Singh V.A., Roth L.M., 1980, Phys. Rev. B21, 4403
121. Aloisio M.A., Singh V.A., Roth L.M., 1981, J. Phys. F11,
1823
122. Asano S., Yonezawa F., w 3/, 305
123. Jones W., March N.H., 1973, Theoretical Solid State Physics
vol 2, Willey-Interscience
124. Van Zytveld J.B., w 4/, 503
125. Postill D.R., Ross R.G., Cusack N.E., w 1/, 493
126. Güntherodt H.J., Hauser E., Künzi H.U., w 3/, 324
127. Górecki J., 1982, J. Phys. F12, L179
128. Van Zytveld J.B., w 3/, 212
129. Van Zytveld J.B., Enderby J.E., Collings E.W., 1973,
J. Phys. F3, 1819
130. Greenwood D.A., 1958, Proc. Phys. Soc. 71, 585
131. Bahtia A.B., Krishan K.S., 1948, Proc. Phys. Soc. 194A,
185
132. Gerstenkorn H., 1952, Ann. Phys. 10, 49
133. Baum G., 1964, Phys. Rev. 135A, 1691
134. Vukajlović F.R., Zeković S., Veljković V., 1977, Physica
92B, 66
135. Dreirach O., 1971, J. Phys. F1, L40
136. Hirata K., Waseda Y., Jain A., Srivastava R., 1977,
J. Phys. F7, 419

137. Delley B., Beck H., Trautmann D., Rosel F., 1979,
J. Phys. F9, 505
138. Delley B., Beck H., 1979, J. Phys F9, 517
139. Toombs A., 1965, Phys. Lett. 13, 222
140. Greenwood D.A., 1966, Proc. Phys. Soc. 87, 775
141. Ballentine L.E., 1970, J.Phys. C3, L16
142. Popielawski J., 1974, Physica 78,97
143. Gryko J., Popielawski J., 1980, Phys. Rev. 21A, 1717
144. Górecki J., Popielawski J., 1983, J. Phys.F13, 1197
145. Górecki J., Popielawski J., 1983, J. Phys. F / w druku /
146. Górecki J., 1983, J. Phys. F13, L151
147. Rousseau J.S., Stoddart J.C., March N.H., 1972,
J. Phys. C5, L175
148. Huberman M., Chester G.V., 1977, Adv. Phys. 24, 489
149. Goedsche F., Richter R., Vojta G., phys. stat. sol. /b/91,
581
150. Коваленко Ж.П., Кузьмина Л.М., 1978, Ukr. Fiz.
Zh. (USSR) 23, 2023
151. Коваленко Ж.П., Кузьмина Л.М., 1979, Ukr. Fiz.
Zh. (USSR) 24, 1220
152. Ballentine L.E., Heaney W.J., 1974, J.Phys. C7, 1985
153. Mott N.F., 1978, Phill. Mag. 26, 1249
154. Mott N.F., w 4/, 1
155. Roth L.M., Singh V.A., w 4/, 459
156. Roth L.M., Singh V.A., 1982, Phys. Rev. B25, 2522
157. Sredniawa B., 1972, Mechanika kwantowa, PWN, Warszawa
158. Calogero F., 1967, Variable Phase Approach to Potential
Scattering, Academic Press

159. Noyes H.P., 1965, Phys. Rev. Lett. 15, 533
160. Watson K.M., Nuttal J., 1967, Topics in Several Particle Dynamics, Holden Day
161. Трагунтейн У.С., Рижик У.М., 1962, Таблицы интегралов сумм, рядов и произведений, Т.У.Ф-М.Д., Москва
162. Baranowski B., 1974, Nierównowagowa termodynamika w chemii fizycznej, PWN, Warszawa
163. Dugdale J.S., 1977, The Electrical Properties of Metals and Alloys, Edward Arnold, London
164. Enderby J.E., 1978, Transition Metals 1977, 214, Conference Series Number 39, The Institute of Physics
165. Isihara A., 1971, Statistical Physics, Academic Press
166. Levin K., Velicky B., Ehrenreich H., 1970, Phys. Rev. B2, 1771
167. Bronsztejn I.N., Siemiendajew K.A., 1970, Matematyka, poradnik encyklopedyczny, PWN, Warszawa
168. Erdelyi A., 1954, Table of Integrals Transforms II, Mc Graw-Hill
169. Bush G., Güntherodt H.J., 1974, Solid State Physics vol 29, 235
170. Ziman J.M., 1971, Solid State Physics 26, 1
171. Waseda Y., w 3/, 230



B 235/33

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.235/83



7000000008852