

УДК 537.1

## ВЛИЯНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКИХ И БОРН-МАЙЕРОВСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ИОННЫХ ОСТОВОВ НА АТОМНЫЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

*М. И. Кацнельсон, А. В. Трефилов*

Дан последовательный вывод выражения для полной энергии металла в случае ионов малого радиуса с большими энергиями возбуждения. Показано, что полученный результат может быть представлен в виде ряда теории возмущений по псевдопотенциалу с добавлением обычных вкладов от ван-дер-ваальсовских ( $E_{ВВ}$ ) и борн-майеровских ( $E_{БМ}$ ) взаимодействий. Обсуждается область применимости псевдопотенциальной схемы в теории простых металлов. Проведен расчет широкого круга атомных и термодинамических свойств К, Rb и Cs. Показано, что необходим именно одновременный учет  $E_{ВВ}$  и  $E_{БМ}$ , так как во многих случаях их вклады взаимно компенсируются. Наиболее чувствительными к учету рассматриваемых взаимодействий являются параметры Грюнайзена.

В последние годы на основе псевдопотенциального подхода интенсивно развивается микроскопическая теория атомных и термодинамических свойств металлов, в которой выделяются два основных направления: ab initio расчеты и расчеты, основанные на применении модельных псевдопотенциалов. Преимущество работ первого направления (см., например, [1, 2]) состоит в том, что они не используют экспериментальной информации о свойствах металлов, однако ввиду чрезвычайной трудоемкости вычислений, с одной стороны, не удается достичь достаточной точности расчетов, а с другой — приходится ограничиваться узким кругом свойств отдельных металлов. В работах второго направления предпринимаются попытки описания большого числа свойств разных металлов. Для большинства поливалентных металлов такие попытки пока нельзя считать успешными из-за переупрощенности подхода (использование простой теории возмущений, пренебрежение эффектами нелокальности, предположение о жесткости ионных остовов и т. д.). Однако, как показано в [3-5], для большинства щелочных металлов точность описания широкого круга свойств в рамках достаточно простой псевдопотенциальной схемы может быть доведена до уровня точности современных экспериментов. Тем не менее такие чувствительные к виду межионного взаимодействия характеристики, как параметры Грюнайзена (а следовательно, и тепловое расширение) К, Rb и Cs, описывались недостаточно хорошо [4]. Поэтому кажется разумным дополнить модель [3-5] наиболее резко зависящими от объема вкладками в полную энергию металла — энергиями ван-дер-ваальсовского ( $E_{ВВ}$ ) и борн-майеровского ( $E_{БМ}$ ) взаимодействий. Последовательному рассмотрению этих эффектов и посвящена настоящая работа.

Количественное исследование ван-дер-ваальсовских взаимодействий (ВВВ) в металлах начато работой [6], где было впервые получено выражение для парного потенциала дисперсионных сил между поляризуемыми ионами в электронном газе

$$U_{\text{ВВ}}(R) = - \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \alpha^a(i\omega) \alpha^b(i\omega) \left[ \left( \frac{\partial^2 V_c(R, i\omega)}{\partial R^2} \right)^2 + \frac{2}{R^2} \left( \frac{\partial V_c(R, i\omega)}{\partial R} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где  $\alpha^a(i\omega)$  — поляризуемость иона сорта  $a$  на мнимой частоте,  $R$  — расстояние между ионами  $a$  и  $b$ ,

$$V_c(R, i\omega) = \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} v_c(q) \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}}}{\varepsilon(q, i\omega)}; \quad v_c(q) = \frac{4\pi}{q^2} \quad (2)$$

— потенциал экранированного кулоновского взаимодействия,  $\varepsilon(q, i\omega)$  — диэлектрическая проницаемость свободных электронов. Здесь и далее  $\hbar = m = |e| = 1$ . В [6] был оценен вклад (1) в энергию Cu, Ag и Au; он оказался весьма заметным. Выражения (1), (2) явились основой последующих рассмотрений. Исследование выражения (1), проведенное в [7], показало, что учет пространственной дисперсии в  $\varepsilon(q, i\omega)$  приводит к появлению дополнительных по сравнению с обычными  $1/R^6$  членов, один из которых ведет себя как  $e^{-R/R_d}/R^{3/2}$  ( $R_d$  — величина порядка радиуса экранирования), а другой как  $\cos^2(2k_F R)/R^7$  ( $k_F$  — фермиевский импульс); оба оказались малыми. Учет же частотной зависимости  $\varepsilon(0, i\omega) = 1 + \omega_{pe}^2/\omega^2$  ( $\omega_{pe}$  — электронная плазменная частота) для благородных металлов существен. Аналогичный вывод был сделан и в [6], где (1) вычислялся численно. В [8] была введена  $q$ -зависимость поляризуемости иона, однако учитывалась она произвольным образом. В [9] обсуждалось влияние ВВВ на структурный фактор жидких металлов, а в [10, 11] было высказано утверждение, что ВВВ существенны не только в благородных, но и в тяжелых щелочных металлах (K, Rb, Cs). В [12] на основании использования ошибочного выражения для энергии был сделан неправильный вывод о сильном изменении уравнения состояния в  $K$  при  $T=0$  из-за учета эффектов поляризуемости остовов.

В целом же в предшествующих работах по ВВВ учитывались только отдельные члены разложения полной энергии по параметрам  $\chi = 4\pi\alpha(0)/\Omega_0$  и  $\eta = \omega_{pe}/\omega_0$  ( $\alpha(0)$  — статическая поляризуемость иона,  $\Omega_0$  — объем на атом,  $\omega_0$  — характерная энергия возбуждения остова). Последнее приводит к серьезным ошибкам; например, в [12] было отмечено важное значение эффекта экранирования маделунговского взаимодействия поляризуемыми ионами, который, как будет показано ниже, вообще не существует. Построение же последовательной процедуры разложения полной энергии металла по параметрам  $\chi$  и  $\eta$  и является одной из целей настоящей работы.

Наряду с (1) существует отталкивание ионных остовов, обусловленное перекрытием волновых функций и имеющее резкую зависимость от  $R$ , которое принято описывать борн-майеровской интерполяцией (см., например, [13])

$$U_{\text{БМ}}(R) = A \exp(-R/\rho), \quad (3)$$

где  $A, \rho$  — некоторые параметры [14]. Поэтому необходим одновременный учет (1) и (3).

