

УДК 537.311.31

PACS number(s): 72.14.E, 72.15.C

## ТЕОРІЯ ЗБУРЕНЬ І ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ЕЛЕКТРООПОРУ ПРОСТИХ НЕВПОРЯДКОВАНИХ МЕТАЛІВ

**В. Швець, Є. Малиновський, М. Попряга,  
С. Дацько, С. Савенко**

*Одеська державна академія холоду,  
вул. Дворянська, 1/3, 65026 Одеса, Україна  
e-mail: valtar@paco.net*

Для знаходження коефіцієнта електроопору використана теорія лінійної реакції Кубо і метод двочасових загаяних функцій Гріна. Електронна підсистема розглянута у моделі майже вільних електронів. У цьому разі електрон-електронну взаємодію враховували у рамках дифракційної моделі металу. Гамільтоніан електронної підсистеми містив лише один малий параметр – псевдопотенціал електрон-іонної взаємодії. Для оберненого часу релаксації  $\tau^{-1}$ , що характеризує електропровідність, побудований ряд теорії збурень за степенями зазначеного параметра. Отримані детальні вирази для членів другого і третього порядків. Аналогічний ряд теорії збурень вперше отриманий і для температурного коефіцієнта електроопору. З числових розрахунків випливає, що член другого порядку досить добре якісно описує поведінку температурного коефіцієнта електроопору. У цьому випадку практично завжди він дає занижене його значення. За результатами числових розрахунків член третього порядку як для електроопору, так і для температурного коефіцієнта електроопору є додатним і його врахування суттєво поліпшує теоретичний опис експериментальних даних. Числові розрахунки вперше виконані для більшості простих неупорядкованих металів.

*Ключові слова:* електроопір, прості неупорядковані метали, псевдопотенціал.

Сьогодні теорія псевдопотенціалів є потужним інструментом дослідження різних властивостей простих металів [1]. Різноманітні характеристики цих металів стало можливим описати у вигляді рядів теорії збурень за псевдопотенціалом електрон-іонної взаємодії. Такі дослідження почались практично одночасно для рівноважних і кінетичних властивостей металів.

Щодо рівноважних властивостей праця [2] була першою, присвяченою знаходженню повної енергії простих металів з урахуванням члена третього порядку за псевдопотенціалом. Надалі інтенсивні дослідження рівноважних

властивостей простих металів у рамках такого підходу успішно продовжились, знайшовши своє відображення у низці монографій [3–7].

Стосовно електронних явищ перенесених ситуацій виявилася складнішою. Оскільки розвинення обернених часів релаксації, що описують різні кінетичні процеси, починаються з членів другого порядку (розвинення повної енергії – з члена нульового порядку), то члени старших порядків теорії збурень відіграють важливішу роль саме в розрахунках кінетичних коефіцієнтів. Комплексне вирішення цієї проблеми потребує розв'язання низки вужчих задач.

Найважливішою з них є отримання виразів для членів старших порядків за псевдопотенціалом у розвиненнях відповідних величин. Численні спроби просування у цьому напрямку робили досить довго [8–16], однак вони не привели до появи загально визнаного виразу навіть для члена третього порядку. Результати різних авторів не збігаються. Ще більші розбіжності виникали під час числових розрахунків коефіцієнта електропровідності. Спроби ж розрахунків у рамках теорії збурень інших кінетичних характеристик неупорядкованих металів навіть не робили.

Наша праця є однією з перших таких спроб. Її мета – числові розрахунки температурного коефіцієнта електроопору рідких металів з урахування члена третього порядку теорії збурень за псевдопотенціалом.

За основу розгляду для члена третього порядку для електроопору взята формула, отримана методом асимптотичного розвинення [17–23].

