

Національний університет «Львівська політехніка»  
Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

МАРКОВИЧ Богдан Михайлович

УДК 536.75; 538.93; 538.94

## ДИСЕРТАЦІЯ

### КВАНТОВО-СТАТИСТИЧНИЙ ОПИС РІВНОВАЖНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТА ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ У ПРОСТОРОВО ОБМЕЖЕНИХ МЕТАЛЕВИХ СИСТЕМАХ

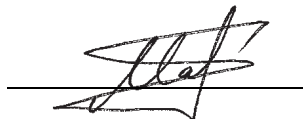
01.04.02 – теоретична фізика

(104 – фізика та астрономія)

10 – природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 Б. М. Маркович

Науковий консультант: КОСТРОБІЙ Петро Петрович, д.ф.-м.н., проф.

Львів – 2019

## АНОТАЦІЯ

Маркович Б. М. Квантово-статистичний опис рівноважних характеристик та дифузійних процесів у просторово обмежених металевих системах. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.02 «Теоретична фізика» (104 – Фізика та астрономія). – Національний університет «Львівська політехніка». – Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України, Львів, 2019.

Дисертація присвячена розробленню квантово-статистичної теорії рівноважних характеристик та дифузійних процесів у просторово обмежених металевих системах на основі базисного підходу та методів нерівноважного статистичного оператора Зубарєва і функціонального інтегрування.

Використовуючи модель напівобмеженого «желе» як базисну, отримано нові вирази для термодинамічного потенціалу та  $s$ -частинкової функції розподілу електронів напівобмеженого металу з урахуванням дискретності іонної підсистеми. Ці формули мають вигляд розвинень за степенями «різницевого потенціалу». Показано, що нелокальність псевдопотенціалу призводить до необхідності розглядати недіагональні елементи матриці густини електронів.

Отримано новий аналітичний вираз для термодинамічного потенціалу напівобмеженого металу в межах моделі «желе», на основі якої розраховано хімічний потенціал, внутрішню та поверхневу енергії, яка є додатною для всіх значень радіуса Вігнера–Зейтца. Показано, що у певних наближеннях термодинамічний потенціал та внутрішню енергію можна подати у вигляді функціоналу від унарної та бінарної функцій розподілу електронів. Досліджено вплив міжелектронної кулонівської взаємодії на хімічний потенціал та поверхневу енергію. Виявлено, що врахування кулонівської взаємодії призводить до зменшення хімічного потенціалу електронів та появи мінімуму поверхневої енергії. Оскільки система завжди прагне перейти у стан з мінімальною енергією, то мінімум поверхневої енергії розглянуто як самоузгоджену умову для знаходження висоти потенціального бар'єру, яким змодельовано поверхневий потен-

ціал. Розраховано унарну функцію розподілу електронів у моделі напівобмеженого «желе» та показано, що врахування кулонівської взаємодії призводить до збільшення періоду загасаючих осциляцій унарної функції навколо свого значення в глибині металу, яке дорівнює одиниці; збільшення висоти потенціального бар'єру призводить до більш швидкого загасання функції розподілу біля краю «желе». Показано, що врахування кулонівської взаємодії між електронами призводить до збільшення віддалі від поверхневого потенціалу до краю «желе» та її нелінійної поведінки як функції радіуса Вігнера–Зейтца, тоді як в невзаємодіючій системі ця залежність є лінійною.

Вперше з коректним врахуванням умови електронейтральності розраховано ефективний потенціал парної міжелектронної взаємодії, хімічний потенціал та роботу виходу для тонкої металевої плівки, яка розглядається у межах моделі «желе» та знаходиться у вакуумі або на діелектричному підкладі, та досліджено вплив на них товщини плівки. Розрахунок хімічного потенціалу електронів металевої плівки показав, що врахування кулонівської міжелектронної взаємодії призводить до підсилення осциляційного квантово-розмірного ефекту. Показано, що коректне врахування умови електронейтральності забезпечує правильну поведінку хімічного потенціалу та роботи виходу. Досліджено період чергування піків хімічного потенціалу як функцію радіуса Вігнера–Зейтца. У разі невзаємодіючої системи електронів цей період зростає лінійно зі зростанням радіуса Вігнера–Зейтца. Врахування ж кулонівської взаємодії призводить до зростання середньої віддалі між електронами і період, як функція радіуса Вігнера–Зейтца, зростає швидше, ніж лінійно. Виявлено, що врахування кулонівської взаємодії призводить до дуже доброго узгодження цього періода з експериментальними даними для періода коливальності провідності платинової плівки.

Розраховано ефективні потенціали міжелектронної, міжіонної та електроніонної взаємодій та досліджено вплив на них площини поділу «метал–вакуум» та поправки на локальне поле. Показано, що врахування кулонівської взаємодії в хімічному потенціалі призводить до поглиблення та зсуву потенціальних ефективних потенціалів міжелектронної та міжіонної взаємодій порів-

няно з розрахунками без її врахування. Досліджено поведінку ефективних потенціалів міжелектронної, міжіонної та електрон-іонної взаємодій від віддалі між частинками в площині поділу та нормальних до площини поділу координат частинок. У глибині металу ефективні потенціали цих взаємодій є центрально симетричними, немає впливу площини поділу, а з наближенням частинки до площини поділу ця симетрія поступово втрачається. Внаслідок такої поведінки ефективних потенціалів біля поверхні металу виникають додаткові механічні напруження, які можуть призводити до перебудови ґратки, появи тріщин та інших дефектів.

Розвинуто квантово-статистичну теорію опису електродифузійних та в'язко-еластичних електронних процесів напівобмеженого металу з урахуванням дискретності іонної підсистеми металу. Отримано узагальнені рівняння опису цих процесів з урахуванням динамічного екранування. Знайдено нерівноважний статистичний оператор у гауссівському та наступному за ним наближеннях за динамічними електронними кореляціями. Отримано узагальнені рівняння нелінійної гідродинаміки для нерівноважних середніх значень густин електронів та їх імпульсу, які можуть застосовуватись для опису сильно нерівноважних процесів для електронної підсистеми напівобмеженого металу.

Отримано систему рівнянь типу Кеттано опису взаємодії газової фази з каталітичною поверхнею металу з урахуванням адсорбційних, десорбційних та хімічних реакцій між адсорбованими атомами. Отримано узагальнені рівняння переносу для середніх нерівноважних значень густин неадсорбованих і адсорбованих атомів для узгодженого опису атомних реакційно-дифузійних процесів у системі «метал-адсорбат-газ» у статистиці Рені, які у разі  $q = 1$  співпадають із рівняннями реакційно-дифузійних процесів у статистиці Гіббса. Отримані рівняння є нелінійними та просторово неоднорідними, можуть описувати як сильно, так і слабо нерівноважні процеси.

Побудовано математичну модель реакційно-дифузійних процесів для механізму Ленгмюра-Гіншелвуда на поверхні металевого каталізатора, яка дає можливість врахувати особливості протікання хімічних реакцій типу окиснен-



ня на поверхні платинового каталізатора. Обґрунтовано та побудовано математичну модель реакційно-дифузійних процесів окиснення CO для механізму Ленгмюра–Гіншелвуда на двовимірній поверхні платинового каталізатора, яка враховує скінченність швидкості десорбції продукту окиснення ( $\text{CO}_2$ ) з поверхні каталізатора.

Отримано узагальнені рівняння переносу, які узгоджено описують в'язко-еластичні електронні процеси із дифузійно-електромагнітними процесами для атомів–промоторів (магнітних диполів) на поверхні металу та із реакційно-дифузійними процесами для адсорбованих на поверхні металів атомів.

Розроблено підхід для розрахунку площі поперечного перерізу розсіяння іонізованих атомів на вістрі польового іонізаційного детектора, що полягає у поєднанні класичного опису процесу наближення атома до вістря та квантового опису процесу іонізації атома, за допомогою якого розраховано значення площі поперечного перерізу розсіяння іонізованих атомів гелію, які задовільно узгоджуються з експериментальними даними.

Отримано нові узагальнені рівняння переносу у дробових похідних для класичної системи частинок в статистиці Рені, у разі дифузійних процесів отримано узагальнені рівняння дифузії у дробових похідних, зокрема, узагальнені рівняння дифузії типу Кеттано, Максвелла–Кеттано для систем з часовою та просторовою нелокальністю. На основі узагальненого рівняння електродифузії типу Кеттано для систем з часовою та просторовою нелокальністю розраховано субдифузійний імпеданс для мультишарової системи GaSe з інкапсульованим  $\beta$ -циклодекстрином, які якісно узгоджуються з експериментальними даними.

**Ключові слова:** обмежений метал, металева плівка, псевдопотенціал, рівняння переносу, ефективні потенціали взаємодії, модель «желе».

## ABSTRACT

Markovych B. M. Quantum-statistical description of equilibrium characteristics and diffusion processes in spatially limited metal systems. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for the Degree of Doctor of Sciences in Physics and mathematics on the speciality 01.04.02 – Theoretical Physics (104 – Physics and Astronomy). – Lviv Polytechnic National University. – Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2019.

The thesis is devoted to the development of a quantum-statistical theory of equilibrium characteristics and diffusion processes in spatially limited metal systems by using the reference system approach, the Zubarev's non-equilibrium statistical operator method, and the functional integration method.

By using the semi-infinite jellium as the reference system, analytic equations for the thermodynamic potential and the  $s$ -particle distribution function of electrons of semi-infinite metal are obtained, taking into account discreteness of an ion subsystem. These equations are the power expansions of “the difference potential.” It is shown that the non-locality of pseudopotential leads to the need to account for non-diagonal elements of the electron density matrix.

A new analytical equation for the thermodynamic potential of semi-infinite metal is obtained within the jellium model, on the basis of which the chemical potential, internal and surface energies are calculated. The calculated surface energy of the semi-infinite jellium is positive for all values of the Wigner–Seitz radius. It is shown that in some approximations, the thermodynamic potential and internal energy can be presented as a functional of the one-particle and two-particle distribution functions of electrons. The influence of the Coulomb interaction between electrons on the chemical potential and the surface energy is estimated. It is found that taking into account the Coulomb interaction leads to a decrease in the chemical potential of electrons and the appearance of a minimum of the surface energy. Since a system always tends to a state with minimal energy, the minimum surface energy is considered as a self-consistent condition for finding the height of the potential

barrier, which is used as the surface potential. The one-particle distribution function of electrons within the semi-infinite jellium is calculated and it is shown that taking into account the Coulomb interaction leads to increase in the period of the decay oscillations of this function around its value in the depth of the metal, which is equal to the unit; increase in the height of the potential barrier leads to a faster attenuation the one-particle distribution function near the jellium edge. It is shown that taking into account the Coulomb interaction between electrons leads to an increase in the distance from the surface potential to the jellium edge and its nonlinear behavior as a function of the Wigner–Seitz radius, whereas in the non-interacting system this dependence is linear.

For the first time, the chemical potential and the work function considered within the jellium model for a metal film which is either in the vacuum or on a dielectric substrate, are calculated with the correct taking into account the electroneutrality condition. An effect of the film thickness on the chemical potential and the work function is studied. The calculation of the chemical potential of electrons in a metal film has shown that taking into account the Coulomb interaction between electrons increases the oscillatory quantum size effect. It is shown that the correct account for the electroneutrality condition provides a correct behavior of the chemical potential and the work function. The alternation period of peaks of the chemical potential as a function of the Wigner–Seitz radius is investigated. In the case of a non-interacting electron system, this period increases linearly with the growth of the Wigner–Seitz radius. The taking into account the Coulomb interaction leads to an increase in the mean distance between electrons and the period, as a function of the Wigner–Seitz radius, increases faster than linearly. It is found that taking into account the Coulomb interaction leads to a very good agreement of this period with experimental data for the oscillation period of the conductivity of the platinum film.

The effective potentials of the electron–electron, ion–ion, and electron–ion interactions are calculated and the influence of the metal–vacuum separation plane on these potentials and the local field correction are investigated. It is shown that

taking into account the Coulomb interaction into the chemical potential leads to deepening and shift of potential wells of effective potentials of electron–electron and ion–ion interactions compared to calculations without its consideration. The behavior of the effective potentials of electron–electron, ion–ion and electron–ion interactions from the distance between particles in the metal–vacuum separation plane and coordinates of particles, which are normal to this plane, is investigated. In depth of the metal, the effective potentials of these interactions are centrally symmetric, there is no influence of the metal–vacuum separation plane, and with the particle approaching this plane, this symmetry is gradually lost. Due to such behavior of the effective potentials at the metal–vacuum separation plane, there are additional mechanical stresses that can lead to a reconstruction of a lattice, appearance of cracks and other defects.

A quantum-statistical theory of electro-diffusion and viscoelastic electron processes of semi-infinite metal is developed, taking into account the discreteness of the ion subsystem of the metal. The generalized equations of these processes are obtained taking into account dynamic screening. A non-equilibrium statistical operator in the Gaussian approximation and the next approximation using dynamic electron correlations is found. The generalized equations of nonlinear hydrodynamics for non-equilibrium average values of electron density and momentum are obtained, which can be used to describe strongly non-equilibrium processes for the electron subsystem of semi-infinite metal.

A system of Cattaneo-type equations is obtained for the description of the interaction of the gas phase with the catalytic metal surface, taking into account adsorption, desorption, and chemical reactions between adsorbed atoms. The generalized transport equations are obtained for the average non-equilibrium values of densities of non-adsorbed and adsorbed atoms for a consistent description of atomic reaction-diffusion processes in the system “metal–adsorbate–gas” within the Rényi statistics. In the case  $q = 1$ , these equations coincide with the equations of reaction-diffusion processes within the Gibbs statistics. The obtained equations are nonlinear and spatially inhomogeneous, both strong and weak non-equilibrium

processes can be described by them.

A mathematical model of reaction-diffusion processes for the Langmuir–Hinshelwood mechanism on the metal catalyst surface is constructed, which enables us to take into account peculiarities of the course of the chemical reactions of oxidation-type on the platinum catalyst surface. The mathematical model of reaction-diffusion processes of CO oxidation for the Langmuir–Hinshelwood mechanism on a two-dimensional surface of the platinum catalyst, which takes into account the finiteness of the desorption rate of the oxidation product ( $\text{CO}_2$ ) from the catalyst surface, is constructed.

The generalized transport equations are obtained, which consistently describe viscoelastic electron processes with diffusion-electromagnetic processes for atoms-promoters (magnetic dipoles) on the metal surface and with reaction-diffusion processes for the adsorbed atoms on the metal surface in catalytic processes.

An approach is developed for calculating the cross-sectional area of scattering of ionized atoms on the field ionization tip, which is a combination of the classical description of an atom's approaching the tip and the quantum description of the ionization of an atom. Using this approach, the values of the cross-sectional area of scattering of ionized helium atoms are calculated, which are in satisfactory agreement with experimental data.

New generalized transport equations with fractional derivatives for a classical system of particles within the Rényi statistics are obtained. In the case of diffusion processes, the generalized diffusion equations with fractional derivatives, in particular, the generalized diffusion equations of the Cattaneo-type, Maxwell–Cattaneo-type for systems with time and spatial nonlocality are obtained. Based on the generalized Cattaneo-type electrodiffusion equation for systems with time and spatial nonlocality, subdiffusion impedance for a GaSe multilayer system with encapsulated  $\beta$ -cyclodextrin is calculated; the qualitative agreement with experimental data is established.

**Keywords:** limited metal, metal film, pseudopotential, transport equation, effective interaction potentials, jellium model.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Ваврух М. В., Костробій П. П., Маркович Б. М. Базисний підхід в теорії багатоелектронних систем : монографія. — Львів : Растр-7, 2017. — 510 с.
2. Маркович Б. М., Костробій П. П., Василенко А. І., Токарчук М. В. Електронні властивості металевих підкладів з врахуванням структури ґратки // Моделі квантово-статистичного опису каталітичних процесів на металевих підкладах : монографія / За заг. ред. П. П. Костробія. — Львів : Растр-7, 2012. — С. 42–110.
3. Костробій П. П., Маркович Б. М., Токарчук Р. М., Токарчук М. В. Нерівноважний квантово-статистичний опис реакційно-дифузійних процесів в статистиці Рені та Гіббса // Моделі квантово-статистичного опису каталітичних процесів на металевих підкладах : монографія / За заг. ред. П. П. Костробія. — Львів : Растр-7, 2012. — С. 186–225.
4. Костробій П. П., Токарчук М. В., Григорчак І. І., Іващишин Ф. О., Маркович Б. М., Візнович О. Субдифузійний імпеданс у мультишарових наноструктурах: експеримент, моделювання, теорія // Фізичні процеси та їх мікроскопічні моделі в періодичних неорганічно/органічних клатратах : монографія / Григорчак І. І. та ін. — Львів : Растр-7, 2015. — С. 276–285.
5. Костробій П. П., Маркович Б. М., Казановська О. З. Моделювання ефективного потенціалу парної міжйонної взаємодії для напівобмеженого металевого тіла // Фіз.-мат. модел. та інформ. технол. — 2007. — В. 5. — С. 75–84.
6. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Semi-infinite metal: perturbative treatment based on semi-infinite jellium // Condens. Matter Phys. — 2008. — Vol. 11, no. 4(56). — P. 641–651.
7. Костробій П. П., Маркович Б. М., Казановська О. З. Дослідження електронної густини простих металів за наявності поверхні поділу «метал–вакуум» // Фіз.-мат. модел. та інформ. технол. — 2010. — В. 12. — С. 122–131.
8. Kostrobij P. P., Markovych B. M., Vasylenko A. I., Tokarchuk M. V. Statistical description of electrodiffusion processes in the electron subsystem of a semibounded metal within the generalized “jellium” model // Ukr. J. Phys. — 2011. — V. 56, no. 2. — P. 179–191.
9. Kostrobij P. P., Markovych B. M., Vasylenko A. I., Tokarchuk M. V. Viscoelastic description of electron subsystem of a semi-bounded metal within generalized “jellium” model // Condens. Matter Phys. — 2011. — Vol. 14, no. 4. — P. 43001–

1–43001-16.