### 1. Эффекты неточечности ионов в полной энергии металла

Для простых металлов можно воспользоваться малостью размеров ионных остовов по сравнению с межионным расстоянием и характерных энергий электронов проводимости по сравнению с энергиями возбуждения остовных электронов, т. е. предполагать выполнение условий

$$\chi \ll 1, \quad \eta \ll 1. \quad (4)$$

Представим полный гамильтониан электрон-ионной системы металла в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \quad \hat{H}_0 = \hat{H}_{0e} + \sum_{\mathbf{R}} \hat{h}_{\mathbf{R}}, \quad \hat{H}' = \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{ii} + \hat{H}_{ei}. \quad (5)$$

Здесь  $\hat{h}_{\mathbf{R}}$  — гамильтониан  $R$ -го иона;  $\hat{H}_{0e}$  — гамильтониан свободных электронов;  $\hat{H}_{ee} = 1/2 \sum_{\mathbf{q}} v_c(\mathbf{q}) \rho_e(-\mathbf{q}) \rho_e(\mathbf{q})$ ,  $\hat{H}_{ii} = 1/2 \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{R}} v_c(\mathbf{q}) \rho_i^{\mathbf{R}}(-\mathbf{q}) \rho_i^{\mathbf{R}}(\mathbf{q})$ ,  $\hat{H}_{ei} = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{R}} v_c(\mathbf{q}) \rho_i^{\mathbf{R}}(\mathbf{q}) \rho_e(-\mathbf{q})$  — гамильтонианы межэлектронного, межйонного и электрон-ионного взаимодействий соответственно;  $\rho_i^{\mathbf{R}}(\mathbf{q})$ ,  $\rho_e(\mathbf{q})$  — Фурье-компоненты плотности заряда  $R$ -го иона и электронов проводимости;  $\hat{d}_{\mathbf{R}}$  в силу малости размеров иона запишем в виде

$$\rho_i^{\mathbf{R}}(\mathbf{q}) = e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} (Z + i\mathbf{q}\mathbf{d}_{\mathbf{R}} + \dots), \quad (6)$$

где  $Z$  — заряд иона,  $\hat{d}_{\mathbf{R}}$  — оператор дипольного момента. Выберем  $\hat{H}_0$  в (5) за нулевой гамильтониан, а  $\hat{H}'$  — возмущение. Электронная функция Грина будет обозначаться сплошной линией,  $v_c(\mathbf{q})$  — штриховой. Дополнительным элементом, введенным в [6], является дипольная вершина  $i\mathbf{q}\mathbf{d}_{\mathbf{R}}$ . Обозначим ее светлым кружком. При усреднении диаграмм с этими кружками по основному состоянию  $\hat{H}_0$  учтем, что  $\langle \mathbf{d}_{\mathbf{R}} \rangle = 0$ . Усреднение двух операторов  $\hat{d}_{\mathbf{R}}$  на одном узле приводит к появлению их причинной функции Грина [6, 9]

$$\alpha(t) = -i \langle 0 | \hat{T} d_{\mathbf{R}}^{\pm}(t) d_{\mathbf{R}}^{\mp}(0) | 0 \rangle. \quad (7)$$

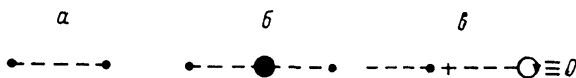


Рис. 2.

Таким образом, блоку рис. 1, а, где прямоугольник обозначает усреднение по основному состоянию  $\hat{h}_{\mathbf{R}}$ , соответствует выражение

$$(-i\mathbf{q}') (i\mathbf{q}) \frac{\alpha(\omega)}{\Omega_0} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{R}} \delta(\omega - \omega'), \quad (8)$$

$\alpha(\omega)$  — Фурье-образ функции (7). После выполнения суммирования по  $\mathbf{R}$  величина  $e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{R}}$  в (8) заменяется на структурный фактор. В дальнейшем соответствующее выражение будет обозначаться черным кружком (рис. 1, б). Рассмотрим вклады нулевого, первого и второго порядка по  $x$  в полной энергии.

Нулевое приближение описывается графиком (рис. 2, а)

$$E_M = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} Z^2 v_c(\mathbf{G}) \equiv -\frac{\alpha_M}{\Omega_0^{1/2}}, \quad (9)$$

где  $\alpha_M$  — постоянная Маделунга,  $\mathbf{G}$  — вектора обратной решетки (для простоты решетка предполагается кубической). Вклад первого порядка по  $x$  изображен на рис. 2, б

$$\Delta E_M = \frac{Z^2}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \sum_{\mathbf{G}' \neq 0} \mathbf{G}\mathbf{G}' v_c(\mathbf{G}) v_c(\mathbf{G}') \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \alpha(i\omega) = 0. \quad (10)$$

Вклад с  $\mathbf{G}=0$  зануляется в силу условия электронейтральности (рис. 2, в). Таким образом, в системе с центром инверсии эффект экранирования прямого межйонного взаимодействия ( $E_M$ ) поляризуемыми ионами отсутствует. Аналогичный вклад от квадрупольной поляризуемости не

равен нулю только в решетках более низкой симметрии. Однако и в этом случае им можно пренебречь в силу малости структурно-зависящей части  $E_M$  [15]. Все вклады в  $E_M$  высших порядков по  $\kappa$ , как можно показать, также равны нулю.

Учет поляризации ионов в энергии электронного газа  $E_0$  приводит к диаграммам со вставками черных кружков в штриховые линии. Например, график рис. 3, а соответствует поправке первого порядка по  $\kappa$  к фоковой энергии. В Приложении 1 показано, что суммирование всех вставок в штриховые линии (как электронные, так и ионные) приводит к замене  $v_c(q)$  на  $v_c(q)/\varepsilon_{\text{tot}}(q, i\omega)$ , где

$$\varepsilon_{\text{tot}}(q, i\omega) = \varepsilon_e(q, i\omega) + \frac{4\pi}{\Omega_0} \bar{\alpha}(i\omega) \quad (11)$$

— полная диэлектрическая проницаемость,  $\alpha(i\omega)$  — поляризуемость иона с учетом эффектов локального поля; для кубических решеток

$$\bar{\alpha}(i\omega) = \alpha(i\omega) \left[ 1 - \frac{4\pi}{3\Omega_0} \alpha(i\omega) \right]. \quad (12)$$

Рис. 3.