**Коефіцієнт електроопору.** Для простих неупорядкованих металів з порівняно високою провідністю опір  $R$  визначають відомою формулою Друде

$$R = \frac{m}{ne^2} \tau^{-1}. \quad (1)$$

Тут  $n$  – густина електронів провідності;  $m$ ,  $e$  – маса і заряд електрона;  $\tau$  – час релаксації для електропровідності. В рамках методу асимптотичного розвинення [17–23] обернений час релаксації можна записати у вигляді ряду

$$\tau^{-1} = \sum_{n=2}^{\infty} \tau_n^{-1}. \quad (2)$$

Загальний член цього розвинення має вигляд

$$\tau_n^{-1} = \frac{N}{V^n} \sum_{q_1, \dots, q_n} W(q_1) \dots W(q_n) S(q_1, \dots, q_n) \Gamma(q_1, \dots, q_n), \quad (3)$$

де  $S(q_1, \dots, q_n)$  –  $n$ -частинковий структурний фактор іонної підсистеми;

$W(q)$  – формфактор локального модельного екранованого псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії;  $\Gamma(q_1, \dots, q_n)$  – електронний багатополіусник для електропровідності. Можна довести, що ряди теорії збурень для різних характеристик простих металів мають подібний вигляд, відрізняючись лише внутрішньою структурою коефіцієнтів цих рядів (електронних багатополіусників).

**Внесок третього порядку в електроопір.** Наведений нами результат щодо оберненого часу релаксації для електропровідності відповідає дифракційній моделі металу.

Внесок другого порядку в обернений час релаксації вперше отриманий у класичній праці Займана також у рамках дифракційної моделі металу [24] і добре вивчений. Тому відразу перейдемо до розгляду члена третього порядку

$$\tau_3^{-1} = \frac{N}{V^3} \sum_{q_1, \dots, q_3} W(q_1)W(q_2)W(q_3)S(q_1, q_2, q_3)\Gamma(q_1, q_2, q_3). \quad (4)$$

Для невзаємодійного електронного газу електронний триполіусник у разі електропровідності має вигляд

$$\begin{aligned} \Gamma_0(k_1 - k_2, k_2 - k_3, k_3 - k_1) &= \frac{\hbar\pi}{3zmk_B T N} \times \\ &\times \left[ (k_1 - k_2)^2 + (k_2 - k_3)^2 + (k_3 - k_1)^2 \right] \times \\ &\times n(k_1)[1 - n(k_1)] \frac{\delta(\varepsilon_{k_2} - \varepsilon_{k_1})}{\varepsilon_{k_2} - \varepsilon_{k_3}}, \end{aligned} \quad (5)$$

де  $T$  – абсолютна температура;  $\varepsilon_k$  – енергія вільного електрона;  $z$  – валентність металу

$$\begin{aligned} \tau_3^{-1} &= \frac{\hbar\pi}{3zmk_B T V^3} \sum_{k_1, k_2, k_3} \left[ (k_1 - k_2)^2 + (k_2 - k_3)^2 + (k_3 - k_1)^2 \right] \times \\ &\times W(k_1 - k_2)W(k_2 - k_3)W(k_3 - k_1) \times \\ &\times S(k_1 - k_2, k_2 - k_3, k_3 - k_1) n(k_1)[1 - n(k_1)] \frac{\delta(\varepsilon_{k_2} - \varepsilon_{k_1})}{\varepsilon_{k_2} - \varepsilon_{k_3}}. \end{aligned} \quad (6)$$

Якщо продовжити використання аналогії між рівноважними і кінетичними властивостями простих металів, то отриманий нами член третього порядку можна зіставити з результатом Лойда і Шола [2], оскільки також отриманий у рамках дифракційної моделі металу.

**Чисельні розрахунки.** Чисельні розрахунки поправки третього порядку виконані з використанням модельного псевдопотенціалу Краско–Гурського [25] з двома підгінними параметрами  $r$  і  $a$ , де  $r$  має сенс ефективного розміру іона,  $a$  – глибини створюваної ним для електрона потенційної ями.