10. Костробій П., Маркович Б., Задворняк І. Двочастинкова кореляційна функція «густина–густина» напівобмеженого металу: вплив зовнішнього електричного поля // Фіз.–мат. модел. та інформ. технол. — 2011. — В. 14. — С. 63–72.
11. Маркович Б., Задворняк І. Дослідження впливу зовнішнього електричного поля на електронну структуру напівобмеженого металу // Фіз.–мат. модел. та інформ. технол. — 2013. — В. 17. — С. 120–130.
12. Markovych B. M., Zadvorniak I. M. Effective potential of electron-electron interaction in the semiinfinite electron gas with regard for the local-field correction // Ukr. J. Phys. — 2014. — V. 59, no. 11. — P. 1107–1113.
13. Костробій П., Маркович Б., Візнович О., Токарчук М. Узагальнене рівняння дифузії в статистиці Рені // Фіз.–мат. модел. та інформ. технол. — 2015. — В. 21. — С. 117–124.
14. Костробій П., Маркович Б., Візнович О., Токарчук М. Узагальнене рівняння дифузії у дробових похідних у статистиці Рені // Фіз.–мат. модел. та інформ. технол. — 2016. — В. 23. — С. 108–118.
15. Kostrobij P., Markovych B. Effective inter-electron interaction for metallic slab // Math. Model. Comput. — 2016. — V. 3, no. 1. — P. 51–58.
16. Markovych B., Zadvorniak I. An effective interionic interaction in semi-infinite metal in the presence of external electrostatic field with taking into account the local field approximation // Math. Model. Comput. — 2016. — V. 3, no. 2. — P. 177–182.
17. Kostrobij P., Markovych B. Effect of the film thickness on the effective electron-electron interaction in a metal film // Math. Model. Comput. — 2018. — V. 5, no. 1. — P. 21–26.
18. Markovych B. Investigation of effective potential of electron-ion interaction in semibounded metal // Math. Model. Comput. — 2018. — V. 5, no. 2. — P. 184–192.
19. Holst B., Piskur J., Kostrobij P. P., Markovych B. M., Suchorski Yu. Field ionization of helium in a supersonic beam: Kinetic energy of neutral atoms and probability of their field ionization // Ultramicroscopy. — 2009. — Vol. 109, no. 5. — P. 413–417.

20. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Semi-infinite jellium: Thermodynamic potential, chemical potential, and surface energy // *Phys. Rev. B*. — 2015. — V. 92, no. 7. — P. 075441-1–075441-17.
21. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Semi-infinite jellium: Step potential model // *Phys. Rev. B*. — 2016. — V. 93, no. 15. — P. 155401-1–155401-9.
22. Kostrobij P. P., Markovych B. M., Viznovych O., Tokarchuk M. V. Generalized diffusion equation with fractional derivatives within Renyi statistics // *J. Math. Phys.* — 2016. — V. 57. — P. 093301-1–093301-8.
23. Kostrobij P., Grygorchak I., Ivashchyshyn F., Markovych B., Viznovych O., Tokarchuk M. Generalized Electrodiffusion Equation with Fractality of Space–Time: Experiment and Theory // *J. Phys. Chem. A*. — 2018. — V. 122, no. 16. — P. 4099–4110.
24. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Effect of Coulomb interaction on chemical potential of metal film // *Philos. Magaz.* — 2018. — V. 98, no. 21. — P. 1991–2002.
25. Kostrobij P. P., Markovych B. M., Viznovych O. V., Tokarchuk M. V. Generalized transport equation with nonlocality of space–time. Zubarev’s NSO method // *Physica A*. — 2019. — V. 514. — P. 63–70.
26. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Semi-infinite metal: thermodynamic potential and effective interionic pair potentials // *AIP Conference Proceedings*. — 2009. — Vol. 1198. — P. 78–86.
27. Kostrobij P. P., Markovych B. M. The chemical potential and the work function of a metal film on a dielectric substrate // *Philosophical Magazine Letters*. — 2019. — Vol. 99, no. 1. — P. 12–20. [Preprint arXiv: 1804.08884. – 2018. – 11 p.]
28. Kostrobij P. P., Grygorchak I. I., Ivaschyshyn F. O., Markovych B. M., Viznovych O., Tokarchuk M. V. Mathematical modeling of subdiffusion impedance in multilayer nanostructures // *Math. Model. Comput.* — 2015. — V. 2, no. 2. — P. 154–159.
29. Markovych B., Zadvorniak I. An effective electron-electron interaction in semi-infinite metal in the presence of external static electric field with taking into account the local field approximation // *Math. Model. Comput.* — 2016. — V. 3, no. 1. — P. 90–96.
30. Kostrobij P., Markovych B., Viznovych O., Tokarchuk M. Generalized electrodiffusion equation with fractality of space-time // *Math. Model. Comput.* — 2016. — V. 3, no. 2. — P. 163–172.



31. Kostrobij P., Ryzha I., Markovych B. Mathematical model of carbon monoxide oxidation: influence of the catalyst surface structure // *Math. Model. Comput.* — 2018. — V. 5, no. 2. — P. 158–168.
32. Generalized Transport Equation with Fractality of Space–Time. Zubarev’s NSO Method / P. Kostrobij, B. Markovych, O. Viznovych, M. Tokarchuk // *CEUR Workshop Proceedings.* — 2018. — V. 2300. — P. 75–78.
33. Костробій П. П., Маркович Б. М., Казановська О. З. Дослідження ефективної парної міжіонної взаємодії в напівобмеженому металі // *Third international workshop “Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials – growth and optical properties” – RNAOPM’2006, September 06–10, 2006, Lutsk – Shatsk Lakes, Ukraine, Proceedings.* — 2006. — С. 104–107.
34. Kostrobij P., Markovych B. Dielectric function for a semi-infinite metal // *Statistical Physics 2009: Modern Trends and Applications (Lviv, 23–25 June 2009). Book of Abstracts.* — 2009. — P. 177.
35. Костробій П. П., Маркович Б. М., Казановська О. З. Математичне моделювання електронної густини металів з поверхнею поділу «метал–вакуум» // *Обчислювальна математика і математичні проблеми механіки (Львів, 31 серпня – 4 вересня 2009). Тези доповідей.* — Львів: Інститут прикладних проблем механіки і математики, 2009. — С. 283–284.
36. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Semi-Infinite Metal: Electron Density Distribution and Effective Pair Interionic Potentials // *Modern Problems of Theoretical and Mathematical Physics: Book of Abstracts of the Bogolyubov Kyiv Conference dedicated to the 100th anniversary of M. M. Bogolyubov (Kyiv, September 15–18, 2009).* — Kyiv: BITP. — 2009. — P. 116.
37. Markovych B. M., Zadvorniyak I. M. Calculation of two-particle correlator of spacebounded metal // *Abstracts of Conference of young scientists “Modern problems of theoretical physics” (Kyiv, December 22–24, 2010).* — Kyiv, 2010. — P. 118.
38. Kostrobij P. P., Markovych B. M., Zadvorniyak I. M. Two-particle electron correlation function of semi-infinite jellium // *The 36-th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics: Programme and abstracts (5–7 April 2011, Lviv, Ukraine).* — Lviv. — 2011. — P. P114.
39. Kostrobij P., Markovych B., Beznosjuk A. Chemical potential of semi-infinite jellium // *28th European Conference on Surface Science (Wroclaw, Poland; 28*

- August – 2 September, 2011). Book of Abstracts. — 2011. — P. 127.
40. Kostrobij P., Markovych B. Semibounded metal: quantum statistics theory // 5th International Workshop on Surface Physics. Surfaces and Nanostructures (Ladek Zdrój, Poland; 2–5 September, 2011). Book of Abstracts. — 2011.
  41. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Semi-infinite jellium: thermodynamic characteristics // The 4th Conference of Statistical Physics: Modern Trends and Applications: Programme and abstracts (3–6 July 2012, Lviv, Ukraine). — Lviv. — 2012. — P. 144.
  42. Костробій П., Маркович Б., Задворняк І. Дослідження впливу зовнішнього електричного поля на напівобмежений метал // VIII International Conference POROUS MATERIALS: Theory and Experiment (INTERPOR' 12) (18–22 September 2012, Lviv–Briukhovychi, Ukraine). — Lviv–Briukhovychi, 2012. — P. 71.
  43. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Semibounded metal in external electric field // XIV International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XIV) (20–25 May 2013, Ivano-Frankivsk, Ukraine). — Івано-Франківськ: Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. — 2013. — С. 172.
  44. Markovych B. M., Zadvorniyak I. M. An effective potential of electron-electron interaction in semi-infinity electron gas taking into account the local field approximation // Program & Abstracts of V Young Scientists Conference “Problems of Theoretical Physics” (Kyiv, December 24–27, 2013). — Kyiv. — 2013. — P. 105.
  45. Markovych B. M., Zadvorniyak I. M. Investigation the influence of external static electric field on semi-infinity electron gas // Proceedings of the X International conference “Electronics and applied physics” (October, 22–25, 2014, — Kyiv, Ukraine). — Kyiv, 2014. — P. 50–51.
  46. Костробій П. П., Маркович Б. М. Поверхнева енергія металу в моделі напівобмеженого «желе». Модель прямокутного бар'єру // Науково-технічна конференція “Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент” (INTERPOR'15) (Львів, 22–24 вересня 2015). Збірник матеріалів. — Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка». — 2015. — С. 91.
  47. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Surface energy of semi-infinite jellium //

- Bogolyubov Conference: Problems of Theoretical Physics dedicated to the 50th anniversary of the Bogolyubov Institute for Theoretical Physics of the NAS of Ukraine (Kyiv, 24–26 May 2016). Program & Abstracts. — 2016. — P. 18.
48. Костробій П., Маркович Б. Моделювання впливу поверхні на характеристики напівобмеженого металу // Міжнародна наукова конференція “Сучасні проблеми термомеханіки” (22–24 вересня 2016 р. Львів, Україна). Сучасні проблеми термомеханіки. Збірник наукових праць / за заг. ред. Р. М. Кушніра [Електронний ресурс] // Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача НАН України. — 2016. — Режим доступу: [www.iapmm.lviv.ua/MPT2016](http://www.iapmm.lviv.ua/MPT2016). — С. 93.
  49. Kostrobij P., Markovych B. Effect of Coulomb interaction on chemical potential of metal film // Ulam Computer Simulations Workshop (Lviv, 21–24 June 2017). Programme and Abstracts. — 2017. — P. 66.
  50. Kostrobij P., Markovych B. Effect of Coulomb interaction on chemical potential of metal film // Joint Conferences on Advanced Materials and Technologies: The 14th Conference on Functional and Nanostructured Materials – FNMA’17, The 17th International Conference on Physics of Disordered Systems – PDS’17 (25–29 September 2017, Lviv & Yaremche, Ukraine). Abstract Book. — 2017. — P. 87–88.
  51. Костробій П., Маркович Б. Вплив поверхні на розподіл густини маси в твердих тілах // Міжнародна наукова конференція “Сучасні проблеми термомеханіки” (22–25 травня 2018 р. Львів, Україна). Сучасні проблеми термомеханіки. Збірник наукових праць / за заг. ред. Р. М. Кушніра [Електронний ресурс] // Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача НАН України. — 2018. — Режим доступу: [www.iapmm.lviv.ua/mpmm2018](http://www.iapmm.lviv.ua/mpmm2018). — С. 240.
  52. Костробій П., Маркович Б., Візнович О., Токарчук М. Узагальнені рівняння переносу з просторово-часовою нелокальністю // Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент (Львів, 17–18 вересня 2018). Матеріали Міжнародної наукової конференції. — Львів: Растр-7, 2018. — С. 12.
  53. Kostrobij P., Kurylyak I., Markovych B. The chemical potential and the work function of a metal film on a dielectric substrate // Clusters and nanostructured materials (CNM-5’2018) (Uzhgorod, 22–28 October 2018). Program and Materials. — 2018. — P. 149–150.

# ЗМІСТ

|                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ВСТУП                                                                                                              | 18  |
| 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ                                                                                                | 31  |
| 1.1. Квантово-статистичний опис напівобмеженого металу . . . . .                                                   | 31  |
| 1.2. Статистичний опис дифузійних процесів . . . . .                                                               | 44  |
| 2. ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ТА ПОВЕРХНЕВА ЕНЕРГІЯ НАПІВ<br>ОБМЕЖЕНОГО «ЖЕЛЕ»                                      | 56  |
| 2.1. Термодинамічний потенціал невзаємодіючої системи . . . . .                                                    | 57  |
| 2.2. Розрахунок термодинамічного потенціалу взаємодіючої системи .                                                 | 61  |
| 2.3. Середнє від оператора кількості електронів та хімічний потенціал                                              | 72  |
| 2.4. Внутрішня та поверхнева енергії . . . . .                                                                     | 81  |
| 2.5. Двочастинкова кореляційна функція електронів . . . . .                                                        | 89  |
| 2.6. Ефективний потенціал парної міжелектронної взаємодії . . . . .                                                | 92  |
| 2.7. Висновки . . . . .                                                                                            | 98  |
| 3. МЕТАЛЕВА ПЛІВКА В МЕЖАХ МОДЕЛІ «ЖЕЛЕ»                                                                           | 101 |
| 3.1. Модель металевої плівки у вакуумі . . . . .                                                                   | 102 |
| 3.2. Ефективний потенціал міжелектронної взаємодії . . . . .                                                       | 104 |
| 3.3. Рівняння для хімічного потенціалу . . . . .                                                                   | 110 |
| 3.4. Результати розрахунків хімічного потенціалу та ефективного по-<br>тенціалу міжелектронної взаємодії . . . . . | 112 |
| 3.5. Модель металевої плівки на діелектричному підкладі, робота ви-<br>ходу . . . . .                              | 119 |
| 3.6. Висновки . . . . .                                                                                            | 125 |
| 4. ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ТА ФУНКЦІЇ РОЗПОДІЛУ<br>ЕЛЕКТРОНІВ НАПІВОБМЕЖЕНОГО МЕТАЛУ                             | 128 |
| 4.1. Модель напівобмеженого металу . . . . .                                                                       | 129 |

|      |                                                                                                                                                                                                                        |     |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.2. | Велика статистична сума . . . . .                                                                                                                                                                                      | 132 |
| 4.3. | Ефективний потенціал парної міжіонної взаємодії . . . . .                                                                                                                                                              | 138 |
| 4.4. | Ефективний потенціал електрон-іонної взаємодії . . . . .                                                                                                                                                               | 145 |
| 4.5. | Функції розподілу електронів напівобмеженого металу . . . . .                                                                                                                                                          | 150 |
| 4.6. | Висновки . . . . .                                                                                                                                                                                                     | 159 |
| 5.   | ЕЛЕКТРОННІ НЕРІВНОВАЖНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛЕВИХ ПІД-<br>КЛАДІВ З ВРАХУВАННЯМ СТРУКТУРИ ГРАТКИ                                                                                                                            | 162 |
| 5.1. | Електродифузійні процеси . . . . .                                                                                                                                                                                     | 162 |
| 5.2. | В'язко-еластичні процеси . . . . .                                                                                                                                                                                     | 175 |
| 5.3. | Висновки . . . . .                                                                                                                                                                                                     | 190 |
| 6.   | НЕРІВНОВАЖНИЙ КВАНТОВО-СТАТИСТИЧНИЙ ОПИС РЕАКЦІЙ-<br>НО-ДИFUЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ У СТАТИСТИКАХ РЕНІ ТА ГІББСА                                                                                                               | 193 |
| 6.1. | Нерівноважний статистичний оператор для системи «метал-<br>адсорбат-газ» . . . . .                                                                                                                                     | 194 |
| 6.2. | Реакційно-дифузійні процеси в системі «метал-промотори-<br>адсорбат-газ». Статистика Гіббса . . . . .                                                                                                                  | 202 |
| 6.3. | Узагальнені рівняння переносу для в'язко-реакційно-дифузійної<br>моделі для системи «метал-промотори-адсорбат-газ» . . . . .                                                                                           | 212 |
| 6.4. | Узагальнені рівняння переносу для параметрів скорочено-<br>го опису та часових кореляційних функцій в'язко-реакційно-<br>дифузійної моделі для слабо нерівноважних систем «метал-<br>промотори-адсорбат-газ» . . . . . | 216 |
| 6.5. | Рівняння хімічних реакцій типу Кеттано . . . . .                                                                                                                                                                       | 221 |
| 6.6. | Оксидація СО на поверхні платинового каталізатора . . . . .                                                                                                                                                            | 223 |
| 6.7. | Сферична модель «желе» для вістря польового іонізаційного де-<br>тектора атомів гелію . . . . .                                                                                                                        | 231 |
| 6.8. | Висновки . . . . .                                                                                                                                                                                                     | 243 |
| 7.   | УЗАГАЛЬНЕНІ РІВНЯННЯ ТИПУ ДИFUЗІЇ У ДРОБОВИХ ПОХІД-<br>НИХ                                                                                                                                                             | 246 |

|                                                                                                                                                                                        |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 7.1. Рівняння Ліувілля у дробових похідних для класичної системи частинок . . . . .                                                                                                    | 246        |
| 7.2. Узагальнене рівняння дифузії у дробових похідних . . . . .                                                                                                                        | 250        |
| 7.3. Узагальнене рівняння електродифузії для носіїв заряду у дробових похідних . . . . .                                                                                               | 257        |
| 7.4. Математичне моделювання субдифузійних процесів в електролітичних системах . . . . .                                                                                               | 263        |
| 7.5. Висновки . . . . .                                                                                                                                                                | 270        |
| <b>ВИСНОВКИ</b>                                                                                                                                                                        | <b>271</b> |
| <b>СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ</b>                                                                                                                                                               | <b>274</b> |
| <b>Д1.МОДЕЛІ ПОВЕРХНЕВОГО ПОТЕНЦІАЛУ</b>                                                                                                                                               | <b>317</b> |
| <b>Д2.УНАРНА ФУНКЦІЯ РОЗПОДІЛУ ЕЛЕКТРОНІВ ТА ПАРАМЕТР ЗСУ-ВУ МОДЕЛЬНОГО ПОВЕРХНЕВОГО ПОТЕНЦІАЛУ</b>                                                                                    | <b>321</b> |
| <b>Д3.РОЗРАХУНОК СУМ ВІД ФУНКЦІЙ РОЗПОДІЛУ ФЕРМІ–ДІРАКА</b>                                                                                                                            | <b>324</b> |
| Д3.1. $\sum_{\mathbf{k}_{  }} n_{\alpha}(\mathbf{k}_{  }), \sum_{\mathbf{k}_{  }} \partial n_{\alpha}(\mathbf{k}_{  })/\partial \mu$ . . . . .                                         | 324        |
| Д3.2. $\sum_{\mathbf{k}_{  }} n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{  }) n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{  } - \mathbf{q})$ . . . . .                                                                      | 325        |
| Д3.3. $\sum_{\mathbf{k}_{  }} \partial n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{  })/\partial \mu (n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{  } - \mathbf{q}) + n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{  } + \mathbf{q}))$ . . . . . | 329        |
| <b>Д4.СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ</b>                                                                                                                              | <b>333</b> |
| <b>Д5.АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ</b>                                                                                                                                             | <b>341</b> |
| <b>Д6.АКТ ПРО ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ</b>                                                                                                                                  | <b>343</b> |

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Розвиток сучасної техніки та технологій ставлять завдання отримати матеріали з передбаченням їх властивостей, побудови пристроїв, суттєвими рисами яких є сильна просторова неоднорідність та макроскопічний прояв квантових ефектів. Незважаючи на значні досягнення фізики конденсованого стану речовини, фактично на початковому етапі свого розвитку залишається мікроскопічна теорія неоднорідних систем. Причиною цього є надзвичайна складність теоретичного дослідження рівноважних та нерівноважних властивостей просторово обмежених металів внаслідок відсутності трансляційної інваріантності. Ця обставина суттєво ускладнює послідовне врахування багаточасткових ефектів в електронній підсистемі. Найбільші успіхи у дослідженні електронних властивостей просторово обмежених металів досягнуті в теорії функціоналу густини (DFT) [1–5]. Однак дослідження властивостей просторово обмежених металів з врахуванням дискретності іонної підсистеми є проблематичним у цій теорії, оскільки не існує однозначної методики побудови необхідних функціоналів енергії.