Воспользуемся малостью  $\kappa$ ,  $\eta$  и ограничимся учетом диаграмм, содержащих один черный кружок. В диаграмме рис. 3, а можно пренебречь в силу  $\eta \ll 1$  энергией  $\varepsilon$  по сравнению с  $\omega \sim \omega_0$  в верхней линии. Видно также, что основной вклад в интеграл по  $q$  вносят  $q \sim \omega_0^{1/2}$ , поэтому можно пренебречь  $p$  ( $p \ll q$ ). Тогда выражение, отвечающее рис. 3, а, с учетом экранирования  $v_c(q)$  примет вид

$$E_a = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi i} e^{+i\varepsilon^0} G_0(i\varepsilon, \mathbf{k}) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \int \frac{dq}{(2\pi)^3} \left( \frac{4\pi}{q^2 \varepsilon_e(0, i\omega)} \right)^2 \times \\ \times \frac{q^2 \alpha(i\omega)}{i\omega + q^2/2} = \delta b \cdot 2 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} e^{+i\varepsilon^0} G_0(i\varepsilon, \mathbf{k}). \quad (13)$$

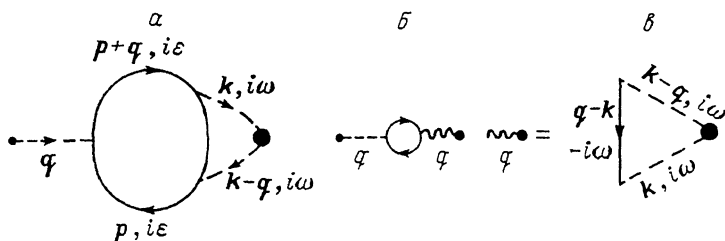


Рис. 4.

Здесь  $G_0(i\varepsilon, \mathbf{k})$  — невозмущенная функция Грина,

$$\delta b = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{\alpha(i\omega)}{\varepsilon_e^2(0, i\omega)} \int \frac{dq}{(2\pi)^3} \left( \frac{4\pi}{q^2} \right)^2 \frac{1}{i\omega + q^2/2} = -2 \int_0^{\infty} \frac{d\omega \alpha(i\omega)}{\sqrt{\omega}} \left( \frac{\omega^2}{\omega^2 + \omega_{pe}^2} \right)^2. \quad (14)$$

В (13), (14) сохранена  $\omega$ -зависимость в  $\varepsilon(q, i\omega)$ , так как она приводит к поправкам  $\sim \eta^{1/2}$ , в то время как учет  $q$ -зависимости, а также удержание  $(\varepsilon, 0)$  по сравнению с  $(\omega, q)$  дает вклады  $\sim \eta$ . Любые вставки в диаграмму рис. 3, а (см., например, рис. 3, б) приводят к появлению малых множителей  $\sim \eta$ , и ими будем пренебрегать. В результате в низших порядках по  $\kappa$  и  $\eta$  полный вклад от поляризуемости ионов в структурно-независящую часть энергии равен

$$E^{(1)} = \delta b Z / \Omega_0. \quad (15)$$

Расчет энергии парного взаимодействия неточечных ионов начнем с диаграммы рис. 4, а. В низшем порядке по  $\eta$   $G_0(i\epsilon - i\omega, \mathbf{p} + \mathbf{q} - \mathbf{k})$  заменяется на  $G_0(-i\omega, \mathbf{q} - \mathbf{k})$  и диаграмма преобразуется к виду (рис. 4, б), где волнистой линией соответствует блок  $\mathcal{J}(q)$  на рис. 4, в

$$\mathcal{J}(q) = \frac{-1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \alpha(i\omega) \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{k^2 \epsilon_e(0, i\omega)} \times$$

$$\times \frac{4\pi}{(\mathbf{k} - \mathbf{q})^2 \epsilon_e(0, i\omega)} \frac{\mathbf{k}(\mathbf{k} - \mathbf{q})}{-i\omega + \frac{1}{2}(\mathbf{q} - \mathbf{k})^2}, \quad (16)$$

а поправка к энергии равна

$$\Delta E = -\frac{Z}{\Omega_0} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{v_c(\mathbf{G})}{\epsilon_e(\mathbf{G}, 0)} \mathcal{J}(\mathbf{G}) \Pi_0(\mathbf{G}, 0), \quad (17)$$

где  $\Pi_0(\mathbf{G}, 0)$  — поляризационный оператор Линдхарда на нулевой частоте. Здесь и далее штриховая линия обозначает экранированное куло-

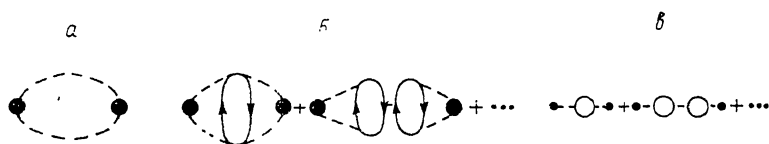


Рис. 5.

новское взаимодействие  $v_c(q)/\epsilon_e(q, i\omega)$ . Поскольку любые вставки, затрагивающие внутреннюю электронную линию блока рис. 4, в, приводят к появлению дополнительных множителей  $\sim 1/\omega$ , «ужирнение» диаграммы рис. 4, а за счет межэлектронного взаимодействия в низшем порядке по  $\eta$  сводится к замене  $\Pi_0(\mathbf{G}, 0)$  в (17) на точный  $\Pi(\mathbf{G}, 0)$ .

Перейдем к вычислению вкладов второго порядка по  $\chi$  в энергию парного взаимодействия ионов. Простейший график (рис. 5, а) описывает обычное ВВВ [6, 9]

$$E_{\text{ВВВ}} = -\frac{1}{2\Omega_0} \sum_{\mathbf{G}} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \alpha^2(i\omega) [\mathbf{q}(\mathbf{q} + \mathbf{G})]^2 \frac{v_c(\mathbf{q})}{\epsilon_e(\mathbf{q}, i\omega)} \frac{v_c(\mathbf{q} + \mathbf{G})}{\epsilon_e(\mathbf{q} + \mathbf{G}, i\omega)}. \quad (18)$$

Выражение (18), исключив самодействие, можно привести к виду  $E_{\text{ВВВ}} = \sum_{\mathbf{R} \neq 0} U_{\text{ВВВ}}(\mathbf{R})$ , где  $U_{\text{ВВВ}}(\mathbf{R})$  определяется (1). Учитывая в соответствии с обсуждением во введении только  $\omega$ -зависимость в  $\epsilon(\mathbf{q}, i\omega)$ , получим

$$U_{\text{ВВВ}}(\mathbf{R}) = -C/R^6, \quad C = \frac{3}{\pi} \int_0^{+\infty} d\omega \omega^2(i\omega) \left( \frac{\omega^2}{\omega^2 + \omega_{pe}^2} \right)^2. \quad (19)$$