Для ефективної діелектричної проникності взаємодійного електронного газу використане наближення випадкових фаз

$$\varepsilon(q) = 1 + [v(q) + u(q)]n \pi_0(q), \quad (7)$$

де  $v(q)$  – фур'є-образ кулонівського потенціалу електрон-електронної взаємодії,  $\pi_0(q)$  – поляризаційний оператор невзаємодійного електронного газу. Обмінна взаємодія і кореляції електронів враховували у наближенні локального поля за допомогою потенціалу

$$u(q) = \frac{2}{q^2 \cdot \lambda k_F^2}, \quad (8)$$

де брали  $\lambda = 2$  для всіх металів.

Як двочастинковий статичний структурний фактор іонної підсистеми використовували точний розв'язок рівняння Перкуса-Євіка для моделі твердих сфер [26]. Температурний коефіцієнт електроопору, за означенням,

$$\alpha_{theor}(T) = \frac{dR(T)}{dT}. \quad (9)$$

Температурна залежність електроопору відповідно до використаної моделі для двочастинкового структурного фактора іонної підсистеми визначена температурною залежністю параметра густини пакування [27]

$$\eta(T) = A \exp(-BT). \quad (10)$$

Діаметр твердих сфер  $\sigma$  вважали незалежним від температури.

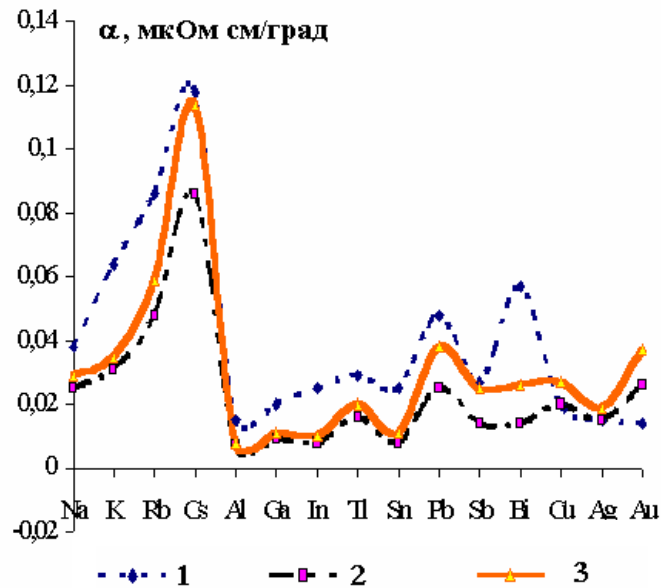
Усі дані, використані для розрахунків електроопору 15 простих рідких металів, а саме: значення валентності, хвильового вектора Фермі, сталих  $A, B$ , що визначають температурну залежність параметра густини пакування [27], експериментальні значення електроопору і температурного коефіцієнта електроопору [28, 29], взяті при температурах плавлення металів і наведені у таблиці.

Для параметра псевдопотенціалу Краско-Гурського  $r$  у наших розрахунках щодо всіх металів використане значення  $r = \sigma/2$ . Фактично ми прирівняли радіус твердої сфери й ефективний радіус іона, зменшивши кількість підгінних параметрів.

Дані для розрахунку електроопору 15 простих рідких металів

Метал	$k_F$ , а.е.	$A$	$B \times 10^4$	$\alpha_{exp}$ , мкОм см/град	$R_{exp}$ , мкОм/см
Na	0.4742	0.569	5.50	0.038	9.61
K	0.3820	0.522	5.65	0.064	13.45
Rb	0.3564	0.506	5.10	0.086	22.89
Cs	0.3320	0.507	5.35	0.118	39.47
Al	0.8863	0.613	3.44	0.0145	24.2
Ga	0.8861	0.479	3.93	0.0195	25.8
In	0.7860	0.509	3.00	0.0255	33.1
Tl	0.7807	0.563	3.74	0.0292	73.1
Sn	0.8537	0.488	2.57	0.0249	48
Pb	0.8171	0.624	5.19	0.0479	95
Sb	0.8898	0.512	2.74	0.0270	113.5
Bi	0.8090	0.461	2.60	0.0570	128
Cu	0.6937	0.605	1.99	0.0102	21.1
Ag	0.6116	0.577	2.03	0.009	17.2
Au	0.6145	0.582	1.80	0.014	31.3

Як засвідчили числові розрахунки поправки третього порядку, їхні результати практично нечутливі до вибору значень параметра  $r$ . Для знаходження другого параметра  $a$  використовували формулу Займана.