Бурхливий розвиток нанотехнологій за участю процесів осадження металів на різних підкладах потребує теоретичного аналізу та розуміння електронних ефектів у нанокластерних та наноплівкових структурах. Якщо розмір наноструктури співмірний із відповідною довжиною хвилі Фермі електронів у ній, то різні фізичні властивості можуть сильно залежати від розміру цієї наноструктури. Таке явище називається «квантово-розмірний ефект» [6–8] і є характерним для багатьох фізичних характеристик металевих наноплівочок, наприклад, термодинамічної стійкості, електричного опору, роботи виходу, поверхневої енергії і т.д. Внаслідок суттєвих відмінностей властивостей металевих наноструктури від об'ємних властивостей макроскопічного зразка цього ж матеріалу, їх дослідження становлять значний теоретичний та експерименталь-

ний інтерес.

Актуальними також залишаються дослідження нерівноважних процесів електронної підсистеми просторово обмежених металів, які є важливими у каталітичних процесах, для формування наноструктур у нанотехнологіях. Для опису нерівноважних процесів (дифузії, адсорбції, десорбції) для просторово неоднорідних електрон–атомних систем існують та розвиваються різні теоретичні підходи, зокрема широко використовується часовозалежна теорія функціоналу густини (TDDFT) [9–16], яка за роки свого розвитку продемонструвала значні досягнення та продовжує розширювати свої межі застосувань [17]. Важливо зазначити, що TDDFT у своїй основі має таку ж ідею та подібну стратегію досліджень, як і DFT [1–5], внаслідок цього обидві теорії мають спільні проблеми [15]. Проблеми формулювання часовозалежної теорії функціоналу густини розглянуто у праці [9], радикального формулювання — у праці [16], переформулювання TDDFT критично проаналізовано у праці [15]. Ймовірне вирішення цих проблем може полягати у побудові послідовної теорії нерівноважних процесів.

За допомогою метода нерівноважного статистичного оператора Зубарева [18–21] у працях [22–24] розвинуто квантово-статистичну теорію опису нерівноважних процесів у системах «метал–адсорбат–газ». Зокрема, самоузгоджений опис атомної та електронної підсистем при дослідженні нерівноважних процесів подано у праці [22], причому проведено кінетичний опис електронних процесів. У процесах адсорбції, десорбції, поверхневої дифузії поверхня металу зазнає реконструкції зі зміною нерівноважних властивостей як електронної, так і іонної підсистем. При цьому змінюються електродифузійні, в'язко-теплові та електромагнітні властивості електронної підсистеми у полі іонів напівобмеженого металу. З цієї точки зору побудова послідовної квантово-статистичної теорії просторово обмеженого металу з урахуванням нелокальної електрон–іонної взаємодії та екстенсивної статистичної механіки нерівноважних процесів є актуальними на теперішній час.



Опису кінетики хімічних реакцій у каталітичних процесах, дослідженням дифузійних, хемосорбційних процесів для індукованих магнітних диполів, адсорбованих іонів на поверхні перехідних  $d$  та  $f$ -металів приділяється значна увага [25–27] у зв'язку з їх практичною важливістю. Основні моделі опису кінетики хімічних реакцій, зокрема оксидації CO [28, 29], не враховують квантової природи поверхневих явищ, зокрема те, що поверхня каталізаторів у таких реакціях є магнітоактивною (зумовлюється електронною структурою поверхні). Взаємодія молекул CO та атомів кисню з поверхнею перехідного металу має магнітно-дипольну природу [26], що може зумовлювати процеси кластерного покриття CO та O поверхні каталізатора під час проходження реакції оксидації CO.

Тоді як методи опису дифузійних процесів у конденсованих системах у межах статистики Гіббса на даний час добре розроблені, то опис суб- та супердифузійних процесів у різних середовищах виходить за межі статистики Гіббса та розглядається в узагальнених статистиках Тсалліса [30–48], Рені [49–62], Шарма–Мітал [63, 64], суперстатистиці [65–70], які також інтенсивно застосовуються для дослідження самоорганізаційних і фрактальних структур, субдифузії, турбулентності, хімічних реакцій, а також різних економічних, соціальних і біологічних систем. Ентропію Тсалліса широко використовують у різних напрямках неекстенсивної статистичної механіки [40–42], зокрема у дослідженнях явищ субдифузії [71–74], турбулентності [75–82], дослідженнях коефіцієнтів переносу у газах і плазмі [83, 84], а також для опису квантових дисипативних систем у статистичній механіці [85]. Ентропія Рені, яка залежить від параметра  $q$  ( $0 < q \leq 1$ ) та у разі  $q = 1$  співпадає з ентропією Гіббса-Шеннона, знаходить усе більше застосування [86]. Використовуючи її, у праці [58] встановлено зв'язок між параметром  $q$  та теплоємністю системи. У праці [87] застосовано метод нерівноважного статистичного оператора та ентропію Рені для опису дуже далеких від рівноваги систем.

Тому є важливою побудова статистичного опису дифузійних процесів у

статистиці Рені, для якої характерні степеневі закони для розподілів у часі, послідовне виведення рівнянь переносу з дробовими похідними для статистичного опису процесів у різних системах, зокрема з фрактальною структурою.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана в Національному університеті «Львівська політехніка». Представлені в дисертації результати отримані згідно з планами робіт у межах бюджетних тем Міністерства освіти і науки України: «Математичне моделювання каталітичних процесів на металічних наноструктурах» (2004–2006 рр., номер державної реєстрації 0104U002309). «Кінетика нанопроцесів в системах газ–метал: математичні та чисельні дослідження» (2007–2009 рр., номер державної реєстрації 0107U000825), «Дослідження математичних моделей конкретних типів систем» (2007–2012 рр., номер державної реєстрації 0107U009516), «Моделі квантово–статистичного опису каталітичних процесів на металевих підкладах» (2010–2012 рр., номер державної реєстрації 0110U001091), «Фізичні процеси і їх математичне моделювання у наногібридизованих структурах пристроїв сенсорики і накопичення енергії» (2013–2015 рр., номер державної реєстрації 0113U003189), «Побудова і дослідження методів розв'язування задач прикладної математики та інформатики» (2013–2017 рр., номер державної реєстрації 0113U005296).

**Мета і задачі дослідження.** *Метою роботи є розроблення квантово-статистичної теорії рівноважних характеристик просторово обмежених неперехідних металів та реакційно-дифузійних процесів у них. Для досягнення цієї мети у роботі було передбачено низку завдань, серед яких:*

- розрахувати термодинамічні та структурні характеристики напівобмеженого металу в межах моделі «желе» та з врахуванням дискретності іонної підсистеми;
- дослідити хімічний потенціал електронів, ефективний потенціал міжелектронної взаємодії та роботу виходу тонкої металевої плівки в межах моделі «желе»;

- отримати узагальнені рівняння опису електродифузійних та в'язко-еластичних процесів для електронної підсистеми напівобмеженого металу з урахуванням динамічного екранування;
- побудувати узагальнені рівняння переносу, які узгоджено описують в'язко-еластичні електронні процеси із дифузійно-електромагнітними процесами для атомів–промоторів (магнітних диполів) на поверхні металу та із реакційно-дифузійними процесами для атомів, що адсорбовані на поверхні металів у каталітичних процесах;
- отримати узагальнені (немарковські) рівняння переносу у дробових похідних для класичної системи частинок у статистиці Рені з часовою та просторовою нелокальністю;

*Об'єктом дослідження* є система «метал–адсорбат–газ», електронна підсистема просторово обмеженого металу, мультишарові наноструктури. *Предмет дослідження*: термодинамічні рівноважні та нерівноважні характеристики електронної підсистеми напівобмеженого металу та системи «метал–адсорбат–газ», реакційно-дифузійні процеси на поверхні металу, субдифузійний імпеданс мультишарових наноструктур.

**Методи дослідження.** У роботі використано методи рівноважної квантової статистичної фізики, метод функціонального інтегрування, метод нерівноважного статистичного оператора Зубарева та числові методи.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, огляду літератури, шести розділів з викладом результатів оригінальних досліджень, висновків, списку цитованих джерел і додатків. Роботу викладено на 273 сторінках (разом із переліком джерел і додатками — на 344 сторінках). Загальна кількість додатків — 6, рисунків — 56, таблиць — 1, список використаних джерел містить 450 найменувань.

**Перший розділ** є оглядом проблем, що безпосередньо вирішуються в дисертаційній роботі. У підрозділі 1.1 викладено відомі підходи до квантово-статистичного опису напівобмеженого металу та виклики, з якими вони зустрі-

чаються. Зокрема, детально розглянуто застосування метода функціонального інтегрування до розрахунку термодинамічного потенціалу напівобмеженого металу, який розглядається у межах моделі «желе», та показано, що задача розрахунку цього потенціала зводиться до проблеми розрахунку визначника матриці, розмір якої є безмежним. Розглянуто методику врахування поправки на локальне поле для просторово неоднорідного електронної підсистеми напівобмеженого металу. У підрозділі 1.2 оглянуто праці, які стосуються статистичного опису дифузійних процесів, зокрема, математичного моделювання аномальних процесів дифузії, статистик Тсалліса та Рені. Крім того, детально розглянуто метод нерівноважного статистичного оператора Зубарева в статистиці Рені, який застосовується у дисертаційній роботі.

**Другий розділ** присвячений проблемі розрахунку термодинамічного потенціалу напівобмеженого металу, який описується в межах моделі «желе». Запропоновано оригінальний спосіб вирішення проблеми розрахунку визначника матриці, розмір якої є безмежним. У результаті отримано термодинамічний потенціал у формі функціонала від унарної та бінарної функцій розподілу електронів. На основі знайденого термодинамічного потенціалу розраховано хімічний потенціал електронів та поверхневу енергію напівобмеженого металу в межах моделі «желе». Досліджено вплив врахування кулонівської міжелектронної взаємодії та висоти прямокутного потенціального бар'єру, за допомогою якого моделюється поверхневий потенціал, на хімічний потенціал електронів, поверхневу енергію напівобмеженого «желе», ефективний потенціал парної міжелектронної взаємодії та унарну функцію розподілу електронів.

У **третьому розділі** досліджено тонку металеву плівку в межах моделі «желе», яка знаходиться у вакуумі та на різних діелектричних підкладах, а саме: ефективний потенціал парної міжелектронної взаємодії, хімічний потенціал та роботу виходу. Досліджено вплив на них кулонівської міжелектронної взаємодії, товщини плівки та висоти прямокутної потенціальної ями, якою змодельовано діючий на електрони потенціал.

У **четвертому розділі**, використовуючи модель «желе» напівобмеженого металу як базисну, отримано загальні вирази для термодинамічного потенціалу та функцій розподілу електронів напівобмеженого металу з врахуванням дискретності його іонної підсистеми у вигляді розвинення за степенями «різницевого потенціалу» (який є різницею між псевдопотенціалом іонів та електростатичним потенціалом додатного заряду напівобмеженого «желе»). Чисельно розраховано для калію ефективні потенціали міжіонної, електрон–іонної взаємодій та досліджено вплив на них поверхні поділу та форми поправки на локальне поле. Для декількох простих напівобмежених металів, а також для вуглецю, розраховано електронну густину біля поверхні, а на її основі — розподіл напруженості ефективного електричного поля.

У **п'ятому розділі** розвинуто теорію опису нерівноважних процесів в електронній підсистемі напівобмеженого металу, зокрема, отримано загальні вирази для нерівноважного статистичного оператора у гауссівському та вищому наближеннях за динамічними електронними кореляціями, що дало можливість вийти за межі лінійного наближення за просторовим градієнтом від електрохімічного потенціалу. Отримано узагальнені рівняння переносу для нерівноважного середнього значення густини електронів, нелінійні рівняння гідродинаміки в'язко-еластичного опису електронної підсистеми напівобмеженого металу.

У **шостому розділі** розвинуто екстенсивну статистичну механіку нерівноважних процесів, використовуючи метод нерівноважного статистичного оператора Зубарєва та принцип максимуму ентропії Рені, та застосовано її для опису реакційно-дифузійних процесів у системі «метал–адсорбат–газ». У частковому випадку статистики Гіббса описано реакційно-дифузійні процеси в системі «метал–протон–адсорбат–газ». Побудовано узагальнені рівняння переносу для в'язко-реакційно-дифузійної моделі цієї системи, які проаналізовано у випадку слабонерівноважних процесів, отримано рівняння хімічних реакцій типу Кеттано. На основі узагальнених рівнянь переносу обґрунтовано та побудовано

математичну модель реакційно-дифузійних процесів для механізму Ленгмюра–Гіншелвуда на поверхні платинового каталізатора у разі двокомпонентної суміші частинок. Розроблено методику розрахунку площі поперечного перерізу розсіяння іонізованих атомів в полі вістря іонного мікроскопа, який полягає у поєднанні класичного опису процесу наближення атома до вістря та квантового опису процесу іонізації атома, та який дав змогу отримати співмірні з експериментальними даними значення площей поперечного перерізу розсіяння іонізованих атомів гелію.

У **сьомому розділі**, використовуючи метод нерівноважного статистичного оператора Зубарева, у межах статистики Рені знайдено загальний розв’язок рівняння Ліувілля у дробових похідних, за допомогою якого знайдено узагальнене рівняння дифузії у дробових похідних, узагальнені рівняння електродифузії у дробових похідних. Для математичного моделювання процесів переносу носіїв заряду в мультишарових структурах, що характеризуються фрактальною структурою, побудовано узагальнені рівняння електродифузії типу Кеттано у дробових похідних. Для пояснення діаграм Найквіста, які експериментально отримані для системи GaSe з інкапсульованим  $\beta$ -циклодекстрином ( $\beta$ -CD), на основі субдифузійного рівняння Кеттано проведено математичне моделювання субдифузійного імпедансу в електролітичній системі.

Завершується дисертаційна робота загальними **висновками**, в яких стисло підсумовано основні результати та коротко вказано можливості їх застосування.

У перших трьох **додатках** наведено моделі поверхневого потенціалу, які дозволяють аналітично розв’язати стаціонарне рівняння Шредінгера, проміжні формули і розрахунки. У наступних трьох — список публікацій здобувача за темою дисертації, апробацію результатів дисертації та акт про впровадження результатів дисертації у навчальний процес.