Для нахождения полной энергии парного взаимодействия вычислим вклады (рис. 5, б, в). Их сумма вместе с вкладами первого порядка совпадает с обычным вкладом второго порядка по псевдопотенциалу [15, 16]

$$E^{(2)} = -\frac{\Omega_0}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{\Pi(\mathbf{G})}{\epsilon(\mathbf{G})} |V(\mathbf{G})|^2 \quad (20)$$

при условии, что

$$V(\mathbf{q}) = 1/\Omega_0 \cdot [Zv_c(\mathbf{q}) + \mathcal{J}(\mathbf{q})]. \quad (21)$$

Таким образом, «псевдопотенциал» естественно возникает при последовательном разложении энергии по параметрам  $\chi$  и  $\eta$ .

Если отказаться от (6) и строить теорию возмущений по гамильтониану  $\hat{H}_{e,i}$ , то выражение  $q\mathbf{q}'\alpha(\omega)$  в (8) заменяется на  $\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; \omega)$  — Фурье-образ причинной функции Грина полной ионной плотности ( $\rho^i$ )

$$\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; \omega) = -i \sum_{\mathbf{R}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle 0 | \hat{T} \delta\rho_{\mathbf{R}}^i(\mathbf{q}, t) \delta\rho_{\mathbf{R}}^i(-\mathbf{q}', 0) | 0 \rangle, \quad (22)$$

$$\delta\rho_{\mathbf{R}}^i(\mathbf{q}, t) = \rho_{\mathbf{R}}^i(\mathbf{q}, t) - F_{\mathbf{R}}(\mathbf{q}), \quad F_{\mathbf{R}}(\mathbf{q}) = \langle 0 | \rho_{\mathbf{R}}^i(\mathbf{q}, 0) | 0 \rangle, \quad (23)$$

а  $Z$  заменяется на  $Z - F_{\mathbf{R}}(\mathbf{q})$  ( $F$  — форм-фактор  $R$ -го иона). В результате выражение для  $E_M$  усложняется за счет учета неточечности ионов, что, как известно [13], приводит (в случае сферически-симметричных ионов) к появлению дополнительных членов  $\sim \exp(-\gamma R)$  в энергии межионного взаимодействия. Члены того же порядка возникают за счет эффектов обменного взаимодействия электронов на разных узлах, которые можно учесть, например, в методе Гайтлера—Лондона [13]. В результате к (9) добавляется вклад  $E_{BM} = \sum_{\mathbf{R}} U_{BM}(R)$ . Обычно для  $U_{BM}(R)$  используется приближение (3). В итоге полная энергия может быть представлена в виде

$$E = E_{\Omega} + E_M + E^{(2)} + E_{BV} + E_{BM}, \quad E_{\Omega} = E^{(0)} + E^{(1)}. \quad (24)$$

Здесь  $E^{(1)}$  имеет вид (15),  $\delta b$  определяется выражением типа (14) (с учетом того, что  $\alpha(i\omega) \rightarrow 1/q^2 \cdot \chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; i\omega)$ ) и дополнительным вкладом

$$\delta b_R = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{4\pi}{q^2} [Z - F_{\mathbf{R}}(\mathbf{q})] = \frac{2\pi}{3} \langle 0 | r^2 | 0 \rangle = 2 \int_0^{\infty} d\omega \alpha(i\omega). \quad (25)$$

При этом масштаб спада  $\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; i\omega)$  как функции  $q$  определяется радиусом иона  $R_i$ . Если параметр  $\lambda \equiv R_i/R_a$  ( $R_a$  — межионное расстояние) не мал, а  $\eta \ll 1$ , то на рис. 3, а можно пренебречь  $\epsilon$  по сравнению с  $\omega$ , но нельзя пренебрегать  $k$  по сравнению с  $q$ . Тогда вместо (15) получим

$$E^{(1)} = \Omega_0 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} n_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}}, \quad (26)$$

$$V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}} = \frac{1}{2\Omega_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}; i\omega) \left[ \frac{4\pi}{q^2 \epsilon_s(q, i\omega)} \right]^2 G_0(\mathbf{k} - \mathbf{q}, -i\omega) + \frac{\delta b_R}{\Omega_0}. \quad (27)$$

Формула (26) совпадает с обычным выражением для  $E^{(1)}$  в случае нелокального псевдопотенциала [16], а (27) дает микроскопическое выражение для диагональных матричных элементов последнего. Таким образом, видно, что локальность псевдопотенциала есть следствие малости параметров  $\lambda, \eta$ , а (14) применима в случае  $\sqrt{\eta} \ll \lambda$ . В Приложении 2 показано, что учет следующих членов в разложении по  $\eta$  в (27) (при  $q \rightarrow 0$ ) приводит к естественному появлению «ортогонализационной дырки» [15], т. е. замене  $Z \rightarrow Z(1 + \delta)$ , где  $\delta$  связана с энергетической зависимостью потенциала. Подчеркнем, что при  $\eta \geq 1$  введение  $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ , вообще говоря, невозможно. Случай ионов с малыми энергиями возбуждения ( $\eta \gg 1$ ) рассматривался в [17, 18].

Из проведенного анализа следует, что в случае  $\lambda, \eta \ll 1$  все эффекты неточечности иона учитываются в обычной схеме локального псевдопотенциала с добавлением  $E_{BM}$  и  $E_{BV}$ . Для количественной оценки роли этих взаимодействий мы провели расчет атомных свойств K, Rb и Cs.