Температурний коефіцієнт електроопору: 1 – експериментальні значення  $\alpha_{\text{exp}}$  ;  
 2 – значення, обчислені за формулою Займана  $\alpha_{\text{Ziman}}$  ;  
 3 – значення, обчислені з урахуванням члена третього порядку  $\alpha_{\text{teor}}$  .

Як видно з рисунка, члени другого  $\alpha_{\text{ziman}}$  і третього порядків за псевдопотенціалом у розвиненні температурного коефіцієнта електроопору виявились додатними для всіх розглянутих металів. Член третього порядку становив від декількох до декількох десятків відсотків від члена другого порядку. Для переважної більшості розглянутих металів урахування члена другого порядку поліщило узгодженість між теоретичними  $\alpha_{\text{teor}}$  й експериментальними  $\alpha_{\text{exp}}$  значеннями температурного коефіцієнта електроопору. Виняток становили тільки благородні метали. Це може означати, що формула Займана для цих металів не є цілком обґрунтованою через наявність поблизу рівня Фермі цілком заповнених  $d$ -станів. Відносні величини членів третього порядку щодо членів другого порядку у розвиненнях електроопору і температурного коефіцієнта електроопору виявились приблизно однаковими.

Вибір металів, для яких виконували числові розрахунки, зумовлений лише одночасною наявністю для них надійних експериментальних значень температурного коефіцієнта електроопору і сталей  $A, B$ .

**Розрахункова формула для внеску третього порядку.** Безпосередні числові розрахунки внеску третього порядку потребують обчислення дев'ятикратного інтегралу. Доведемо, що кратність інтегрування можна суттєво знизити. Для цього використаємо таке розвинення у потрійний ряд за поліномами Лежандра:

$$\begin{aligned} & \left[ (k_1 - k_2)^2 + (k_2 - k_3)^2 + (k_3 - k_1)^2 \right] \times \\ & \times W(k_1 - k_2) W(k_2 - k_3) W(k_3 - k_1) \times \\ & \times S(k_1 - k_2, k_2 - k_3, k_3 - k_1) = \sum_{n, m, l} F_{nml}(k_1, k_2, k_3) \times \\ & \times P_n(\cos \theta_{12}) P_m(\cos \theta_{23}) P_l(\cos \theta_{31}). \end{aligned} \quad (Д.1)$$

Тут уведені такі позначення:

$$P_n[\cos(k_i \wedge k_j)] = P_n(\cos \theta_{ij}); \quad (Д.2)$$

$$F_{nml}(k_1, k_2, k_3) = \frac{2n+1}{2} \frac{2m+1}{2} \frac{2l+1}{2} \times$$

$$\begin{aligned} & \times \int_0^\pi d\theta_{12} \sin \theta_{12} P_n(\cos \theta_{12}) \times \\ & \times \int_0^\pi d\theta_{23} \sin \theta_{23} P_m(\cos \theta_{23}) \times \\ & \times \int_0^\pi d\theta_{31} \sin \theta_{31} P_l(\cos \theta_{31}) \times \\ & \times \left[ (k_1 - k_2)^2 + (k_2 - k_3)^2 + (k_3 - k_1)^2 \right] \times \\ & \times W(k_1 - k_2) W(k_2 - k_3) W(k_3 - k_1) \times \\ & \times S(k_1 - k_2, k_2 - k_3, k_3 - k_1). \end{aligned} \quad (Д.3)$$