**Наукова новизна отриманих результатів.** За результатами дисертаційної роботи вперше:

- 1) використавши базисний підхід та модель напівобмеженого «желе» як базисну, отримано новий вираз для термодинамічного потенціалу та  $s$ -частинкової функції розподілу електронів напівобмеженого металу з урахуванням дискретності іонної підсистеми;
- 2) знайдено новий вираз для термодинамічного потенціалу напівобмеженого металу у межах моделі «желе», на основі якого розраховано внутрішню та поверхневу енергії, яка є додатною для усіх значень радіуса Вігнера–Зейтца ( $r_s$ );
- 3) з коректним врахуванням умови електронейтральності розраховано ефективний потенціал парної міжелектронної взаємодії, хімічний потенціал та роботу виходу для тонкої металевої плівки, яка розглядається у межах моделі «желе» та знаходиться у вакуумі або на діелектричному підкладі, та досліджено вплив на них товщини плівки;
- 4) розвинуто статистичну теорію електродифузійних та в'язко-еластичних електронних процесів напівобмеженого металу з врахуванням дискретності іонної підсистеми металу, отримано узагальнені рівняння опису цих процесів з урахуванням динамічного екранування через розрахунок квазірівноважного функціоналу Мас'є–Планка;
- 5) отримано систему рівнянь типу Кеттано для опису взаємодії газової фази з каталітичною поверхнею металу з урахуванням адсорбційних, десорбційних та хімічних реакцій між адсорбованими атомами;
- 6) побудовано математичну модель реакційно-дифузійних процесів у межах механізму Ленгмюра–Гіншелвуда на поверхні металевого каталізатора, яка дає можливість врахувати особливості протікання хімічних реакцій типу окиснення на поверхні платинового каталізатора;
- 7) удосконалено методику розрахунку перерізу розсіяння іонізованих атомів на вістрі польового іонізаційного детектора, що полягає у поєднанні класичного опису процесу наближення атома до вістря та квантового опису іонізації атома, за допомогою якого розраховано значення перерізу роз-

сіяння іонізованих атомів гелію, які задовільно узгоджуються з експериментальними даними;

- 8) отримано нові узагальнені (немарковські) рівняння переносу у дробових похідних для класичної системи частинок у статистиці Рені, у разі дифузійних процесів отримано узагальнені (немарковські) рівняння дифузії у дробових похідних, зокрема, узагальнені рівняння дифузії типу Кеттано, Максвелла–Кеттано для систем з часовою та просторовою нелокальністю;
- 9) на основі узагальненого рівняння електродифузії типу Кеттано для систем з часовою та просторовою нелокальністю проведено розрахунки субдифузійного імпедансу для мультишарової системи GaSe з інкапсульованим  $\beta$ -CD, які якісно узгоджуються з експериментальними даними.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розвинутий у дисертаційній роботі підхід до розрахунку термодинамічного потенціалу напівобмеженого металу дозволяє ставити та розв'язувати задачі розрахунку термодинамічних характеристик багатоелектронних металевих систем довільної геометрії з урахуванням ефектів самоузгодження, обміну та кореляцій, діелектричного екранування в неоднорідному електронному газі, дискретності іонної підсистеми у довільних порядках за псевдопотенціалом електрон–іонної взаємодії. Серед можливих об'єктів його подальшого застосування є: малі металеві частинки, металеві кластери та пори в металах. Удосконалена методика розрахунку перерізу іонізованих атомів забезпечила добре узгодження з експериментальними даними для гелію та може бути використана для побудови детекторів інертних газів. Отримані узагальнені рівняння переносу, які узгоджено описують в'язко-еластичні електронні процеси із дифузійно-електромагнітними процесами для атомів–промоторів (магнітних диполів) на поверхні металу та із реакційно-дифузійними процесами для адсорбованих на поверхні металу атомів, можуть бути застосовані для моделювання та пояснення каталітичних процесів, зокрема, оксидації CO. У такий спосіб запропоновано квантово-статистичну модель процесів оксидації CO, яка є більш реалістичною за існу-



ючі моделі. Отримані узагальнені рівняння дифузії типу Кеттано, Максвелла-Кеттано для фрактальних систем можуть бути застосовані для опису та моделювання дифузійних, електро-дифузійних процесів у пористих мембранних, електродних системах з фрактальною структурою. Розрахунки субдифузійного імпедансу на основі рівняння дифузії типу Кеттано у дробових похідних отримали практичне застосування у поясненні експериментальних даних з імпедансної спектроскопії для мультишарових наноструктур, зокрема для системи GaSe з інкапсульованим  $\beta$ -CD, які експериментально отримані в Національному університеті «Львівська політехніка». Запропонована модель дає можливість проаналізувати та пояснити нелінійну природу явищ переносу заряду у мультишарових наноструктурах з фрактальною структурою на основі частотної залежності дійсної та уявної частин її узагальненого опору. Теоретичні та практичні результати дослідження використовуються у навчальному процесі (лекційні курси: «Стохастичні моделі систем», «Математичне моделювання в нанотехнологіях», «Випадкові процеси»), а також студентами кафедри прикладної математики під час виконання курсових, кваліфікаційних бакалаврських та магістерських робіт у Національному університеті «Львівська політехніка».

**Особистий внесок здобувача.** Усі викладені в дисертації оригінальні результати отримано автором самостійно або за його безпосередньої участі. Автору дисертації належить постановка задачі, розрахунки у частині III монографії [1], розділах 2 та 5 монографії [2, 3], у статтях [5–12, 15–21, 23–27, 29], а також інтерпретація розрахунків. У розділі 8 монографії [4], статтях [13, 14, 22, 28, 30, 31] автору дисертації належить постановка задачі, участь у проведенні та інтерпретації розрахунків.

**Апробація результатів дисертації.** Основні наукові результати та положення дисертації представлені та обговорені на 22 міжнародних і державних наукових та науково-технічних конференціях, наукових семінарах кафедри прикладної математики Національного університету «Львівська політехніка» та наукових семінарах відділу теорії м'якої речовини Інституту фізи-

ки конденсованих систем НАН України, зокрема: Third international workshop “Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials – growth and optical properties” – RNAOPM’2006, September 06–10, 2006, Lutsk – Shatsk Lakes, Ukraine; Statistical Physics 2009: Modern Trends and Applications (Lviv, 23–25 June 2009); Обчислювальна математика і математичні проблеми механіки (Львів, 31 серпня – 4 вересня 2009); Modern Problems of Theoretical and Mathematical Physics: Bogolyubov Kyiv Conference dedicated to the 100th anniversary of M. M. Bogolyubov (Kyiv, September 15–18, 2009); Conference of young scientists “Modern problems of theoretical physics” (Kyiv, December 22–24, 2010); The 36-th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (5–7 April 2011, Lviv, Ukraine); 28th European Conference on Surface Science (Wroclaw, Poland; 28 August – 2 September, 2011); 5th International Workshop on Surface Physics. Surfaces and Nanostructures (Ladek Zdrój, Poland; 2–5 September, 2011); The 4th Conference of Statistical Physics: Modern Trends and Applications (3–6 July 2012, Lviv, Ukraine); VIII International Conference Porous Materials: Theory and Experiment (INTERPOR’ 12) (18–22 September 2012, Lviv–Briukhovychi, Ukraine); XIV International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XIV) (20–25 May 2013, Ivano-Frankivsk, Ukraine); V Young Scientists Conference “Problems of Theoretical Physics” (Kyiv, December 24–27, 2013); X International conference “Electronics and applied physics” (October, 22–25, 2014, Kyiv, Ukraine); Науково-технічна конференція «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент» (INTERPOR’15) (Львів, 22–24 вересня 2015); Bogolyubov Conference: Problems of Theoretical Physics dedicated to the 50th anniversary of the Bogolyubov Institute for Theoretical Physics of the NAS of Ukraine (Kyiv, 24–26 May 2016); Міжнародна наукова конференція «Сучасні проблеми термомеханіки» (22–24 вересня 2016 р. Львів, Україна); Ulam Computer Simulations Workshop (Lviv, 21–24 June 2017); Joint Conferences on Advanced Materials and Technologies: The 14th Conference on Functional and Nanostructured Materials – FNMA’14, The

17th International Conference on Physics of Disordered Systems – PDS’17 (25–29 September 2017, Lviv & Yaremche, Ukraine); Міжнародна наукова конференція «Сучасні проблеми термомеханіки» (22–25 травня 2018 р. Львів, Україна); Міжнародна наукова конференція «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент» (Львів, 17–18 вересня 2018); Advanced Computer Information Technologies: International Conference (Ceske Budejovice, Czech Republic, 1–3 June 2018); International Meeting “Clusters and nanostructured materials” (CNM-5’2018) (Uzhgorod, 22–28 October 2018).

**Публікації.** Матеріали дисертації представлено в одній монографії [1], трьох розділах [2–4] двох монографій, 27 статтях [5–31], з яких 22 статті відповідають вимогам до опублікування результатів дисертації [5–26], 17 у наукових фахових виданнях України [5–18, 29–31], 13 у наукових періодичних виданнях інших держав [6, 8, 9, 12, 19–27], матеріалах і тезах конференцій [32–53]. Зазначений перелік публікацій включає 17 публікацій, які індексовані у Scopus [6, 8, 9, 12, 17–27, 31, 32].

# РОЗДІЛ 1

## ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

### 1.1. Квантово-статистичний опис напівобмеженого металу

На сьогоднішній день квантово-статистична теорія фермі–систем з поверхнею поділу ще далека від завершення. Актуальність теоретичного опису таких систем важко переоцінити у зв'язку з важливістю процесів, які відбуваються за наявності поверхні поділу, та бурхливим розвитком експериментальних методів дослідження поверхні.

Найпопулярнішим теоретичним методом дослідження таких систем є метод функціоналу густини [1–5, 88–90] що виник на основі відомого методу Томаса–Фермі [91, 92], який був розроблений для атомів. За своєю природою метод функціоналу густини є одночастинковим підходом і не може коректно врахувати багаточастинкові кореляційні ефекти. Тому найчастіше для функціоналів енергії систем із поверхнею поділу використовують наближення локальної густини, тобто використовують для розрахунків відомі вирази з теорії однорідних систем, замінивши концентрацію електронів  $n$  розподілом електронної густини  $n(\mathbf{r})$ . Такий підхід є дискусійним [93, 94], оскільки наявність поверхні поділу привносить не тільки кількісну, а й якісну зміну різних характеристик електронної системи (наприклад, виникають сили зображення), що принципово не можна врахувати в теорії функціоналу густини.

Для методу функціоналу густини є характерною проблема поверхневої енергії: розрахована за допомогою цього підходу поверхнева енергія напівобмеженого «желе» виявляється від'ємною для великих значень концентрації електронів ( $r_s < 2.5a_B$ , де  $r_s$  — радіус Вігнера-Зейтца,  $a_B$  — радіус Бора) [4]. Це фізично неправильно, поверхнева енергія має бути додатною, інакше метал мав би спонтанно розколюватися. На даний час переважна більшість дослідників схиляються до думки, що причиною від'ємності поверхневої енергії

є заміна дискретної іонної ґратки однорідним додатним фоном. Так, у роботі Ленга та Кона [4] дискретність ґратки враховувалась шляхом використання першого порядку теорії збурень за псевдопотенціалом. У результаті отримано додатну поверхневу енергію, яка задовільно узгоджувалася з експериментальними даними для ряду простих металів. У працях [95–98] Монієр і Педью розробили варіаційну процедуру, яка дозволила врахувати усереднений ефект дискретності введенням добавки до потенціалу всередині металу, яка залежить від структури ґратки та досліджуваної поверхні. Результати для поверхневої енергії виявилися досить близькими до результатів Ленга та Кона і краще узгоджуються з експериментальними даними. Після цього Аппельбаум та Гаман [99], використовуючи наближення локальної густини, провели розрахунки для  $\text{Cu}(111)$ , в яких дискретність іонної ґратки враховувалася без теорії збурень, та отримали добре узгодження з експериментальними даними. Автори всіх цих робіт припускали, що нелокальні обмінно-кореляційні ефекти є незначними і тому ними нехтували. У працях [100, 101] розраховано поверхневу енергію з вар'юванням положенням останнього шару іонів та отримано добре узгодження з експериментальними даними для поверхневої енергії простих металів. У працях [102–104] запропоновано стабілізовану модель «желе», яка полягає у включенні в ефективний потенціал всередині металу усередненої за коміркою Вігнера–Зейтца псевдопотенціальної поправки. У цій моделі отримано додатні значення поверхневої енергії.

Отже, врахування дискретності іонної ґратки дозволило вирішити проблему з від'ємністю поверхневої енергії. Проте не очевидно, що нехтування дискретністю є головною та єдиною причиною розходження теорії з експериментом і що не можна покращити теорію, залишаючись у межах моделі «желе». Були спроби вийти за межі наближення локальної густини. Так, Шміт і Лукас [105], Крейг [106] та Пойкерт [107] розглядали деякі нелокальні вклади в обмінно-кореляційну частину поверхневої енергії, які зумовлені зміною нулевої енергії плазмонів внаслідок появи поверхневих мод під час розділен-

ня кристала на фрагменти. Виявивши добре узгодження цього вкладу з експериментальними даними для поверхневої енергії, автори цих робіт запропонували ототожнювати цю частину поверхневої енергії з повною поверхневою енергією, припускаючи, що інші, невраховані в їх розрахунках, вклади взаємно компенсуються. У працях [108–115] такий підхід активно дискутувався. Для аналізу нелокальних ефектів Гаріс та Джонс [113, 114], Вікборг та Інглсфілд [116], а також Джонсон і Срінівасан [117] отримали вирази для обмінно-кореляційної енергії обмеженого електронного газу. Для електронів у потенціальній ямі з безмежно високими стінками була обчислена обмінна частина поверхневої енергії [113, 114], а також у наближенні хаотичних фаз обмінно-кореляційна та обмінна частини [116]. Порівняння цих величин з розрахованими у наближенні локальної густини показало, що обмінно-кореляційні частини відрізняються приблизно на 10%, обмінні — на 50%, а кореляційні — у 6 разів. Тобто наближення локальної густини значно краще працює для суми обмінної та кореляційної частин енергії, ніж для кожної зокрема (див. також [118]). Подальші розрахунки з використанням більш реалістичних моделей поверхневого бар'єру [119–123], градієнтних розвинень [121, 124–130], аналіз Лангрета та Педью [129, 130] також виявили визначальний вклад наближення локальної густини в обмінно-кореляційну частину енергії. Так, розрахунки [126] показують, що нелокальні поправки не перевищують 16%, хоча відносний вклад нелокальності в повну поверхневу енергію може бути значно більшим (аж до 40%), оскільки для більшості металів обмінно-кореляційна частина поверхневої енергії є більша за повну поверхневу енергію [4].

Пізніші дослідження відновили дискусії щодо коректності використання наближення локальної густини для розрахунків поверхневої енергії. Використання Крочеком та Коном багаточастинкової схеми розрахунку, яка враховує кулонівські взаємодії через ферміївське гіперланцюгове наближення [131, 132], дало значно вищі значення поверхневої енергії, ніж розраховані Ленгом та Коном у наближенні локальної густини [4]. На відміну від цього, значення

поверхневої енергії, які отримані в розрахунках методом функціоналу густини [133] з використанням нелокального функціоналу Лангрета та Мела [134], є значно ближчими до результатів, які отримані в наближенні локальної густини. Розрахунки поверхневої енергії за допомогою квантового методу Монте-Карло [135, 136] показали, що отримані значення поверхневої енергії в області великих концентрацій ( $r_s \leq 2.07a_B$ ) добре узгоджуються з результатами, які отримані за допомогою нелокального функціоналу, а в області менших концентрацій ( $r_s \geq 3.25a_B$ ) добре узгоджуються з результатами, які отримані на основі багаточастинкової схеми Крочека та Кона [131, 132]. У праці [137] зроблено висновок, що наближення локальної густини вносить малі похибки в обмінно-кореляційну частину поверхневої енергії. У цій праці далекодіючі кореляції враховувалися самоузгоджено в наближенні хаотичних фаз, короткодіючі кореляції були включені в часово-залежне наближення локальної густини [9, 138].

У праці [139], використовуючи отримані в працях [140–142] унарну та бінарну функції розподілу з врахуванням кулонівської взаємодії між електронами, розраховано поверхневу енергію та виявлено, що вона додатна в усій області електронної концентрації.

Згадаємо ще працю Такагаші та Онзави [143], в якій проведено розрахунки електронної густини та поверхневої енергії невзаємодіючого електронного газу у полі модельного прямокутного потенціального бар'єру скінченної висоти. Цікаво, що розрахований без самоузгодження розподіл електронної густини є дуже близьким до самоузгоджених розрахунків Ленга та Кона [4], а поверхнева енергія є додатною для усіх концентрацій електронів і в області малих концентраціях близька до знайденої Ленгом та Коном.

У праці [144] проведено варіаційні розрахунки поверхневої енергії без врахування кореляційної енергії. Процедура мінімізації дала величини поверхневої енергії, які є дуже близькими до отриманих Ленгом та Коном [4], тобто поверхнева енергія залишилась від'ємною для великих значень концентрації електронів. У праці [123] розраховано поверхневу енергію шляхом застосуван-

ня теореми Веннімена та Бада [145], яка отримана з формалізму теорії функціоналу густини, та за допомогою варіаційних розрахунків у межах наближення локальної густини. Отримані результати є близькими до результатів Ленга та Кона [4] для малих та середніх концентрацій електронів. Для великих концентрацій розрахунки за теоремою Веннімена та Бада дають додатні, але дуже малі значення поверхневої енергії, розрахунки у наближенні локальної густини дають дещо більші значення, ніж отримані Ленгом та Коном, але від'ємні біля  $r_s = 2a_B$ .

**Модель напівобмеженого «желе».** Нехай є система  $N$  електронів в об'ємі  $V = SL$  у полі додатного заряду, який обмежений площиною поділу  $Z = 0$ , з таким розподілом:

$$\varrho_+(\mathbf{R}_{||}, Z) \equiv \varrho_+(Z) = \varrho_0 \theta(-Z) = \begin{cases} \varrho_0, & Z \leq 0, \\ 0, & Z > 0, \end{cases} \quad (1.1)$$

де  $\theta(x)$  — функція Хевісайда,  $\mathbf{R}_{||} = (X, Y)$ ,  $X, Y \in [-\sqrt{S}/2, +\sqrt{S}/2]$ ,  $S \rightarrow \infty$ ,  $Z \in [-L/2, +L/2]$ ,  $L \rightarrow \infty$ , причому справджується умова електронейтральності

$$\lim_{S, L \rightarrow \infty} \int_S d\mathbf{R}_{||} \int_{-L/2}^{+L/2} dZ \varrho_+(\mathbf{R}_{||}, Z) = eN, \quad e > 0 \quad (1.2)$$

та термодинамічна границя

$$\lim_{N, S, L \rightarrow \infty} \frac{eN}{SL/2} = \lim_{N, V \rightarrow \infty} \frac{eN}{V/2} = \varrho_0. \quad (1.3)$$

У літературі таку модельну систему називають *напівобмежене «желе»* і вона є однією з найпростіших моделей напівобмеженого металу, яка задовільно описує прості метали. Гамільтоніан такої системи має вигляд:

$$H_{\text{jell}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{j=1}^N \int_V d\mathbf{R} \frac{e\varrho_+(\mathbf{R})}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}|} + \frac{1}{2} \int_V d\mathbf{R}_1 \int_V d\mathbf{R}_2 \frac{\varrho_+(\mathbf{R}_1)\varrho_+(\mathbf{R}_2)}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|}, \quad (1.4)$$

де  $\mathbf{r}_j$  — радіус-вектор  $j$ -го електрона, перший доданок — це оператор кінетичної енергії електронів ( $m$  — маса електрона), другий — потенціальна енергія



взаємодії між електронами, третій — енергія взаємодії електронів з додатним зарядом, четвертий — потенціальна енергія додатного заряду,

Виділення із гамільтоніана (1.4) гамільтоніана однорідного «желе»  $H_{\text{jell}}^{\text{unif}}$

$$H_{\text{jell}}^{\text{unif}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{j=1}^N \int_V d\mathbf{R} \frac{e^2 N/V}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}|} + \frac{1}{2} \int_V d\mathbf{R}_1 \int_V d\mathbf{R}_2 \frac{(eN/V)^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|}, \quad (1.5)$$

де фізичний зміст доданків є аналогічним до доданків гамільтоніана (1.4), приводить до такого вигляду гамільтоніана напівобмеженого «желе» [146]:

$$H_{\text{jell}} = H_{\text{jell}}^{\text{unif}} + \sum_{j=1}^N V_{\text{surf}}(\mathbf{r}_j) + \frac{1}{2} \int_V d\mathbf{R}_1 \int_V d\mathbf{R}_2 \frac{\varrho_+(\mathbf{R}_1)\varrho_+(\mathbf{R}_2) - (eN/V)^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|}, \quad (1.6)$$

де

$$V_{\text{surf}}(\mathbf{r}_j) = \int_V d\mathbf{R} \frac{e(eN/V - \varrho_+(\mathbf{R}))}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}|} \quad (1.7)$$

— поверхневий потенціал, у полі якого знаходяться електрони. Цей потенціал формується відхиленням розподілу додатного заряду від однорідного. Так, якщо  $\varrho_+(\mathbf{R})$  є однорідним розподілом  $eN/V$ , то поверхневий потенціал, а також й останній доданок у гамільтоніані (1.6) перетворюються на нуль і у результаті справджується, що  $\lim_{\varrho_+ \rightarrow \frac{eN}{V}} H_{\text{jell}} = H_{\text{jell}}^{\text{unif}}$ . Внаслідок симетрії розглядуваної задачі поверхневий потенціал є функцією лише нормальної до площини поділу координати електрона, а рух електронів у паралельній площині до поверхні поділу є вільним, тобто  $V_{\text{surf}}(\mathbf{r}) \equiv V_{\text{surf}}(z)$ .