## 2. Используемые приближения и результаты расчетов

Общее выражение для константы ВВВ  $C$  дается (19), в которой необходимо конкретизировать зависимость  $\alpha(i\omega)$ . В [6, 8, 11] последняя опре-

делялась с помощью дисперсионных соотношений, позволяющих выразить  $\alpha(i\omega)$  через экспериментально измеряемую величину —  $\text{Im } \epsilon(\omega)$ , Здесь мы используем значение  $C$  из [11] (вопрос о возможности использования простых аппроксимаций для  $\alpha(i\omega)$  при расчете  $C$  обсуждается в [17, 19]). Как и в [3-5], использовался модельный псевдопотенциал Анималу—Хейне

$$V(q) = -\frac{4\pi}{q^2} \left[ Z \cos qr_0 + V_0 r_0 \left( \frac{\sin qr_0}{qr_0} - \cos qr_0 \right) \right] e^{-\xi(q/2k_{F0})^4}, \quad (28)$$

где  $k_{F0}$  — импульс Ферми при нулевых температуре  $T$  и давлении  $P$ ,  $\xi=0.03$ , а параметры  $r_0$ ,  $V_0$  определялись, как и в [3], из условий  $P=0$ ,  $C_{44}=(C_{44})_{\text{эксп}}$ ;  $\epsilon_s(q)$  бралась в приближении [20], которое, как показано в [3], обеспечивает наилучшее описание свойств щелочных металлов. В отличие от [3-5], где использовалось выражение Нозьера—Пайнса для корреляционной энергии  $E_k$ , в настоящей работе используется более точное выражение, предложенное в [21]

$$E_k = \begin{cases} Z\gamma(1 + \beta_1\sqrt{r_s} + \beta_2r_s)^{-1}, & r_s \geq 1, \\ Z(a \ln r_s + b + cr_s \ln r_s + dr_s), & r_s < 1, \end{cases} \quad (29)$$

где  $r_s=(3\Omega_0/4\pi Z)^{1/3}$ ,  $\gamma=-0.1471$ ,  $\beta_1=1.1581$ ,  $\beta_2=0.3446$ ,  $a=0.0311$ ,  $b=-0.048$ ,  $c=0.0014$ ,  $d=-0.0108$ . В  $U_{\text{БМ}}(R)$  использовались значения параметров, вычисленные в [14] (а для Cs полученные в [11] экстраполяцией данных [14] для Na, K, Rb). Отметим, что при расчетах удобно медленно сходящуюся сумму от  $V_{\text{ВВ}}(R)$  переписать в виде двух быстро сходящихся сумм (см. Приложение 3).

Таблица 1  
Параметры используемой модели

	A	$\rho$	$V_0$	$r_0$	C
	а. е.				
K	1510	0.4365	0.2013	3.125	26.86
Rb	1918	0.4876	0.2057	3.571	42.47
Cs	2157	0.5102	0.1923	4.051	76.40

В табл. 1 приведены параметры, используемые в расчетах. Из табл. 2 видно, что упругие модули и выражающаяся через них температура Дебая малочувствительны к добавлению  $E_{\text{БМ}}$  и  $E_{\text{ВВ}}$ . Как и следовало ожидать, эти вклады, как правило, имеют разные знаки и заметно компенсируют друг друга. Обращает на себя внимание заметное (на 10 mRy) расхождение полученных и экспериментальных значений энергии сублимации  $E_{\text{суб}}$ . Оно не связано с включением  $V_{\text{БМ}}$  и  $V_{\text{ВВ}}$ , чей вклад в  $E$  мал, а определяется изменением  $E_k$  (по сравнению с  $E_k$  Нозьера—Пайнса), причем, если  $E_{\text{суб}}$  определять как разность значений рассчитанного и экспериментального потенциала ионизации [22], согласие теории с экспериментом заметно ухудшается по сравнению с [3]; если же использовать потенциал ионизации, вычисленный в [23], согласие столь же заметно улучшается (табл. 2). Возможно, при втором способе расчета в  $E_{\text{суб}}$  происходит компенсация ошибок в расчете полных энергий металла и иона. Как видно из табл. 2, производные по объему от упругих модулей и связанные с ними параметры Грюнайзена меняются от включения  $V_{\text{БМ}}$  и  $V_{\text{ВВ}}$  весьма значительно, например  $dB/d\rho$  на 7 % для Rb. Для K и Rb улучшается согласие с экспериментом для  $dB_{ik}/d\rho$  и  $\gamma_\infty$ . В Cs учет  $E_{\text{ВВ}}$  и  $E_{\text{БМ}}$  в большинстве свойств, в том числе в  $\gamma_\infty$ , ухудшает согласие теории с экспериментом. В табл. 3 приведены данные для фононных частот  $\omega_{\nu k}$  и микроскопических параметров Грюнайзена  $\gamma_{\nu k}$  в симметричных точках зоны Бриллюэна. Влияние  $V_{\text{ВВ}}$  и  $V_{\text{БМ}}$  на  $\omega_{\nu k}$  невелико и составляет 1—2 % во всех приве-

Таблица 2

Атомные и термодинамические свойства K, Rb, Cs

К	Расчет [3] с $E_k$ из [21] Наст. раб., $C=0$ Экспер.	$E_{\text{св.}}$ , мКэ	В, кбар	$V_{\text{ат}}$ , кбар	$\partial V/\partial p$	$-\frac{\partial \ln B_{\text{ат}}}{\partial \ln g}$	$-\frac{\partial \ln B_{\text{л}}}{\partial \ln g}$	$\theta$ , К	$\gamma_0$	$\gamma_{\infty}$	
											$B_{\text{ат}}$ , кбар
K	Расчет [3] с $E_k$ из [21] Наст. раб., $C=0$ Экспер.	70.1 ± 79.2	37.2	38.2	28.6	3.79	2.48	1.57	94.0	0.92	1.074
	Наст. раб., $C=0$	60.1 ± 69.2	37.0	3.79	28.6	3.91	2.43	1.64	90.8	0.29	1.109
	Экспер.	60.0 ± 69.7	36.9	3.71	28.6	3.84	2.48	1.65	90.4	0.94	1.128
Rb	Расчет [3] с $E_k$ из [21] Наст. раб., $C=0$ Экспер.	69 ± 0.2	37 ± 1	3.77 ± 0.07	28.6 ± 0.7	3.97	2.7	2.6	90.6 ± 0.2	0.90 ± 0.02	1.15 ± 0.02
	Наст. раб., $C=0$	61.9 ± 73.7	29.7	3.09	22.1	3.76	2.49	1.51	56.5	0.91	1.062
	Экспер.	52.5 ± 64.3	29.5	2.89	22.1	3.98	2.41	1.73	55.8	0.94	1.183
Cs	Расчет [3] с $E_k$ из [21] Наст. раб., $C=0$ Экспер.	53.3 ± 65.1	29.4	2.80	22.1	3.89	2.47	1.74	55.3	0.97	1.218
	Наст. раб., $C=0$	64 ± 1.6	30.6 ± 2	2.74 ± 0.08	22.1 ± 0.5	3.96	2.67	2.35	56.5 ± 0.2	—	1.13 ± 0.1
	Экспер.	59.1 ± 73.5	22.3	2.350	16.0	3.71	2.46	1.44	40.6	0.88	1.048
Cs	Расчет [3] с $E_k$ из [21] Наст. раб., $C=0$ Экспер.	49.3 ± 63.6	22.1	2.30	16.0	3.94	2.35	1.59	40.5	0.87	1.117
	Наст. раб., $C=0$	50.3 ± 64.7	22.0	2.19	16.0	3.81	2.44	1.62	40.0	0.92	1.163
	Экспер.	61.0 ± 0.9	23.1 ± 0.9	2.2 ± 0.3	16 ± 0.6	3.5	—	—	40.5 ± 0.3	—	1.04 ± 0.10