Після інтегрування цього розвинення вираз для внеску третього порядку набуває вигляду

$$\tau_3^{-1} = \frac{m^2}{24 \pi^5 z \hbar^5 k_F^2} \sum_n (2n+1) \int_0^\infty dk \frac{1}{k_F^2 - k^2} F_{nmm}(k) \quad (Д.4)$$

і містить одне інтегрування й одне підсумовування. У разі використання розчеплення тричастинкового структурного фактора типу

$$\begin{aligned} S(k_1 - k_2, k_2 - k_3, k_3 - k_1) &= \\ &= S(k_1 - k_2)S(k_2 - k_3)S(k_3 - k_1) \end{aligned} \quad (\text{Д.5})$$

функція  $F_{nnn}(k)$  буде такою комбінацією однократних інтегралів:

$$F_{nnn}(k) = A_n D_n(k)^2 + 2 B_n C_n(k) D_n(k); \quad (\text{Д.6})$$

$$A_n = \int_0^{2k_F} W(q) S(q) P_n \left( \frac{2k_F^2 - q^2}{2k_F^2} \right) q^3 dq; \quad (\text{Д.7})$$

$$B_n = \int_0^{2k_F} W(q) S(q) P_n \left( \frac{2k_F^2 - q^2}{2k_F^2} \right) q dq; \quad (\text{Д.8})$$

$$C_n(k) = \int_{|k - k_F|}^{k + k_F} W(q) S(q) P_n \left( \frac{k^2 + k_F^2 - q^2}{2k k_F} \right) q^3 dq; \quad (\text{Д.9})$$

$$D_n(k) = \int_{|k - k_F|}^{k + k_F} W(q) S(q) P_n \left( \frac{k^2 + k_F^2 - q^2}{2k k_F} \right) q dq, \quad (\text{Д.10})$$

де  $P_n(x)$  – поліном Лежандра  $n$ -го степеня.

1. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. М.: Мир, 1968. 366 с.
2. Lloyd P., Shall C.A. A Structural Expansion of the Cohesive Energy of Simple Metals in an Effective Hamiltonian Approximation // J. Phys. C. 1968. Vol.1. N 6. P. 1620.
3. Юхновский И.Р., Гурский З.А. Квантово-статистическая теория неупорядоченных систем. К.: Наук. думка, 1991. 288 с.
4. Немошкаленко В.В., Романова А.В., Ильинский А.Г. и др. Аморфные металлические сплавы. К.: Наук. думка, 1987. 248 с.
5. Коваленко Н.П., Красный Ю.П., Тригер С.А. Статистическая теория жидких металлов. М.: Наука, 1990. 205 с.
6. Крефт В.Т., Кремн Д., Эбелинг В., Репке Г. Квантовая статистика систем заряженных частиц. М.: Мир, 1988. 406 с.
7. Баряхтар В.Г., Зароченцев Е.В., Троицкая Е.П. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов. К.: Наук. думка, 1990. 376 с.