Гамільтоніан (1.6) у представленні вторинного квантування, яке побудоване за допомогою одночастинкових хвильових функцій електронів, що знаходяться у полі поверхневого потенціала, є таким [146]:

$$H_{\text{jell}} = \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha} E_{\alpha}(\mathbf{k}_{||}) a_{\alpha}^{\dagger}(\mathbf{k}_{||}) a_{\alpha}(\mathbf{k}_{||}) - \frac{1}{2S} N \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \nu(\mathbf{q}, 0) + \frac{1}{2SL} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_k \nu_k(\mathbf{q}) \rho_k(\mathbf{q}) \rho_{-k}(-\mathbf{q}), \quad (1.8)$$

де

$$E_\alpha(\mathbf{k}_{||}) = \frac{\hbar^2 k_{||}^2}{2m} + \varepsilon_\alpha \quad (1.9)$$

— енергія електрона в стані  $(\mathbf{k}_{||}, \alpha)$ ,  $\alpha$  — деяке квантове число, яке визначається поверхневим потенціалом,  $\mathbf{k}_{||}$  — хвильовий вектор електрона у площині поділу, причому

$$\mathbf{k}_{||} = (k_x, k_y), \quad k_{x,y} = \frac{2\pi n_{x,y}}{\sqrt{S}}, \quad n_{x,y} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (1.10)$$

$a_\alpha^\dagger(\mathbf{k}_{||})$ ,  $a_\alpha(\mathbf{k}_{||})$  — відповідно оператори народження та знищення електрона в стані  $(\mathbf{k}_{||}, \alpha)$  зі стандартними комутаційними співвідношеннями

$$\{a_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||1}), a_{\alpha_2}^\dagger(\mathbf{k}_{||2})\} = \delta_{\mathbf{k}_{||1}, \mathbf{k}_{||2}} \delta_{\alpha_1, \alpha_2},$$

$$N = \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha} a_\alpha^\dagger(\mathbf{k}_{||}) a_\alpha(\mathbf{k}_{||})$$

— оператор кількості електронів,  $\nu(\mathbf{q}, 0) = 2\pi e^2/q$ ,  $\mathbf{q} = (q_x, q_y)$ ,  $q_{x,y} = \frac{2\pi}{\sqrt{S}} m_{x,y}$ ,  $m_{x,y} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ,  $\nu_k(\mathbf{q}) = 4\pi e^2/(q^2 + k^2)$  — тривимірний фур'є-образ кулонівської взаємодії,  $k = 2\pi n/L$ ,  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ,

$$\rho_k(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha, \alpha'} \langle \alpha | e^{-ikz} | \alpha' \rangle a_\alpha^\dagger(\mathbf{k}_{||}) a_{\alpha'}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}) \quad (1.11)$$

— змішане фур'є-представлення локальної густини електронів,

$$\langle \alpha | \dots | \alpha' \rangle = \int_{-L/2}^{+L/2} dz \varphi_\alpha^*(z) \dots \varphi_{\alpha'}(z),$$

функції  $\varphi_\alpha(z)$  задовольняють таке одновимірне стаціонарне рівняння Шредінгера:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V_{\text{surf}}(z) \right] \varphi_\alpha(z) = \varepsilon_\alpha \varphi_\alpha(z).$$

Використання невзаємодіючої системи з гамільтоніаном

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha} E_\alpha(\mathbf{k}_{||}) a_\alpha^\dagger(\mathbf{k}_{||}) a_\alpha(\mathbf{k}_{||}), \quad (1.12)$$

як базисної, призводить до такого виразу для термодинамічного потенціала

лу [146]:

$$\Omega_{\text{jell}} = \Omega_0 - \frac{1}{2S} \langle N \rangle_0 \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \nu(\mathbf{q}, 0) + \Omega_{\text{int}}, \quad (1.13)$$

де

$$\Omega_0 = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi_0 = -\frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha} \ln \left[ 1 + e^{\beta(\mu - E_\alpha(\mathbf{k}_{||}))} \right] \quad (1.14)$$

— термодинамічний потенціал невзаємодіючої системи, який залежить від хімічного потенціалу  $\mu$  взаємодіючих електронів,  $\beta$  — обернена термодинамічна температура,  $H'_0 = H_0 - \mu N$ ,

$$\langle \dots \rangle_0 = \frac{1}{\Xi_0} \text{Sp} (e^{-\beta H'_0} \dots), \quad (1.15)$$

$$\langle N \rangle_0 = \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha} \langle a_\alpha^\dagger(\mathbf{k}_{||}) a_\alpha(\mathbf{k}_{||}) \rangle_0 = \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha} n_\alpha(\mathbf{k}_{||}),$$

$$n_\alpha(\mathbf{k}_{||}) = \frac{1}{e^{\beta(E_\alpha(\mathbf{k}_{||}) - \mu)} + 1} \quad (1.16)$$

— функція розподілу Фермі–Дірака,

$$\Omega_{\text{int}} = -\frac{1}{\beta} \ln \prod_{\mathbf{q} \neq 0} \prod_{\nu} \prod_k \left( \frac{\beta}{SL} \nu_k(\mathbf{q}) \right)^{-1/2} \int (d\omega) J_G(\omega), \quad (1.17)$$

$\nu = 2\pi n/\beta$  ( $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) — бозівські частоти,  $(d\omega)$  — елемент фазового простору,

$$(d\omega) = \prod_{\mathbf{q} > 0} \prod_{k \geq 0} \prod_{\nu \geq 0} \frac{d\omega_k^c(\mathbf{q}, \nu)}{\sqrt{\pi}} \frac{d\omega_k^s(\mathbf{q}, \nu)}{\sqrt{\pi}},$$

$$\omega_k(\mathbf{q}, \nu) = \omega_k^c(\mathbf{q}, \nu) + i\omega_k^s(\mathbf{q}, \nu),$$

$$\omega_k^c(\mathbf{q}, \nu) = \omega_{-k}^c(-\mathbf{q}, -\nu),$$

$$\omega_k^s(\mathbf{q}, \nu) = -\omega_{-k}^s(-\mathbf{q}, -\nu),$$

$$J_G(\omega) = \exp \left[ -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{k_1, k_2} \sum_{\nu} \left( \frac{\beta}{S} g_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu) \right)^{-1} \omega_{k_1}(\mathbf{q}, \nu) \omega_{k_2}(-\mathbf{q}, -\nu) \right], \quad (1.18)$$

$g_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu)$  — фур'є-образ ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії,

$$\left( \frac{\beta}{S} g_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu) \right)^{-1} = \left( \frac{\beta}{SL} \nu_{k_1}(\mathbf{q}) \right)^{-1} \delta_{k_1 + k_2, 0} - D_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu). \quad (1.19)$$

Функція  $D_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu)$  визначається таким матричним співвідношенням:

$$\mathbf{D} = \overline{\mathfrak{M}} (\mathbf{I} + \mathbf{V} \overline{\mathfrak{M}})^{-1} =$$

$$= \overline{\mathfrak{M}} - \overline{\mathfrak{M}} \mathbf{V} \mathbf{D}, \quad (1.20)$$

де  $\mathbf{I}$  — одинична матриця,  $\mathbf{V} = \left\| \frac{\beta}{SL} \nu_{k_1}(\mathbf{q}) \delta_{k_1+k_2,0} \right\|$ ,

$$\mathbf{D} = \left\| D_{k_1,k_2}(\mathbf{q}, \nu, -\mathbf{q}, -\nu) \right\|, \quad \overline{\mathfrak{M}} = \left\| \overline{\mathfrak{M}}_{k_1,k_2}(\mathbf{q}, \nu, -\mathbf{q}, -\nu) \right\|,$$

$$\overline{\mathfrak{M}}_{k_1,k_2}(\mathbf{q}, \nu, -\mathbf{q}, -\nu) = i^2 \langle T \rho_{k_1}(\mathbf{q}, \nu) \rho_{k_2}(-\mathbf{q}, -\nu) \rangle$$

— двочастинкова кореляційна функція, в якій усереднення виконується із гамільтоніаном усієї системи, тобто

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{\Xi} \text{Sp} \left( e^{-\beta(H_{\text{fcl}} - \mu N)} \dots \right).$$

Гауссівський функціональний інтеграл (1.17) легко обчислюється, результат є таким [146]:

$$\Omega_{\text{int}} = -\frac{1}{2\beta} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\nu} \ln \frac{\det g(\mathbf{q}, \nu)}{\prod_k \frac{1}{L} \nu_k(\mathbf{q})}. \quad (1.21)$$

З цього виразу видно, що для подальшого розрахунку  $\Omega_{\text{int}}$  необхідно розрахувати визначник матриці, розмір якої є безмежним. Крім того, для цього необхідно знати ефективний потенціал міжелектронної взаємодії, фур'є-образ якого задовольняє матричне рівняння (1.19), яке можна переписати так:

$$g_{k_1,k_2}(\mathbf{q}, \nu) = \frac{1}{L} \nu_{k_1}(\mathbf{q}) \delta_{k_1+k_2,0} + \frac{\beta}{SL} \sum_k \nu_{k_1}(\mathbf{q}) D_{-k_1,k}(\mathbf{q}, \nu) g_{k,k_2}(\mathbf{q}, \nu) \quad (1.22)$$

або в  $(\mathbf{q}, z)$ -представленні

$$g(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2) = \nu(\mathbf{q}, z_1 - z_2) + \frac{\beta}{SL^2} \int_{-L/2}^{+L/2} dz \int_{-L/2}^{+L/2} dz' \nu(\mathbf{q}, z_1 - z') D(\mathbf{q}, \nu, z', z) g(\mathbf{q}, \nu, z, z_2), \quad (1.23)$$

Це інтегральне рівняння у різних наближеннях розв'язувалося у працях [147–152].

У загальній схемі врахування три- та чотиричастинкових кореляційних функцій [146, 147] для двочастинкової кореляційної функції в наближенні «нуль сум за  $(\mathbf{q}, \nu)$ »  $\overline{\mathfrak{M}}_{k_1,k_2}^0(\mathbf{q}, \nu, -\mathbf{q}, -\nu)$  отримано таке матричне рівняння:

$$\overline{\mathfrak{M}}_{k_1,k_2}^0(\mathbf{q}, \nu, -\mathbf{q}, -\nu) = \mathfrak{M}_{k_1,k_2}^0(\mathbf{q}, \nu, -\mathbf{q}, -\nu) +$$

$$+ \frac{\beta}{SL} \sum_k \mathfrak{M}_{k_1, k}^0(\mathbf{q}, \nu, -\mathbf{q}, -\nu) \nu_k(\mathbf{q}) \overline{\mathfrak{M}}_{-k, k_2}^0(\mathbf{q}, \nu, -\mathbf{q}, -\nu),$$

яке можна записати так:

$$\begin{aligned} \overline{\mathfrak{M}}^0 &= \mathfrak{M}^0 + \mathfrak{M}^0 V(\mathbf{q}) \overline{\mathfrak{M}}^0 = \\ &= \mathfrak{M}^0 + \mathfrak{M}^0 V(\mathbf{q}) \mathfrak{M}^0 + \mathfrak{M}^0 V(\mathbf{q}) \mathfrak{M}^0 V(\mathbf{q}) \mathfrak{M}^0 + \dots = \\ &= \mathfrak{M}^0 + \mathfrak{M}^0 \mathbf{G}^0(\mathbf{q}, \nu) \mathfrak{M}^0 = \\ &= \mathfrak{M}^0 \left[ \mathbf{I} + \mathbf{G}^0(\mathbf{q}, \nu) \mathfrak{M}^0 \right], \end{aligned} \quad (1.24)$$

де  $\mathbf{G}^0(\mathbf{q}, \nu) = \frac{\beta}{S} \|g_{k_1, k_2}^0(\mathbf{q}, \nu)\|$ ,  $g_{k_1, k_2}^0(\mathbf{q}, \nu)$  — ефективний потенціал міжелектронної взаємодії у наближенні хаотичних фаз,  $\mathfrak{M}^0 = \|\mathfrak{M}_{k_1, k_2}^0(\mathbf{q}, \nu, -\mathbf{q}, -\nu)\|$ ,  $\mathfrak{M}_{k_1, k_2}^0(\mathbf{q}, \nu, -\mathbf{q}, -\nu)$  — двочастинкова кореляційна функція електронів без врахування кулонівської взаємодії між ними,  $\overline{\mathfrak{M}}^0 = \|\overline{\mathfrak{M}}_{k_1, k_2}^0(\mathbf{q}, \nu, -\mathbf{q}, -\nu)\|$ . Для отримання виразу (1.24) було використано інтегральне рівняння (1.23) для ефективного потенціалу парної міжелектронної взаємодії у наближенні хаотичних фаз, яке у матричному вигляді є таким:

$$\mathbf{G}^0(\mathbf{q}, \nu) = \mathbf{V}(\mathbf{q}) + \mathbf{V}(\mathbf{q}) \mathfrak{M}^0 \mathbf{G}^0(\mathbf{q}, \nu).$$

Матричне рівняння (1.24) в  $(\mathbf{q}, z)$ -представленні перетворюється на таке інтегральне рівняння:

$$\begin{aligned} \overline{\mathfrak{M}}^0(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2) &= \mathfrak{M}^0(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2) + \\ &+ \frac{\beta}{SL^2} \int_{-L/2}^{+L/2} dz \int_{-L/2}^{+L/2} dz' \mathfrak{M}^0(\mathbf{q}, \nu, z_1, z) g^0(\mathbf{q}, \nu, z, z') \mathfrak{M}^0(\mathbf{q}, \nu, z', z_2). \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}^0(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2) &= \sum_{k_1, k_2} e^{ik_1 z_1 + ik_2 z_2} \mathfrak{M}_{k_1, k_2}^0(\mathbf{q}, \nu, -\mathbf{q}, -\nu) = \\ &= \frac{L^2}{\beta} \sum_{\mathbf{k}_{||, \alpha_1, \alpha_2}} \frac{n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||}) - n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q})}{-i\nu + E_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||}) - E_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q})} \varphi_{\alpha_1}^*(z_1) \varphi_{\alpha_2}(z_1) \varphi_{\alpha_2}^*(z_2) \varphi_{\alpha_1}(z_2). \end{aligned} \quad (1.25)$$

**Поправка на локальне поле.** Для періодичних металевих систем концепція локального поля є загальноприйнятим способом врахування кореляційних ефектів, а поправка на локальне поле — одна з універсальних характеристик си-

стем взаємодіючих частинок, яка визначає функцію діелектричної проникності та кореляційні ефекти. Ця характеристика найповніше вивчена для однорідної електронної рідини. Загальні властивості поправки на локальне поле є добре відомими, проте її мікроскопічна теорія ще далека від свого завершення. Цьому присвячені праці [153–156], в яких у межах базисного підходу отримано інтегральні рівняння для поправки на локальне поле в наближенні три- та чотиричастинкових кореляційних функцій базисної системи (у ролі базисної системи використовується ідеальна система електронів).

Для просторово неоднорідних електронних систем така теорія є практично нерозвинутою. Усі розрахунки для неоднорідних систем виконуються, як правило, з використанням наближення локальної густини в методі функціоналу густини [1–5, 88–90] або у наближенні хаотичних фаз [139–142, 148–150, 157–159]. Метод функціоналу густини за своєю суттю є одночастинковим підходом і не дає змоги коректно врахувати колективні явища [160, 161]. Причиною використання наближення хаотичних фаз у базисному підході є надзвичайні ускладнення, які виникають внаслідок відсутності періодичності в просторово обмежених системах. Для ілюстрації цього можна згадати, що тоді як у цьому підході для двочастинкової кореляційної функції в просторово однорідній системі отримуємо просте алгебраїчне рівняння [153–156] (у наближенні хаотичних фаз), то у разі неоднорідної системи — матричне рівняння, розв’язати яке аналітично вдається лише наближено.

У праці [147] викладено загальну схему врахування три- та чотиричастинкових кореляційних функцій базової неоднорідної фермі-системи, проте практична її реалізація є надзвичайно складною. Для того, щоб обійти ці труднощі у праці [162] запропоновано простий підхід для врахування поправки на локальне поле. Цей підхід використовує відомі для неї результати з теорії однорідної електронної рідини, проте він враховує ефекти зображення, які є принциповими для просторово обмежених електронних систем. У межах цього підходу для двочастинкової кореляційної функції  $\overline{\overline{m}}$  отримано таке матричне

рівняння:

$$\overline{\mathfrak{M}} = \mathfrak{M}^0 + \mathfrak{M}^0 V (\mathbf{I} - \mathcal{G}) \overline{\mathfrak{M}}, \quad (1.26)$$

яке у разі однорідного електронного газу перетворюється на скалярне рівняння, розв'язок якого є добре відомим із теорії однорідної електронної системи [153–156, 163–165]:

$$\overline{\mathfrak{M}} = \frac{\mathfrak{M}^0}{1 - \mathfrak{M}^0 V (1 - \mathcal{G})}.$$

Припущення, що матриця  $\mathcal{G}$  є діагональною ( $\mathcal{G}_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu) = \mathcal{G}_{k_1, k_1}(\mathbf{q}, \nu) \delta_{k_1, k_2}$ ), приводить матричне рівняння (1.26) до такого інтегрального рівняння в  $(\mathbf{q}, z)$ -представленні:

$$\begin{aligned} \overline{\mathfrak{M}}(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2) = \mathfrak{M}^0(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2) + \frac{\beta}{SL^2} \int_{-L/2}^{+L/2} dz \int_{-L/2}^{+L/2} dz' \mathfrak{M}^0(\mathbf{q}, \nu, z_1, z) \times \\ \times [\nu(\mathbf{q}, z - z') - \bar{\nu}(\mathbf{q}, z - z')] \overline{\mathfrak{M}}(\mathbf{q}, \nu, z', z_2), \end{aligned} \quad (1.27)$$

де  $\bar{\nu}_k(\mathbf{q}) = \mathcal{G}_k(\mathbf{q}) \nu_k(\mathbf{q})$ ,  $\bar{\nu}(\mathbf{q}, z - z') = \frac{1}{L} \sum_k e^{ik(z-z')} \bar{\nu}_k(\mathbf{q})$ . Зауважимо, що хоча і матрицю поправки на локальне поле  $\mathcal{G}$  взято у діагональній формі, тим не менше, за рахунок того, що  $\bar{\nu}(\mathbf{q}, z - z')$  знаходиться в інтегральному рівнянні, в  $\overline{\mathfrak{M}}(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2)$  будуть враховані ефекти сил зображення, які пов'язані з поправкою на локальне поле.