Таблица 3

Частоты фононов (в единицах  $\omega_p^i = (4\pi/M_i \Omega_0)^{1/2}$ ) и микроскопические параметры Грюнрайзера K, Rb, Cs

К	Расчет [3] с $E_k$ из [21] Наст. раб., $C=0$ Экспер.	$E_{\text{св.}}$ , мКэ	$N_1^i$			$N_3^i$			$N_4^i$			$\xi(1/2, 1/2, 0)$			$\xi(1/2, 1/2, 1/2)$			$\xi(1, 0, 0)$		
			$N_1^i$			$N_3^i$			$N_4^i$			$\xi(1/2, 1/2, 0)$			$\xi(1/2, 1/2, 1/2)$			$\xi(1, 0, 0)$		
			$\omega$	$\gamma$	$\gamma$	$\omega$	$\gamma$	$\gamma$	$\omega$	$\gamma$	$\gamma$	$\omega$	$\gamma$	$\gamma$	$\omega$	$\gamma$	$\gamma$	$\omega$	$\gamma$	$\gamma$
K	Расчет [3] с $E_k$ из [21] Наст. раб., $C=0$ Экспер.	0.635	1.41	0.635	0.384	0.635	0.441	1.46	0.480	1.32	0.573	0.988								
	Наст. раб., $C=0$	0.638	1.43	0.680	0.386	0.680	0.441	1.43	0.482	1.34	0.576	1.01								
	Экспер.	0.630	1.46	0.696	0.384	0.696	0.442	1.26	0.476	1.36	0.570	1.03								
Rb	Расчет [3] с $E_k$ из [21] Наст. раб., $C=0$ Экспер.	0.605 ± 0.10	1.41	0.606	0.357 ± 0.05	0.606	0.434 ± 0.05	1.47	0.449 ± 0.05	1.32	0.557 ± 0.05	1.971								
	Наст. раб., $C=0$	0.635	1.50	0.764	0.388	0.764	0.440	1.40	0.479	1.41	0.574	1.09								
	Экспер.	0.622	1.52	0.789	0.384	0.789	0.446	1.46	0.472	1.45	0.570	1.12								
Cs	Расчет [3] с $E_k$ из [21] Наст. раб., $C=0$ Экспер.	0.635	1.41	0.575	0.383	0.575	0.447	1.46	0.481	1.32	0.568 ± 0.06	0.954								
	Наст. раб., $C=0$	0.645	1.45	0.671	0.390	0.671	0.451	1.28	0.489	1.36	0.582	1.03								
	Экспер.	0.625	1.50	0.711	0.380	0.711	0.448	1.36	0.472	1.40	0.566	1.04								



денных точках, за исключением точки  $N'_4$ , где изменение 3 %. В  $\gamma_{\nu k}$  эффекты значительно сильнее. Здесь изменения достигают 5 % в К, 25 % в Rb и 16 % в Cs, причем учет  $V_{BM}$  и  $V_{VB}$  приводит к увеличению  $\gamma_{\nu k}$ . Из рис. 6 видно, что рассчитанные с учетом  $V_{BM}$  и  $V_{VB}$  значения  $\Delta\Omega(T)/\Omega_0$  (для примера приведены результаты для Rb) при высоких температурах идут заметно ближе к экспериментальным, чем полученные в [4]. Это, по-видимому, отражает улучшение описания  $\gamma_{\nu k}$ .

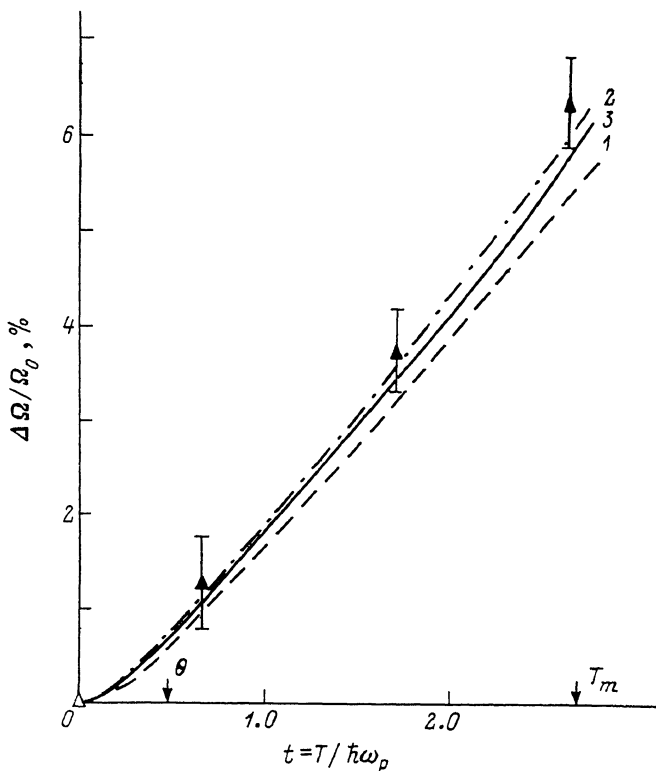


Рис. 6. Тепловое расширение Rb.

Теория: 1 — модель [3] с  $E_k$  из [21]; 2 — модель [3] с  $E_k$  из [21] и с учетом  $E_{BM}$ ; 3 — модель [3] с  $E_k$  из [21] и с учетом  $E_{BM}$  и  $E_{VB}$ . Эксперимент — иш [4].

Заметим, что все результаты расчетов достаточно слабо (с учетом переподгонки параметров псевдопотенциала) зависят от  $C$  в (19) и заметно меняются при вариации  $\rho$  в (3). Ухудшение описания свойств Cs связано, по-видимому, с тем, что для него не было проведено микроскопического расчета  $V_{BM}(R)$ , а  $A$  и  $\rho$  определены в [11] с помощью не вполне ясной процедуры экстраполяции.