8. *Springer B.* Resistivity and Hall Effect in Liquid Metals // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 136. N 1. P. 115.
9. *Springer B.* Electronic Properties in Amorphous Materials // *Phys. Rev.* 1967. Vol. 154. N 3. P. 614.
10. *Neal T.* Breakdown of the Concentration Expansion for the Zero-Temperature Impurity Resistivity // *Phys. Rev.* 1968. Vol. 169. N 3. P. 508.
11. *Neal T.* Diagram Techniques for Determination the Conductivity of a Liquid Metals // *Phys. Fluid.* 1970. Vol. 13. N 2. P. 249.
12. *Ashcroft N.W., Schaich W.* Electronic Properties of Liquid Metals. *Phys. Rev. B.* 1970. Vol. 1. N 4. P. 1370.
13. *Ashcroft N.W., Schaich W.* Errata // *Phys. Rev. B.* 1971. Vol. 3. N 4. P. 1511.
14. *Bringer A., Wagner D.* Conductivity of Liquid Metals // *Z. Phys.* 1971. Vol. 241. P. 295.
15. *Popielawski J.* On the Single-Site Theory of Electrical Conductivity in Some Disordered Systems // *Physica.* 1974. Vol. 78. P. 97.
16. *Gorecki J., Popielawski J.* On the Applicability of the Nearly Free Electron Model to Resistivity Calculations for Liquid Metals // *J. Phys. F.* 1983. Vol. 13. P. 2107.
17. *Швец В.Т.* Динамические структурные факторы и электронные явления переноса в простых металлах. – ТМФ, 1991. Т. 86. № 1. 111 с.
18. *Швец В.Т.* Температурная зависимость электросопротивления неупорядоченных парамагнитных металлов // *Изв. АН СССР. Металлы.* 1991. № 2. 123 с.
19. *Швец В.Т.* Магнитный вклад в высокотемпературное электросопротивление переходных металлов в модели коллективизированных электронов // *Физика твердого тела.* 1991. Т. 33. № 1. 261 с.
20. *Shvets V.T., Fedtchuk A.P.* Electron - Phonon Interaction and Electronic transport Phenomena in Amorphous Transition Metals // *Physica Scripta.* 1995. Vol. 52. P. 722.
21. *Shvets V.T.* Many-Particle Theory of Electron Transport Processes in Transition Liquid and Amorphous Metals // *Materials Science and Engineering.* 1994. Vol. B26. P. 141.
22. *Швец В.Т., Белов Э.В., Кушак А.С.* Теория возмущений для электросопротивления простых неупорядоченных металлов // *Металлофизика и новейшие технологии.* 1998. Т. 20. № 6. 3 с.
23. *Швец В.Т.* Метод функцій Гріна в теорії металів. Одеса: Латстар. 2002. 400 с.
24. *Ziman J.M.* A Theory of Electrical Properties of Liquid Metals. The Monovalent Metals // *Phil. Mag.* 1961. Vol. 6. N 68. P. 1013.
25. *Краско Г.Л., Гурский З.А.* Об одном модельном псевдопотенциале // *Письма в ЖЭТФ.* 1969. Т. 9. №10. 596 с.
26. *Юхновский И.Р., Головки М.Ф.* Статистическая теория классических равновесных систем. Киев: Наук. думка. 1987. 372 с.
27. *Sinha S., Srivastava R.L., Singh R.N.* Temperature Dependent Structure and Electrical Transport in Liquid Metals // *J. Phys.: Cond.Matter.* 1989. Vol. 1. N 9. P. 1695.
28. *Белащенко Д.К.* Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970. 400 с.
29. *Регель А.Р., Глазов В.М.* Физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1980. 296 с.



**PERTURBATION THEORY AND TEMPERATURE DEPENDENCY OF  
ELECTRORESISTANCE OF THE SIMPLE DISORDERED METALS****V. Shvets, E. Malinovsky, M. Poprjaga,  
S. Datsko, S. Savenko***The Odessa State Academy of Refrigeration  
1/3 Dvorianska, Str., UA-65026 Odessa, Ukraine  
e-mail: valtar@paco.net*

It is found numerically for the first time the temperature electroresistance coefficient of 15 simple liquid metals in view of the third order term by a pseudopotential of an electron – ion interaction. The perturbation theory series for electroresistance is constructed by the asymptotic expansion method. For all considered metals the second order term in temperature factor expansion in a series by a pseudopotential has appeared positive and, for majority metals, significant smaller of its experimental values. The third order term also has appeared positive and has made from several percents up to several tens percents from the second order term. Its account for majority of metals has improved considerably a goodness of fit between theoretical and experimental values of temperature factor.

*Key word:* electroresistance, simple liquid metals, pseudopotential.

Стаття надійшла до редколегії 23.05.2003

Прийнята до друку 10.03.2005