Матричне рівняння (1.22) для ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії можна розв'язувати за допомогою ітерацій, тобто

$$\begin{aligned} g_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu) &= \frac{1}{L} \nu_{k_1}(\mathbf{q}) + \frac{\beta}{SL} \sum_k \nu_{k_1}(\mathbf{q}) D_{-k_1, k}(\mathbf{q}, \nu) g_{k, k_2}(\mathbf{q}, \nu) = \\ &= \frac{1}{L} \nu_{k_1}(\mathbf{q}) + \frac{\beta}{SL^2} \nu_{k_1}(\mathbf{q}) D_{-k_1, -k_2}(\mathbf{q}, \nu) \nu_{k_2}(\mathbf{q}) + \\ &+ \frac{\beta^2}{S^2 L^3} \sum_k \nu_{k_1}(\mathbf{q}) D_{-k_1, k}(\mathbf{q}, \nu) \nu_k(\mathbf{q}) D_{k, -k_2}(\mathbf{q}, \nu) \nu_{k_2}(\mathbf{q}) + \dots = \\ &= \frac{1}{L} \nu_{k_1}(\mathbf{q}) + \frac{\beta}{SL^2} \nu_{k_1}(\mathbf{q}) \left( D_{-k_1, -k_2}(\mathbf{q}, \nu) + \right. \\ &\left. + \frac{\beta}{SL} \sum_k D_{-k_1, k}(\mathbf{q}, \nu) \nu_k(\mathbf{q}) D_{k, -k_2}(\mathbf{q}, \nu) + \dots \right) \nu_{k_2}(\mathbf{q}) \end{aligned} \quad (1.28)$$

або у матричному вигляді

$$\begin{aligned} \mathbf{G} &= \mathbf{V} + \mathbf{VDG} = \\ &= \mathbf{V} + \mathbf{V}(\mathbf{D} + \mathbf{DVD} + \mathbf{DVDVD} + \dots) \mathbf{V} = \\ &= \epsilon^{-1} \mathbf{V}, \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} \epsilon^{-1} &= \mathbf{I} + \mathbf{VD} + \mathbf{DVD} + \mathbf{DVDVD} + \dots = \\ &= (\mathbf{I} - \mathbf{VD})^{-1} \end{aligned} \quad (1.29)$$

або  $\epsilon = \mathbf{I} - \mathbf{VD}$  — матриця діелектричної проникності,  $\epsilon = \|\epsilon_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu)\|$ .

Підставивши (1.20) в (1.29), для оберненої матриці діелектричної проникності отримуємо такий вираз:

$$\epsilon^{-1} = \mathbf{I} + \mathbf{V}\overline{\mathfrak{M}} \quad (1.30)$$

Згідно з (1.20) у матричному вигляді можна записати, що

$$\begin{aligned} \overline{\mathfrak{M}} &= \mathbf{D}(\mathbf{I} - \mathbf{VD})^{-1} = \\ &= \mathbf{D} + \mathbf{DVD} + \mathbf{DVDVD} + \dots \end{aligned}$$

Тоді ряд у круглих дужках формули (1.28) можна підсумувати і його сума дорівнює двочастинковій кореляційній функції  $\overline{\mathfrak{M}}_{-k_1, -k_2}(\mathbf{q}, \nu)$ . У результаті цього для ефективного потенціалу парної міжелектронної взаємодії отримуємо такий вираз:

$$g_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu) = \frac{1}{L} \nu_{k_1}(\mathbf{q}) + \frac{\beta}{SL^2} \sum_k \nu_{k_1}(\mathbf{q}) \overline{\mathfrak{M}}_{-k_1, k}(\mathbf{q}, \nu) \nu_{k_2}(\mathbf{q})$$

або в  $(\mathbf{q}, z)$ -представленні:

$$\begin{aligned} g(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2) &= \nu(\mathbf{q}, z_1 - z_2) + \\ &+ \frac{\beta}{SL^2} \int_{-L/2}^{+L/2} dz \int_{-L/2}^{+L/2} dz' \nu(\mathbf{q}, z_1 - z) \overline{\mathfrak{M}}(\mathbf{q}, \nu, z, z') \nu(\mathbf{q}, z' - z_2), \end{aligned} \quad (1.31)$$

де двочастинкова кореляційна функція  $\overline{\mathfrak{M}}(\mathbf{q}, \nu, z, z')$  є розв'язком інтегрального рівняння (1.27).



## 1.2. Статистичний опис дифузійних процесів

У цьому підрозділі коротко розглянуто дослідження процесів аномальної дифузії в конденсованих системах, степеневі розподіли та відповідні статистики Тсалліса та Рені, а також рівняння дифузії Фоккера–Планка. Оглянуто праці, які стосуються моделювання субдифузійного імпедансу для електролітичних систем, побудови рівнянь дифузії, кінетичних рівнянь у дробових похідних. Також оглянуто основні праці, які стосуються проблем необхідності узгодженого опису кінетичних та гідродинамічних процесів у густих газах та рідинах, які далекі від рівноваги, коли багаточастинковими кореляціями, що пов'язані з локальними законами збереження, не можна нехтувати. Крім того, наведено стислий виклад методу нерівноважного статистичного оператора Зубарева у статистиці Рені, за допомогою якого проводилися подальші дослідження у представленій дисертаційній роботі.

**Математичне моделювання аномальних процесів дифузії.** У дослідженнях явищ аномальної дифузії у пористих середовищах [166–178], у неупорядкованих системах [179,180], фізиці плазми [181–186], турбулентних [52,187,188], кінетичних і реакційно-дифузійних процесах [188–196], квантовій механіці [197–201] та ін. [202–205] інтеграли та похідні дробового порядку [206,207] знайшли своє природне та необхідне застосування.

Експериментальні дані про різні процеси аномальної дифузії вказують на те, що не тільки закон поширення, але і форма дифузійного пакету суттєво відрізняється від нормальної дифузії [166,180,188,204,205]. Для опису аномальної дифузії у різних фізико-хімічних системах розвинуто підходи зі змінними коефіцієнтами дифузії [208], на основі степеневих кореляцій дробового порядку [209], дробових похідних [52,187,188], узагальнень рівняння Фоккера–Планка [170,188,210], узагальнень статистичної механіки (екстенсивної та неекстенсивної) на основі ентропії Тсалліса [40,71,211], Рені [71,87] та ін. На основі цього виявлено, що математичною основою аномальної дифузії є рівняння у дробових похідних [166,188]. Зокрема, у працях [166,204,205,212,213],

досліджуючи тривимірні моделі аномальної дифузії, отримано основні рівняння аномальної дифузії зі загальних принципів стохастичної теорії випадкових процесів на основі інтегральних рівнянь Чепмена–Колмогорова для ймовірностей переходу. Розв’язки цих рівнянь утворюють новий клас розподілів, які називаються дробово-стійкими. Тобто, ці розподіли є розв’язками рівнянь у частинних похідних дробового порядку, які узагальнюють звичайні рівняння дифузії на випадок аномальної дифузії. Частковим випадком дробово-стійких розподілів є розподіл Гаусса, що відповідає нормальній дифузії. Важливо зазначити, що отримані рівняння для аномальної дифузії у дробових похідних містять коефіцієнт дифузії як сталу величину у часі і просторі. З іншої сторони, коефіцієнти дифузії пов’язані із часовими кореляційними функціями «потік–потік» (формули Гріна–Кубо), які містять механізми дифузійного переносу з точки зору нерівноважної статистичної механіки.

На сьогоднішній день поруч із феноменологічними підходами до побудови рівнянь Фоккера–Планка, рівняння дифузії, його узагальнення — рівняння Кеттано у дробових похідних, існують інші два підходи побудови таких рівнянь: ймовірнісний, виходячи з рівнянь Чепмена–Колмогорова в стохастичній теорії випадкових процесів [166, 188, 214], та статистичний, який базується на методі проекційних операторів (функцій пам’яті) [192, 215–221] та рівнянні Ліувілля в дробових похідних [222–235]. Зокрема, у межах останнього підходу отримано ланцюжок кінетичних рівнянь ББГКІ (Боголюбов–Борн–Грін–Кірквуд–Івон) у дробових похідних [222, 223, 230], рівняння переносу, рівняння дифузії та рівняння Гайзенберга [226–228] у дробових похідних. Такий підхід формулюється для негамільтонових систем та у разі виконання умов Гельмгольца для координатних та імпульсних похідних від узагальнених імпульсів і сил справджується для гамільтонових систем з оборотним у часі рівнянням Ліувілля у дробових похідних.

У праці [236] запропоновано необоротні у часі рівняння руху Гамільтона та рівняння Ліувілля для динаміки класичних частинок у просторі з мульти-

фрактальним часом. Використавши означення дробової похідної та інтеграла Рімана–Ліувілля, отримано необоротне у часі рівняння Ліувілля у дробових похідних з мультифрактальною часовою вимірністю. У працях [237, 238] отримано кінетичні рівняння у підході Клімонтовича для систем з фрактальною структурою, зокрема для опису дифузійних процесів у просторі координат та імпульсу. Подібний підхід побудови дробово-часового узагальнення для рівняння Ліувілля та рівняння Цванцига (у формалізмі проектування) був запропонований у праці [239]. Підхід на основі методу проекційних операторів (функцій пам'яті), який розвинутий у працях [192, 215–221, 240], ґрунтується на моделюванні частотної залежності функцій пам'яті з використанням математичного апарату дробових похідних та інтегралів [166, 206, 207, 241]. У працях Нігматулліна [215–217], фактично вперше отримано рівняння типу дифузії у дробових похідних за часом для середнього значення густини спіну [215], середнього значення вектора поляризації [216] та концентрації носіїв заряду [217]. У праці [218] обґрунтовано рівняння у дробових похідних та наведено необоротне у часі рівняння Ліувілля з дробовою похідною за часом. У такому підході отримано важливі результати, зокрема, побудовано мікроскопічну модель недеб'євської діелектричної релаксації, узагальнивши закон Кола–Кола [221], Кола–Девідсона [219]. У праці [240] на основі фрактальної природи процесів переносу носіїв заряду, досліджено низькочастотну поведінку провідності з врахуванням ефектів поляризації електрода, що добре узгоджується з результатами експериментальних досліджень.

**Кінетика та гідродинаміка конденсованих систем, які далекі від рівноваги. Статистика Тсалліса та Рені.** На сьогоднішній день дослідження нелінійних флуктуацій у густих газах, рідинах, густій плазмі, у процесах турбулентності, динаміці фазових переходів, хімічних реакціях, процесах самоорганізації залишаються актуальними [62, 242–259], як на кінетичному, так і на гідродинамічному рівнях опису. Нерівноважні стани таких систем є далекими від рівноваги. Тому, з одного боку, є важливим вивчення процесів, які приво-

дять до появи стійких станів з характерними часами життя, а з іншого боку є важливим дослідження процесів релаксації системи до нерівноважних станів, які вже добре вивчені, наприклад, у випадку густих газів, рідин до станів, які описуються в рамках теорії молекулярної гідродинаміки [260–263].

Однією з важливих особливостей нерівноважних явищ у густих газах, рідинах (складних рідинах), густій плазмі (пиловій плазмі) є те, що кінетичні та гідродинамічні процеси необхідно розглядати узгоджено [264–269]. У таких дослідженнях застосовуються різні статистичні підходи на основі ентропії Гіббса–Шеннона [21, 24, 270–272] та її узагальнень — ентропії Тсалліса [78], Рені [49, 50, 52], Шарми–Міттала [63, 64], а також суперстатистики [51, 65, 66].

Використання розподілу Гіббса для дослідження складних фізичних систем і явищ, зокрема, самоорганізаційних та фрактальних структур, субдифузії, турбулентності, хімічних реакцій, а також різних економічних, соціальних та біологічних систем не забезпечує узгодження із спостережуваними явищами. Як виявляється у багатьох дослідженнях [166, 273], для таких систем характерні степеневі розподіли. Вони не отримуються із принципу максимуму ентропії Гіббса–Шеннона, на якому ґрунтується як рівноважна, так і нерівноважна статистична термодинаміка [18, 21, 270, 272]. Це спричинило численні спроби побудови узагальненої статистики, яка б забезпечила степеневу асимптотику функції розподілу. Така узагальнена статистика може бути побудована на основі декількох ентропій. Серед них важливе місце посідають ентропія Рені та ентропія Тсалліса.

Ентропія Тсалліса широко використовується у різних напрямках неекстенсивної статистичної механіки (див. праці [40, 42, 211] та посилання у них). Важливим прикладами є явища субдифузії [74, 258] та турбулентності [76, 77], дослідження коефіцієнтів переносу у газах і плазмі [83], а також квантових дисипативних систем [85]. У межах формалізму Тсалліса досліджувались флуктуації енергії [274], кінетика нерівноважної плазми [275], проблеми самогравітаційних [276] та складних систем [277, 278]. У працях [279–281] статистика

Тсалліса застосовувалась до хімічних реакцій, зокрема, до нелінійних рівнянь реакційно-дифузійних процесів, які були отримані у праці [279].

Поряд із широким застосуванням ентропії Тсалліса як узагальнення ентропії Гіббса–Шеннона, ентропія Рені також притягує значний інтерес дослідників [53, 56, 58, 59, 61, 71, 228, 282–284]. Зокрема, у праці [58] показано, що індекс  $q$  можна пов'язати з теплоємністю системи. Важливо відзначити праці [87, 285], в яких метод нерівноважного статистичного оператора та ентропія Рені використовуються для опису далеких від рівноваги системи. Зокрема, нерівноважний  $q$ -залежний розподіл Рені, а також узагальнені функції розподілу бозонів і ферміонів були отримані у праці [285], в якій також описані експерименти з аномальною люмінісценцією у нанометрових квантових точках, які знаходяться у напівпровідникових гетероструктурах. Статистичний підхід для опису фрактальних фізико-хімічних систем на основі нефіковських дифузійних процесів був запропонований у праці [87], в якій проводились дослідження аномальної дифузії у фракталоподібних електродах мікробатарей. Неекстенсивний підхід [286], як і інші підходи [287, 288], що приводять до рівняння Лінбланда, використовувались для опису явищ декогеренції у квантовій механіці. Праці [259, 289, 290] присвячені дослідженням нелінійної кінетики на основі рівнянь Крамерса, Больцмана та Фоккера–Планка в рамках узагальненої статистики.

Башкіров у працях [58, 59, 61, 228] для опису складних систем запропонував використовувати ентропію Рені [49, 50] як статистичної ентропії, що залежить від параметра  $q$  ( $0 < q \leq 1$ ) та у разі  $q = 1$  співпадає з ентропією Гіббса–Шеннона. Виходячи з принципу максимуму ентропії Рені для рівноважного випадку отримано степеневий розподіл Рені, який для  $q = 1$  переходить у канонічний розподіл Гіббса. Величина  $\eta = 1 - q$  розглядається як параметр порядку, з ростом якого статистична ентропія Рені зростає до свого максимуму, якому відповідає степеневий розподіл Рені. Причому, для  $\eta = 0$  похідна від ентропії Рені за параметром  $\eta$  має стрибок, тобто має місце своєрідний фа-

зовий перехід системи у більш впорядкований рівноважний стан. Властивості ентропії Рені розглянуто у книгах [49, 51, 52].

Важливо зазначити, що ентропія Тсалліса є лінійним наближенням ентропії Рені у розвиненні останньої у ряд в околі точки  $q = 1$ . У результаті цього ентропія Тсалліса стає неадитивною. Ентропії Рені та Тсалліса можуть бути пов'язані за допомогою простої монотонної функції. Тому екстримізація однієї з них, так само як і нормованої ентропії Тсалліса [38, 39], за однакових умов приводить до степеневих розподілів одного і того ж вигляду. Незважаючи на це, ентропії Рені та Тсалліса сильно відрізняються, ці відмінності є важливими для дослідження термодинамічних систем. Наприклад, ентропія Тсалліса є вгнутою функцією для всіх  $q > 0$ , тоді як ентропія Рені вгнута лише для  $0 < q < 1$ . У праці [54] запропоновано спосіб дослідження узагальнених ентропій на стійкість. Зокрема, показано, що ентропія Рені є нестійкою для всіх  $q \neq 0$ . Натомість, Абе у працях [43, 44] показав стійкість ентропії Тсалліса для всіх  $q > 0$  та нестійкість нормованої ентропії Тсалліса.

**Метод нерівноважного статистичного оператора Зубарєва в статистиці Рені.** Одним із важливих методів дослідження у теорії нерівноважних процесів є метод нерівноважного статистичного оператора Зубарєва [18, 21, 270, 272], який успішно застосовувався до проблем кінетичної теорії, гідродинаміки рідин, газів, плазми, фізики твердого тіла, фізичної хімії та ін. Проведені у представленій дисертаційній роботі дослідження базуються на цьому методі, тому тут його коротко розглянуто.