Из проведенного анализа следует, что одновременный учет  $E_{BM}$  и  $E_{VB}$  мало изменяет результаты расчетов свойств щелочных металлов, за исключением параметров Грюнайзена, которые особо чувствительны к резкой объемной зависимости этих взаимодействий. Последняя важна также при расчете фазовых переходов и уравнения состояния при больших давлениях. Соответствующие результаты будут приведены в другой работе.

В заключение отметим, что приведенные выше аргументы против возможности введения псевдопотенциала в металлах с «мягкими» остовами (например, благородных [19]) могут быть обойдены, если исключить из остова «опасные» электроны (например,  $3d$ -электроны для меди). Строго говоря, к остовным состояниям можно отнести только те, для которых выполнено условие  $\eta \ll 1$ .

Авторы благодарят В. Г. Вакса за ценные обсуждения.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ИОННЫХ ОСТОВОВ

Здесь будет выведена формула для эффективного межэлектронного взаимодействия с учетом поляризуемости ионов. Последовательность диаграмм (с нулевой передачей импульса в каждой вершине; рис. 7, а) легко суммируется

$$\bar{\epsilon}_c(q, i\omega) = \frac{v_c(q)}{\epsilon_c(q, i\omega)} - \frac{q^2 \alpha(i\omega)}{\Omega_0} \left[ \frac{v_c(q)}{\epsilon_c(q, i\omega)} \right]^2 + \dots = \frac{v_c(q)}{\epsilon_c(q, i\omega) + \frac{4\pi\alpha(i\omega)}{\Omega_0}}. \quad (\text{П. 1})$$

Между двумя штриховыми линиями с импульсом  $q$  можно вставить любое число линий с ненулевой передачей импульса в каждой дипольной вершине. Простейшая диаграмма такого типа изображена на рис. 7, б. Вклад таких диаграмм соответствует учету эффектов локального поля.

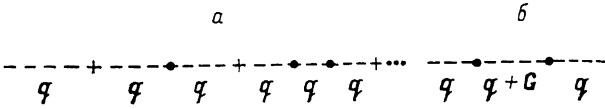


Рис. 7.

Пренебрежем для простоты влиянием экранирования электронами проводимости на эти эффекты. Тогда выражение, отвечающее диаграмме рис. 7, б, имеет вид

$$\left( \frac{4\pi\alpha(i\omega)}{\Omega_0} \right)^2 \frac{q^2 q^\beta}{q^2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{(\mathbf{q} + \mathbf{G})^\alpha (\mathbf{q} + \mathbf{G})^\beta}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2}. \quad (\text{П. 2})$$

Представляя сумму по  $G$  в виде

$$S_{\alpha\beta} \equiv \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{(\mathbf{q} + \mathbf{G})^\alpha (\mathbf{q} + \mathbf{G})^\beta}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} = - \frac{\partial^2}{\partial \rho_\alpha \partial \rho_\beta} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G})\rho}}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|^2} \Big|_{\rho=0}, \quad (\text{П. 3})$$

получим

$$S_{\alpha\beta} = - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial^2}{\partial \rho_\alpha \partial \rho_\beta} \left[ \int_{\Omega_0} \sum_{\mathbf{R}} \frac{e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}}}{|\rho + \mathbf{R}|} - \int \frac{d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}}{|\mathbf{r} + \rho|} \right]_{\rho=0}. \quad (\text{П. 4})$$

Тогда (П. 2) для кубических решеток ( $S_{\alpha\beta} = -\delta_{\alpha\beta}/3$ ) примет вид

$$- \frac{4\pi}{\Omega_0} \alpha(i\omega) \frac{4\pi}{3\Omega_0} \alpha_2^+(i\omega). \quad (\text{П. 5})$$

Аналогично получаем, что суммирование всех диаграмм с ненулевой передачей импульса в дипольной вершине между двумя линиями  $v_c(q)$  эквивалентно замене  $\alpha(\omega)$  в (П. 1) на  $\bar{\alpha}(\omega)$

$$\bar{\alpha}(i\omega) = \alpha(i\omega) \left[ 1 + \frac{4\pi\alpha(i\omega)}{3\Omega_0} + \left( \frac{4\pi\alpha(i\omega)}{3\Omega_0} \right)^2 + \dots \right] = \frac{\alpha(i\omega)}{1 - 4\pi\alpha(i\omega)/3\Omega_0}, \quad (\text{П. 6})$$

что соответствует введению обычной поправки на локальное поле. Можно показать, что учет эффектов электронного экранирования в локальном поле приводит к результату

$$\bar{\alpha}(i\omega) = \frac{\alpha(i\omega)}{1 - \frac{4\pi}{3\Omega_0} \alpha(i\omega) \left[ 1 + \sum_{\mathbf{G} \neq 0} [1 - \epsilon_e^{-1}(G, i\omega)] \right]},$$

$$\epsilon_e(q, \omega) = 1 + \frac{4\pi}{q^2} \Pi(q, \omega), \quad (\text{П. 7})$$

полученному другим способом в [24].

ОРТОГОНАЛИЗАЦИОННАЯ ДЫРКА

Учтем следующие члены разложения по  $\varepsilon/\omega$  в диаграмме рис. 4, а. Тогда к блоку рис. 4, в появляется добавка, соответствующая рис. 8 (обозначим этот блок через  $W(q)$ ), умноженная на  $i\varepsilon$ . Соответствующая поправка к выражению рис. 4, а равна

$$\begin{aligned} \frac{Z}{2} \frac{v_c(q)}{\varepsilon_0(q, 0)} W(q) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} G_0(\mathbf{p} + \mathbf{q}, i\varepsilon) G_0(\mathbf{p}, i\varepsilon) (i\varepsilon) \simeq \\ \simeq \frac{Z^2}{2\Omega_0} \frac{v_c(q)}{\varepsilon_0(q, 0)} \Big|_{q \rightarrow 0} W(0), \end{aligned} \quad (\text{П. 8})$$

где последнее равенство справедливо при  $q \rightarrow 0$  и учтено условие электро-нейтральности. Аналогичные поправки в графиках рис. 5, б вместе с гра-фиком рис. 2, а приводят к замене  $Z \rightarrow Z(1 + W(0)/2)$  в потенциале кулоновского взаимодей-ствия ионов при малых  $q$  (больших  $R$ ). Величина  $\delta = W(0)/2$  соответствует «ортогонализационной дырке» [15] и связана с производной от псевдо-потенциала (точнее, собственно-энергетической ча-сти) по энергии.