В основі метода нерівноважного статистичного оператора лежить ідея Боголюбова [291] скороченого опису системи, яка полягає у тому, що нерівноважний макроскопічний стан системи описується набором спостережуваних величин  $\langle \hat{P}_m \rangle^t$ , які є середніми значеннями базисних динамічних змінних  $\hat{P}_m$ . За допомогою цих змінних здійснюється огрублений опис еволюції системи на вибраній шкалі часу. У методі нерівноважного статистичного оператора рівняння переносу для середніх значень  $\langle \hat{P}_m \rangle^t$  вибраного набору динамічних змінних

отримуються за допомогою нерівноважного статистичного оператора (нерівноважної функції розподілу)  $\varrho(x^N; t)$ , яка є розв'язком рівняння Ліувілля з граничною умовою. Необхідно знайти такі розв'язки рівняння Ліувілля

$$\frac{\partial}{\partial t} \varrho(x^N; t) + i L_N \varrho(x^N; t) = 0,$$

з початковою умовою

$$\varrho(x^N; t)_{t=t_0} = \varrho_{\text{rel}}(x^N; t_0),$$

де  $\varrho_{\text{rel}}(x^N; t_0)$  — релевантний статистичний оператор (релевантна функція розподілу), що залежать від часу тільки через значення деякого набору спостережуваних змінних, яких достатньо для опису нерівноважного стану системи і які не залежать від вибору початкового моменту часу. Причому

$$\langle \dots \rangle^t = \int d\Gamma_N \dots \varrho(x^N; t),$$

а функція  $\varrho(x^N; t)$  є симетричною відносно перестановок  $x_l \leftrightarrow x_j$  фазових координат будь-якої пари частинок і задовольняє умову нормування

$$\int d\Gamma_N \varrho(x^N; t) = 1, \quad d\Gamma_N = \frac{(dx)^N}{(2\pi\hbar)^{3N} N!},$$

де  $dx = d\mathbf{p} d\mathbf{r}$ ,  $x = \{\mathbf{p}, \mathbf{r}\}$  — координати фазового простору частинок.

Шуканий розв'язок рівняння Ліувілля для  $\varrho(x^N; t)$  можна записати у такому вигляді [18, 21, 270, 272]:

$$\varrho(x^N; t) = \varepsilon \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} e^{iL_N(t'-t)} \varrho_{\text{rel}}(x^N; t') dt',$$

проінтегрувавши частинами, отримуємо, що

$$\varrho(x^N; t) = \varrho_{\text{rel}}(x^N; t) - \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} e^{iL_N(t'-t)} \left( \frac{\partial}{\partial t'} + iL_N \right) \varrho_{\text{rel}}(x^N; t') dt'$$

або з врахуванням проектування, яке виключає часові похідні від  $\varrho_{\text{rel}}(x^N; t)$  [18, 21, 270, 272]:

$$\varrho(x^N; t) = \varrho_{\text{rel}}(x^N; t) - \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T(t, t') (1 - P_{\text{rel}}(t')) iL_N \varrho_{\text{rel}}(x^N; t') dt', \quad (1.32)$$

де  $\varepsilon \rightarrow +0$  після термодинамічного переходу. Тут  $iL_N$  — оператор Ліувілля

взаємодіючих частинок з масою  $m$ , координатами  $\mathbf{r}_j$ , імпульсами  $\mathbf{p}_j$  та парним потенціалом взаємодії  $\Phi(|\mathbf{r}_{ij}|)$ , що у загальному випадку задається таким співвідношенням:

$$iL_N = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \Phi(r_{ij}) \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \right),$$

де  $T(t, t')$  — оператор еволюції у часі з врахуванням проектування:

$$T(t, t') = \exp_+ \left\{ - \int_{t'}^t (1 - P_{\text{rel}}(t'')) iL_N dt'' \right\},$$

$P_{\text{rel}}(t)$  — проекційний оператор Кавасакі–Гантона, що входить у рівняння (1.32) і визначається структурою функції  $\varrho_{\text{rel}}(x^N; t)$ . Він діє на функції розподілу за правилом

$$\begin{aligned} P_{\text{rel}}(t)\varrho' = & \left\{ \varrho_{\text{rel}}(x^N; t) - \sum_n \frac{\delta \varrho_{\text{rel}}(x^N; t)}{\delta \langle \hat{P}_n \rangle^t} \langle \hat{P}_n \rangle^t \right\} \int \varrho' d\Gamma_N + \\ & + \sum_n \frac{\delta \varrho_{\text{rel}}(x^N; t)}{\delta \langle \hat{P}_n \rangle^t} \int \hat{P}_n \varrho' d\Gamma_N \end{aligned}$$

та має такі операторні властивості:

$$P_{\text{rel}}(t)\varrho(x^N; t) = \varrho_{\text{rel}}(x^N; t),$$

$$P_{\text{rel}}(t)\varrho_{\text{rel}}(x^N; t) = \varrho_{\text{rel}}(x^N; t),$$

$$P_{\text{rel}}(t)P_{\text{rel}}(t') = P_{\text{rel}}(t).$$

Нерівноважний статистичний оператор (нерівноважну функцію розподілу)  $\varrho(x^N; t)$  можна знайти за допомогою методу нерівноважного статистичного оператора з використанням принципу максимуму ентропії Рені [62], тобто  $\varrho_{\text{rel}}(x^N; t)$  знаходиться з умови максимуму функціоналу ентропії Рені

$$S^R[\varrho] = \frac{1}{1-q} \ln \int d\Gamma_N \varrho^q(t).$$

За фіксованих параметрах скороченого опису  $\int d\Gamma_N \hat{P}_n \varrho(x^N; t) = \langle \hat{P}_n \rangle^t$  та збереженні умови нормування  $\int d\Gamma_N \varrho_{\text{rel}}(x^N; t) = 1$  відповідний функціонал має такий вигляд:

$$L^R[\varrho] = \frac{1}{1-q} \ln \int d\Gamma_N \varrho^q(t) - \alpha \int d\Gamma_N \varrho(t) - \sum_n F_n(t) \int d\Gamma_N \hat{P}_n \varrho(t),$$



де  $\alpha$  та  $F_n(t)$  — множники Лагранжа. З рівності нулів функціональної похідної від  $L^R(\varrho)$

$$\frac{\delta L^R[\varrho]}{\delta \varrho} = \frac{q}{1-q} \frac{\varrho^{q-1}(t)}{\int d\Gamma_N \varrho^q(t)} - \alpha - \sum_n F_n(t) \hat{P}_n = 0,$$

отримується такий релевантний статистичний оператор [62]:

$$\varrho_{\text{rel}}(t) = \frac{1}{Z_R(t)} \left( 1 - \frac{q-1}{q} \sum_n F_n(t) \delta \hat{P}_n \right)^{\frac{1}{q-1}}, \quad (1.33)$$

$$Z_R(t) = \int d\Gamma_N \left( 1 - \frac{q-1}{q} \sum_n F_n(t) \delta \hat{P}_n \right)^{\frac{1}{q-1}}$$

— статистична сума релевантного статистичного оператора,  $\delta \hat{P}_n = \hat{P}_n - \langle \hat{P}_n \rangle^t$ , а параметр  $\alpha$  визначається таким співвідношенням:

$$\alpha = \frac{q}{1-q} - \sum_n F_n(t) \langle \hat{P}_n \rangle^t.$$

Множники Лагранжа  $F_n(t)$  визначаються такими умовами самоузгодження:

$$\langle \hat{P}_n \rangle^t = \langle \hat{P}_n \rangle_{\text{rel}}^t. \quad (1.34)$$

Оскільки релевантний статистичний оператор визначений для основного набору параметрів скороченого опису, то можна знайти нерівноважний статистичний оператор, розкривши структуру проекційного оператора:

$$P_{\text{rel}}(t) \varrho' = \left( \varrho_{\text{rel}}(t) - \sum_n \frac{\delta \varrho_{\text{rel}}(t)}{\delta \langle \hat{P}_n \rangle^t} \langle \hat{P}_n \rangle^t \right) \int d\Gamma_N \varrho' + \sum_n \frac{\delta \varrho_{\text{rel}}(t)}{\delta \langle \hat{P}_n \rangle^t} \int d\Gamma_N \hat{P}_n \varrho'.$$

Варіаційну похідну від релевантного статистичного оператора у проекційному операторі можна подати так:

$$\frac{\delta \varrho_{\text{rel}}(t)}{\delta \langle \hat{P}_m \rangle^t} = \varrho_{\text{rel}}(t) \delta \left[ \frac{1}{q} \psi^{-1}(t) \left( F_m(t) - \sum_n \frac{\delta F_n(t)}{\delta \langle \hat{P}_m \rangle^t} \delta \hat{P}_n \right) \right],$$

де

$$\delta [\dots] = [\dots] - \langle [\dots] \rangle_{\text{rel}}^t$$

та введено таке позначення:

$$\psi(t) = 1 - \frac{q-1}{q} \sum_n F_n(t) \delta \hat{P}_n.$$

Похідна від множників Лагранжа за параметрами скороченого опису  $\frac{\delta F_n(t)}{\delta \langle \hat{P}_m \rangle^t}$  роз-

раховується у такий спосіб:

$$\frac{\delta F_n(t)}{\delta \langle \hat{P}_m \rangle^t} = \left( \frac{\delta \langle \hat{P}_m \rangle^t}{\delta F_n(t)} \right)^{-1}, \quad \frac{\delta \langle \hat{P}_m \rangle^t}{\delta F_n(t)} = \frac{\delta \langle \hat{P}_m \rangle_{\text{rel}}^t}{\delta F_n(t)} = \int d\Gamma_N \hat{P}_m \frac{\delta \varrho_{\text{rel}}(t)}{\delta F_n(t)}. \quad (1.35)$$

Розраховувавши  $\frac{\delta \varrho_{\text{rel}}(t)}{\delta F_n(t)}$  у правій частині співвідношення (1.35), отримуємо таке рівняння для знаходження похідних:

$$\frac{\delta \langle \hat{P}_m \rangle^t}{\delta F_n(t)} = \frac{1}{q} \langle \delta \hat{P}_m \psi^{-1}(t) \rangle_{\text{rel}}^t \sum_l \frac{\delta \langle \hat{P}_l \rangle^t}{\delta F_n(t)} - \frac{1}{q} \langle \delta \hat{P}_m \psi^{-1}(t) \delta \hat{P}_n \rangle_{\text{rel}}^t.$$

Його розв'язок у матричному вигляді:

$$\frac{\delta \langle \hat{P} \rangle^t}{\delta F(t)} = - \left[ I - \frac{1}{q} \langle \delta \hat{P} \psi^{-1}(t) \rangle_{\text{rel}}^t F \right]^{-1} \frac{1}{q} \langle \delta \hat{P} \psi^{-1}(t) \delta \hat{P} \rangle_{\text{rel}}^t = f(t),$$

де

$$\frac{\delta \langle \hat{P}_m \rangle^t}{\delta F_n(t)} = \left( \frac{\delta \langle \hat{P} \rangle^t}{\delta F(t)} \right)_{mn} = f_{mn}(t).$$

Тоді функціональну похідну можна подати так:

$$\frac{\delta \varrho_{\text{rel}}(t)}{\delta \langle \hat{P}_m \rangle^t} = \varrho_{\text{rel}}(t) \delta \left[ \frac{1}{q} \psi^{-1}(t) \left( F_m(t) + \sum_n f_{mn}^{-1}(t) \delta \hat{P}_n \right) \right].$$

Враховуючи це, проекційний оператор Кавасакі–Гантона набуває такого вигляду:

$$\begin{aligned} P_{\text{rel}}(t) \varrho' &= \varrho_{\text{rel}}(t) \int d\Gamma_N \{ \varrho' \} + \sum_m \varrho_{\text{rel}}(t) \delta \left[ \frac{1}{q} \psi^{-1}(t) \left( F_m(t) + \sum_n f_{mn}^{-1}(t) \delta \hat{P}_n \right) \right] \times \\ &\times \left( \int d\Gamma_N \{ \hat{P}_m \varrho' \} - \langle \hat{P}_m \rangle^t \int d\Gamma_N \{ \varrho' \} \right). \end{aligned} \quad (1.36)$$

Далі необхідно розкрити дію операторів  $P_{\text{rel}}(t) i L_N$  на релевантний статистичний оператор. Оскільки

$$i L_N \varrho_{\text{rel}}(t) = - \varrho_{\text{rel}}(t) \frac{1}{q} \psi^{-1}(t) \sum_n F_n(t) \dot{\hat{P}}_n = A(t) \varrho_{\text{rel}}(t),$$

то

$$\begin{aligned} P_{\text{rel}}(t) i L_N \varrho_{\text{rel}}(t) &= P(t) A(t) \varrho_{\text{rel}}(t) = \int d\Gamma_N \{ A(t) \varrho_{\text{rel}}(t) \} + \\ &+ \sum_m \varrho_{\text{rel}}(t) \delta \left[ \frac{1}{q} \psi^{-1}(t) \left( F_m(t) + \sum_n f_{mn}^{-1}(t) \delta \hat{P}_n \right) \right] \times \\ &\times \left( \int d\Gamma_N \{ \hat{P}_m A \varrho_{\text{rel}}(t) \} - \langle \hat{P}_m \rangle^t \int d\Gamma_N \{ A(t) \varrho_{\text{rel}}(t) \} \right), \end{aligned}$$

де

$$\int d\Gamma_N \{ \hat{P}_m A(t) \varrho_{\text{rel}}(t) \} - \langle \hat{P}_m \rangle^t \int d\Gamma_N \{ A(t) \varrho_{\text{rel}}(t) \} = \langle \delta \hat{P}_m A(t) \rangle_l^t.$$

Отже,

$$P_{\text{rel}}(t) i L_N \varrho_{\text{rel}}(t) = P_{\text{rel}}(t) A(t) \varrho_{\text{rel}}(t) = (P(t) A(t)) \varrho_{\text{rel}}(t),$$

де  $P(t)$  — проекційний оператор, який діє на динамічні змінні:

$$P(t) \dots = \langle \dots \rangle_{\text{rel}} + \sum_m \delta \left[ \frac{1}{q} \psi^{-1}(t) \left( F_m(t) + \sum_n \hat{f}_{mn}^{-1}(t) \delta \hat{P}_n \right) \right] \langle \dots \delta \hat{P}_m \rangle_{\text{rel}}. \quad (1.37)$$

Оскільки

$$A(t) = -\frac{1}{q} \psi^{-1}(t) \sum_n F_n(t) \dot{\hat{P}}_n,$$

то

$$\begin{aligned} P(t) A(t) = & -\frac{1}{q} \sum_n F_n(t) \langle \psi^{-1}(t) \dot{\hat{P}}_n \rangle_{\text{rel}} + \\ & + \sum_m \delta \left[ \frac{1}{q} \psi^{-1}(t) \left( F_m(t) + \sum_l \hat{f}_{ml}^{-1}(t) \delta \hat{P}_l \right) \right] \times \\ & \times \left\langle \left[ -\frac{1}{q} \psi^{-1}(t) \sum_n F_n(t) \dot{\hat{P}}_n - \frac{1}{q} \sum_n F_n(t) \langle \psi^{-1}(t) \dot{\hat{P}}_n \rangle_{\text{rel}} \right] (\hat{P}_m - \langle \hat{P}_m \rangle_{\text{rel}}) \right\rangle_{\text{rel}}. \end{aligned}$$

Розкривши дію операторів  $P_{\text{rel}}(t) i L_N$ ,  $(1 - P_{\text{rel}}(t)) i L_N \varrho_{\text{rel}}(t)$  можна подати у такому вигляді:

$$(1 - P_{\text{rel}}(t)) i L_N \varrho_{\text{rel}}(t) = (1 - P(t)) i L_N \varrho_{\text{rel}}(t) = - \sum_n I_n(t) F_n(t) \varrho_{\text{rel}}(t), \quad (1.38)$$

де

$$I_n(t) = (1 - P(t)) \frac{1}{q} \psi^{-1}(t) \dot{\hat{P}}_n$$

— узагальнені потоки.

Отже, нерівноважний статистичний оператор (нерівноважна функція розподілу) із врахуванням (1.38), набуває такого вигляду [62]:

$$\varrho(x^N; t) = \varrho_{\text{rel}}(x^N; t) + \sum_n \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T(t, t') I_n(t') F_n(t') \varrho_{\text{rel}}(x^N; t') dt', \quad (1.39)$$

за допомогою якого для параметрів скороченого опису отримуються узагаль-

нені рівняння переносу, які можна записати у такому вигляді:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{P}_m \rangle^t = \langle \dot{P}_m \rangle_{\text{rel}}^t + \sum_n \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{mn}(t, t') F_n(t') dt', \quad (1.40)$$

де  $\varphi_{mn}(t, t') = \int d\Gamma_N \{ \dot{P}_m T(t, t') I_n(t') \varrho_{\text{rel}}(t') \}$  — узагальнені ядра переносу (функції пам'яті), які описують дисипативні процеси в системі та побудовані на узагальнених потоках  $I_n(t)$ . Рівняння переносу (1.40), у загальному випадку враховують ефекти пам'яті, а у наближенні  $\varphi_{mn}(t, t') \approx \varphi_{mn} \delta(t - t')$  описують марковські процеси. У рівняннях переносу присутні множники Лагранжа (нерівноважні термодинамічні параметри у випадку гідродинамічного опису), які визначаються із умов самоузгоджень (1.34), внаслідок цього система рівнянь переносу стає замкненою. Нерівноважний статистичний оператор (1.39) і рівняння переносу (1.40) складають повний інструмент для моделювання нерівноважних процесів у далеких від рівноваги системах, коли вибрані параметри скороченого опису  $\langle \hat{P}_n \rangle^t$ .