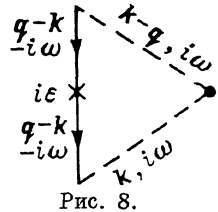


Рис. 8.

П Р И Л О Ж Е Н И Е 3

МЕТОД РАСЧЕТА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКИХ СУММ

Предлагается метод, аналогичный методу Эвальда [25], вычисления мед-ленно сходящихся сумм вида  $S_{\text{ВВ}} = \sum_{R \neq 0} R^{-6}$ . Пусть требуется вычислить сумму медленно сходящегося ряда  $S = \sum_{R \neq 0} \Phi(R)$ . Представим  $\Phi(R)$  в виде  $\Phi(R) = \Phi_1(R) + \Phi_2(R)$  ( $|\Phi_2(0)| < \infty$ ), где  $S_1 \equiv \sum_{R \neq 0} \Phi_1(R)$  быстро схи-дится, а  $\Phi_2(R)$  имеет Фурье-образ  $\varphi_2(q)$ , быстро убывающий при  $|q| \rightarrow \infty$ . Тогда  $S = \sum_{R \neq 0} \Phi_1(R) + \sum_{\mathbf{G}} \varphi_2(\mathbf{G}) - \Phi_2(0)$ , где обе входящие суммы, по предположению, быстро сходятся. В нашем случае  $\Phi(R) = R^{-6}$  и удобно  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  выбрать в виде

$$\begin{aligned} \Phi_1(R) &= R^{-6} \exp(-aR^2) (1 + aR^2 + a^2R^4/2), \\ \Phi_2(R) &= R^{-6} [1 - \exp(-aR^2) (1 + aR^2 + a^2R^4/2)] \equiv \int_0^a dx \frac{x^2}{2} e^{-xR^2}. \end{aligned} \quad (\text{П. 9})$$

При этом

$$\varphi_2(q) = \frac{\pi^{3/2}}{2\Omega_0} \int_0^a dx \sqrt{x} \exp\left(-\frac{q^2}{4x}\right) = \frac{\pi^{3/2} q^3}{16\Omega_0} \int_{q^2/4a}^{\infty} \frac{dx e^{-x}}{x^{3/2}}. \quad (\text{П. 10})$$

Тогда можно получить следующее выражение для  $S$ :

$$\begin{aligned} S &= \sum_{R \neq 0} R^{-6} e^{-aR^2} (1 + aR^2 + a^2R^4/2) + \frac{\pi^{3/2} a^{3/2}}{2\Omega_0} \sum_{\mathbf{G}} f\left(\frac{G}{2\sqrt{a}}\right) - \frac{a^3}{6}, \\ f(x) &= \frac{2}{3} e^{-x^2} - \frac{4}{3} x^2 e^{-x^2} + \frac{8}{3} x^3 \int_x^{\infty} dt e^{-t^2}. \end{aligned} \quad (\text{П. 11})$$

- [1] *Cohen M. L.* Phys. Scr., 1982, vol. 1, p. 5—10.
- [2] *Ho K. M., Fu C. L., Harmon B. N.* et al. Phys. Rev. Lett., 1982, vol. 49, N 9, p. 673—676.
- [3] *Вахс В. Г., Трефилов А. В.* ФТТ, 1977, т. 19, № 1, с. 244—258.
- [4] *Vaks V. G., Zarochentsev E. V., Kravchuk S. P.* et al. Phys. St. Sol. (b), 1978, vol. 85, N 2, p. 749—759.
- [5] *Братковский А. М., Вахс В. Г., Трефилов А. В.* ЖЭТФ, 1984, т. 86, № 6, с. 2132—2141.
- [6] *Rehr J. J., Zaremba E., Kohn W.* Phys. Rev. B, 1975, vol. 12, N 6, p. 2062—2066.
- [7] *Mahanty J., Taylor R.* Phys. Rev. B, 1978, vol. 17, N 2, p. 556—559.
- [8] *Richardson D. D., Mahanty J. J.* Phys. C, 1977, vol. 10, N 20, p. 3971—3976.
- [9] *Mon K. K., Ashcroft N. W., Chester G. V.* Phys. Rev. B, 1979, vol. 19, N 10, p. 5103—5122.
- [10] *Upadhaya J. C., Wang S.* Phys. Lett., 1979, vol. 73A, N 3, p. 238—240.
- [11] *Upadhaya J. C., Wang S., Moore R. A.* Can. J. Phys., 1980, vol. 58, N 3, p. 905—911.
- [12] *Cheung J., Ashcroft N. W.* Phys. Rev. B, 1981, vol. 24, N 4, p. 1636—1642.
- [13] *Слэтер Дж.* Электронная структура молекул. М.: Мир, 1965.
- [14] *Benedek R.* Phys. Rev. B, 1977, vol. 15, N 6, p. 2902—2913.
- [15] *Хейне В., Коэн М., Уэйр Д.* Теория псевдопотенциала. М.: Мир, 1973.
- [16] *Брозман Е. Г., Каган Ю. М.* УФН, 1974, т. 112, № 3, с. 369—426.
- [17] *Nieminen R., Puska M. J.* Phys. Scr., 1982, vol. 25, N 6, p. 952—956.
- [18] *Кацнельсон М. И., Трефилов А. В.* Письма в ЖЭТФ, 1984, т. 40, № 7, с. 303—306.
- [19] *Кацнельсон М. И., Солдатов А. А., Трефилов А. В.* ФММ, 1985, т. 59, № 5, с. 883—888.
- [20] *Geldart D. J. W., Taylor R.* Can. J. Phys., 1970, vol. 48, N 1, p. 167—181.
- [21] *Perdew J. P., Zunger A.* Phys. Rev. B, 1981, vol. 23, N 10, p. 5048—5079.
- [22] *Moore C.* Atomik Energy Levels. US Nat. Bur. Stand., 1949—1958.
- [23] *Банд И. М., Тржасковская М. Б.* Препринт ЛИЯФ 90-92. Л., 1974.
- [24] *Sturm K.* Sol. St. Commun., 1983, vol. 48, N 1, p. 29—32.
- [25] *Займан Дж.* Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974.

Институт физики металлов  
УрО АН СССР  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
30 мая 1988 г.