## РОЗДІЛ 2

### ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ТА ПОВЕРХНЕВА ЕНЕРГІЯ НАПІВОБМЕЖЕНОГО «ЖЕЛЕ»

У цьому розділі побудовано послідовну квантово-статистичну теорію простого металу з поверхнею поділу «метал–вакуум» у межах моделі «желе» [292–294]. Отримано загальний вираз для термодинамічного потенціалу, для розрахунку якого визначальним є ефективний потенціал міжелектронної взаємодії, який раніше досліджувався у працях [147–152]. Показано, що у певних наближеннях термодинамічний потенціал можна подати у вигляді функціоналу від унарної та бінарної функцій розподілу електронів. За низьких температур на основі термодинамічного потенціалу отримано нелінійне рівняння для хімічного потенціалу та загальний вираз для внутрішньої енергії. Показано, що отримане рівняння для хімічного потенціалу неоднорідної системи співпадає з рівнянням для однорідної системи, яке розв’язано для різних значень радіуса Вігнера–Зейтца. Отримано вирази для об’ємної та поверхневої частин внутрішньої енергії. Розраховано унарну функцію розподілу електронів для модельного поверхневого потенціалу у вигляді прямокутного потенціального бар’єру скінченної висоти, яка вибирається з мінімуму поверхневої енергії як функції висоти бар’єру. Ця модель використовувалася у праці [143] для розрахунку поверхневої енергії невзаємодіючої електронної системи як функції висоти потенціального бар’єру, яку вибирали довільно. На відміну від цієї праці, тут враховано кулонівську взаємодію між електронами, яка призводить до появи мінімуму поверхневої енергії, з якого знайдено значення висоти потенціального бар’єру. Отримані значення поверхневої енергії є дещо меншими [294], ніж для безмежного потенціального бар’єру [292, 293], та є додатними у всій області концентрацій, які характерні металам, а в області малих концентрацій співпадають з розрахунками Ленга та Кона [4] і задовільно узгоджуються з

експериментальними даними для простих металів.

Крім того, у цьому розділі досліджено вплив кулонівської взаємодії між електронами на унарну функцію розподілу електронів та віддаль від поверхневого потенціалу до площини поділу. Показано, що кулонівська взаємодія призводить до зростання цієї віддалі та нелінійної поведінки відносно радіуса Вігнера–Зейтца (тоді як для невзаємодіючої системи вона є лінійною), та призводить до зростання періоду загасаючих коливань унарної функції розподілу в глибині металу. Виявлено, що унарна функція розподілу електронів повільніше прямує до нуля поза додатним зарядом порівняно з унарною функцією для моделі безмежно високого потенціального бар'єру. З прямуванням висоти потенціального бар'єру до безмежності отримані результати [294] збігаються з результатами праць [292, 293].

Основні результати цього розділу опубліковано у працях [146, 292–298].

### 2.1. Термодинамічний потенціал невзаємодіючої системи

Розрахуємо термодинамічний потенціал невзаємодіючої системи, використовуючи прямокутний потенціальний бар'єр (Д1.1) як модель поверхневого потенціалу,

$$\Omega_0 = -\frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha} \ln \left[ 1 + e^{\beta(\mu - E_{\alpha}(\mathbf{k}_{||}))} \right].$$

Оскільки тут  $\mu$  — це хімічний потенціал взаємодіючої системи електронів, то у цьому виразі кулонівську взаємодію опосередковано враховано через хімічний потенціал.

Для того щоб виконати підсумовування за  $\mathbf{k}_{||}$  та  $\alpha$ , спершу розрахуємо густину станів електронної підсистеми без врахування кулонівської взаємодії

$$\rho(E) = \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha} \delta(E - E_{\alpha}(\mathbf{k}_{||})), \quad (2.1)$$

де згідно з (1.9) та (Д1.2)

$$E_{\alpha}(\mathbf{k}_{||}) = \frac{\hbar^2(k_{||}^2 + \alpha^2)}{2m}.$$

У термодинамічній границі (1.3) суми замінюємо інтегралами згідно з

формулою Ейлера–Маклорена [119, 299]

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(x) dx - \frac{1}{2} [f(\infty) - f(0)] + \frac{B_1}{2!} [f'(\infty) - f'(0)] - \\ - \frac{B_2}{4!} [f'''(\infty) - f'''(0)] + \dots,$$

де  $B_i$  —  $i$ -те число Бернуллі.

Для суми за двовимірним вектором  $\mathbf{k}_{||}$ , враховуючи (1.10), отримуємо

$$\sum_{\mathbf{k}_{||}} f(\mathbf{k}_{||}) = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} dn_x \int_{-\infty}^{+\infty} dn_y f(\mathbf{k}_{||}) = \frac{2S}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_x \int_{-\infty}^{+\infty} dk_y f(\mathbf{k}_{||}) = \\ = \frac{2S}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{k}_{||} f(\mathbf{k}_{||}), \quad (2.2)$$

де враховано дві можливі орієнтації спіна електрона та знехтувано доданками, які зникають у границі  $S \rightarrow \infty$ .

Для суми за тривимірним вектором  $\mathbf{k}$ , отримуємо

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{k} f(\mathbf{k}). \quad (2.3)$$

Розглянемо тепер підсумовування за  $\alpha$ . З (Д1.4) випливає, що

$$\frac{dn}{d\alpha} = \frac{L}{2\pi} \left[ 1 + \frac{2}{L} \left( d + \frac{d\gamma(\alpha)}{d\alpha} \right) \right],$$

тоді

$$\sum_{\alpha} f(\alpha) = \int_0^{+\infty} dn f(\alpha) - \frac{1}{2} f(0) = \int_0^{+\infty} \frac{dn}{d\alpha} d\alpha f(\alpha) - \frac{1}{2} f(0) = \\ = \int_0^{+\infty} d\alpha \left\{ \frac{L}{2\pi} \left[ 1 + \frac{2}{L} \left( d + \frac{d\gamma(\alpha)}{d\alpha} \right) \right] - \frac{1}{2} \delta(\alpha) \right\} f(\alpha), \quad (2.4)$$

доданки з похідними від підінтегральної функції відсутні, оскільки для розглядуваних функцій вони перетворюються на нуль.

Здійснюючи перехід від суми за  $\mathbf{k}_{||}$  до інтеграла згідно з (2.2), для густини станів (2.1) отримуємо

$$\rho(E) = \frac{2S}{(2\pi)^2} \sum_{\alpha} \int d\mathbf{k}_{||} \delta \left( E - \frac{\hbar^2(p^2 + \alpha^2)}{2m} \right) =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{S}{\pi} \sum_{\alpha} \int_0^{\infty} dk_{\parallel} k_{\parallel} \delta\left(E - \frac{\hbar^2(k_{\parallel}^2 + \alpha^2)}{2m}\right) = \\
&= \frac{S}{2\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{\alpha} \theta\left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \alpha^2\right).
\end{aligned}$$

Перейшовши від суми за  $\alpha$  до інтеграла згідно з (2.4), знаходимо густину станів

$$\begin{aligned}
\rho(E) &= \frac{S}{2\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^{+\infty} d\alpha \left\{ \frac{L}{2\pi} \left[ 1 + \frac{2}{L} \left( d + \frac{d\gamma(\alpha)}{d\alpha} \right) \right] - \frac{1}{2} \delta(\alpha) \right\} \theta\left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \alpha^2\right) = \\
&= \frac{S}{2\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^{\sqrt{2mE}/\hbar} d\alpha \left\{ \frac{L}{2\pi} \left[ 1 + \frac{2}{L} \left( d + \frac{d\gamma(\alpha)}{d\alpha} \right) \right] - \frac{1}{2} \delta(\alpha) \right\} = \\
&= \frac{SL}{2} \frac{\sqrt{2}m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{E} + S \left[ \frac{\sqrt{2}m^{3/2}d}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{E} + \frac{m}{\pi^2\hbar^2} \gamma\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\right) - \frac{m}{4\pi\hbar^2} \right], \quad (2.5)
\end{aligned}$$

де перший доданок, який пропорційний до об'єму системи  $SL$ , є об'ємним вкладом, а решта — поверхневий вклад у густину станів. Знайдений вираз співпадає з виразом для густини станів, який отриманий у праці [119], якщо у формулі (2.5) покласти  $d = 0$ .

Якщо висоту потенціального бар'єру  $W$  спрямувати до безмежності, то  $\gamma$  перетвориться на нуль і вираз для густини станів спроститься

$$\rho(E) = \frac{SL}{2} \frac{\sqrt{2}m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{E} + S \left( \frac{\sqrt{2}m^{3/2}d}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{E} - \frac{m}{4\pi\hbar^2} \right). \quad (2.6)$$

Зауважимо, що густина станів невзаємодіючої однорідної системи має такий вигляд:

$$\rho_{\text{unif}}(E) = V \frac{\sqrt{2}m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{E},$$

що співпадає з першим доданком виразу (2.5) або (2.6).

Знаючи густину станів  $\rho(E)$ , термодинамічний потенціал невзаємодіючої системи можна подати так:

$$\Omega_0 = -\frac{1}{\beta} \int_0^{\infty} dE \rho(E) \ln \left[ 1 + e^{\beta(\mu-E)} \right]$$



або, скориставшись правилом інтегрування за частинами,

$$\Omega_0 = \int_0^\infty dE \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \int_0^E dE' \rho(E').$$

Підставивши сюди вираз для густини станів (2.5), отримуємо

$$\begin{aligned} \Omega_0 = & -\frac{SL}{2} \frac{2\sqrt{2}m^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty dE E^{3/2} \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} - \\ & - S \frac{2\sqrt{2}m^{3/2}d}{3\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty dE E^{3/2} \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} - \\ & - S \frac{m}{\pi^2\hbar^2} \int_0^\infty dE \int_0^E dE' \gamma\left(\frac{\sqrt{2mE'}}{\hbar}\right) \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} + \\ & + S \frac{m}{4\pi\hbar^2} \int_0^\infty dE E \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1}. \end{aligned}$$

У границі низьких температур функція розподілу Фермі–Дірака (1.16) стає сходинкоподібною  $\theta(\mu - E)$  і отримуємо такий вираз для термодинамічного потенціалу невзаємодіючої системи:

$$\Omega_0 = \Omega_{0,\text{bulk}} + \Omega_{0,\text{surf}}, \quad (2.7)$$

де

$$\begin{aligned} \Omega_{0,\text{bulk}} = & -\frac{SL}{2} \frac{4\sqrt{2}m^{3/2}}{15\pi^2\hbar^3} \mu^{5/2} = \\ = & -\frac{SL}{2} \frac{\hbar^2}{15m\pi^2} \mathcal{K}_F^5 \end{aligned} \quad (2.8)$$

— об'ємний вклад у термодинамічний потенціал невзаємодіючої системи (пропорційний до об'єму системи  $SL$ ), який залежить від величини хвильового вектора Фермі  $\mathcal{K}_F = \sqrt{2m\mu}/\hbar$  взаємодіючої системи електронів,

$$\begin{aligned} \Omega_{0,\text{surf}} = & -S \left[ \frac{4\sqrt{2}m^{3/2}d}{15\pi^2\hbar^3} \mu^{5/2} + \frac{m}{\pi^2\hbar^2} \int_0^\mu dE (\mu - E) \gamma\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\right) - \frac{m}{8\pi\hbar^2} \mu^2 \right] = \\ = & S \frac{\hbar^2 \mathcal{K}_F^4}{m\pi^2} \left[ \frac{\pi}{32} - \frac{\mathcal{K}_F d}{15} - \frac{1}{2\mathcal{K}_F^4} \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha \alpha (\mathcal{K}_F^2 - \alpha^2) \gamma(\alpha) \right] \end{aligned} \quad (2.9)$$

— поверхневий вклад (пропорційний до площі поверхні поділу  $S$ ). Врахувавши вираз (Д2.7) для параметра  $d$ , отримуємо, що

$$\Omega_{0,\text{surf}} = S \frac{\hbar^2 \mathcal{K}_F^4}{160\pi m} \left[ 1 + \frac{80}{\pi \mathcal{K}_F^4} \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha \alpha \left( \alpha^2 - \frac{3}{5} \mathcal{K}_F^2 \right) \gamma(\alpha) \right].$$

Якщо висоту потенціального бар'єру  $W$  спрямувати до безмежності, то  $\gamma$  перетвориться на нуль і вираз для  $\Omega_{0,\text{surf}}$  спроститься

$$\begin{aligned} \Omega_{0,\text{surf}} &= -S \left( \frac{4\sqrt{2}m^{3/2}d_\infty}{15\pi^2\hbar^3} \mu^{5/2} - \frac{m}{8\pi\hbar^2} \mu^2 \right) = \\ &= S \frac{\hbar^2 \mathcal{K}_F^4}{m\pi^2} \left( \frac{\pi}{32} - \frac{\mathcal{K}_F d_\infty}{15} \right) = \\ &= S \frac{\hbar^2 \mathcal{K}_F^4}{160\pi m}, \end{aligned}$$

де враховано вираз (Д2.9) для параметра  $d_\infty$  у разі безмежно високого потенціального бар'єру.

Зауважимо, що термодинамічний потенціал невзаємодіючої однорідної системи має такий вигляд:

$$\begin{aligned} \Omega_{0,\text{unif}} &= -V \frac{4\sqrt{2}m^{3/2}}{15\pi^2\hbar^3} \mu^{5/2} = \\ &= -V \frac{\hbar^2}{15m\pi^2} \mathcal{K}_F^5, \end{aligned}$$

що співпадає з (2.8).

## 2.2. Розрахунок термодинамічного потенціалу взаємодіючої системи

Як видно з (1.21), для розрахунку термодинамічного потенціалу необхідно обчислити визначник матриці ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії. Це є складною задачею, оскільки порядок цієї матриці є безмежним. Для цього можна скористатися відомою тотожністю (див., наприклад, [300])

$$\ln \det \mathbf{A} = \text{Sp} \ln \mathbf{A},$$

з наступним розвиненням у ряд  $\ln \mathbf{A}$ , обчисленням сліду матричних доданків в отриманому ряді та підсумовуванням цього ряду.

Для уникнення такої процедури пропонуємо інший, еквівалентний до цього підхід, який полягає у побудові диференціального рівняння для шуканої ве-

личини  $\Omega_{\text{int}}$ . Для цього замість  $J_G(\omega)$  (1.18) введемо у розгляд функцію  $J_G(\omega, \lambda)$ , яка залежить від параметра  $\lambda$ ,

$$J_G(\omega, \lambda) = \exp \left[ -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{k_1, k_2} \sum_{\nu} \left( \frac{\beta}{S} g_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu, \lambda) \right)^{-1} \omega_{k_1}(\mathbf{q}, \nu) \omega_{k_2}(-\mathbf{q}, -\nu) \right],$$

де  $g_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu, \lambda)$  — фур'є-образ ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії, який залежить від параметра  $\lambda$ ,

$$\left( \frac{\beta}{S} g_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu, \lambda) \right)^{-1} = \left( \frac{\beta}{SL} \nu_{k_1}(\mathbf{q}) \right)^{-1} \delta_{k_1+k_2, 0} - \lambda D_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu),$$

причому  $g_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu) \equiv g_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu, 1)$ ,  $J_G(\omega) \equiv J_G(\omega, 1)$ .

Тоді від цього параметра залежатимуть  $\Omega_{\text{int}}$  та  $\Xi_{\text{int}}$

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{int}}(\lambda) &= -\frac{1}{\beta} \ln \Xi_{\text{int}}(\lambda) = \\ &= -\frac{1}{\beta} \ln \prod_{\mathbf{q} \neq 0} \prod_{\nu} \prod_k \left( \frac{\beta}{SL} \nu_k(\mathbf{q}) \right)^{-1/2} \int (d\omega) J_G(\omega, \lambda), \end{aligned}$$

причому

$$\Omega_{\text{int}} = \Omega_{\text{int}}(1).$$

Продиференціюємо  $\Omega_{\text{int}}(\lambda)$  за параметром  $\lambda$ . У результаті отримуємо, що

$$\begin{aligned} \frac{d\Omega_{\text{int}}(\lambda)}{d\lambda} &= -\frac{1}{\beta} \frac{d}{d\lambda} \ln \Xi_{\text{int}}(\lambda) = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{\Xi_{\text{int}}(\lambda)} \frac{d\Xi_{\text{int}}(\lambda)}{d\lambda} = \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{1}{\Xi_{\text{int}}(\lambda)} \prod_{\mathbf{q} \neq 0} \prod_{\nu} \prod_k \left( \frac{\beta}{SL} \nu_k(\mathbf{q}) \right)^{-1/2} \times \\ &\quad \times \frac{1}{2} \int (d\omega) J_G(\omega, \lambda) \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\nu} \sum_{k_1, k_2} D_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu) \omega_{k_1}(\mathbf{q}, \nu) \omega_{k_2}(-\mathbf{q}, -\nu) = \\ &= -\frac{1}{2\beta} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\nu} \sum_{k_1, k_2} D_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu) \langle \omega_{k_1}(\mathbf{q}, \nu) \omega_{k_2}(-\mathbf{q}, -\nu) \rangle_G(\lambda), \end{aligned}$$

де введено середнє

$$\langle \dots \rangle_G(\lambda) = \frac{\int (d\omega) J_G(\omega, \lambda) \dots}{\int (d\omega) J_G(\omega, \lambda)}. \quad (2.10)$$

Отже, у результаті для  $\Omega_{\text{int}}(\lambda)$  отримали таке диференціальне рівняння першого порядку:

$$\frac{d\Omega_{\text{int}}(\lambda)}{d\lambda} = -\frac{1}{2\beta} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\nu} \sum_{k_1, k_2} D_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu) \langle \omega_{k_1}(\mathbf{q}, \nu) \omega_{k_2}(-\mathbf{q}, -\nu) \rangle_G(\lambda). \quad (2.11)$$

Для отримання однозначного розв'язку цього диференціального рівняння першого порядку його необхідно доповнити однією додатковою умовою. Легко зауважити, що

$$\begin{aligned}\Omega_{\text{int}}(0) &= -\frac{1}{\beta} \ln \prod_{\mathbf{q} \neq 0} \prod_{\nu} \prod_k \left( \frac{\beta}{SL} \nu_k(\mathbf{q}) \right)^{-1/2} \times \\ &\times \int (d\omega) \exp \left[ -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\nu} \sum_k \left( \frac{\beta}{SL} \nu_k(\mathbf{q}) \right)^{-1} \omega_k(\mathbf{q}, \nu) \omega_{-k}(-\mathbf{q}, -\nu) \right] = \\ &= \frac{1}{\beta} \ln 1 = 0.\end{aligned}\quad (2.12)$$

Розв'язком задачі Коші (2.11), (2.12) у точці  $\lambda = 1$  є

$$\Omega_{\text{int}} \equiv \Omega_{\text{int}}(1) = -\frac{1}{2\beta} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\nu} \sum_{k_1, k_2} D_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu) \int_0^1 \langle \omega_{k_1}(\mathbf{q}, \nu) \omega_{k_2}(-\mathbf{q}, -\nu) \rangle_G(\lambda) d\lambda.$$

Середнє від  $\omega_{k_1}(\mathbf{q}, \nu) \omega_{k_2}(-\mathbf{q}, -\nu)$  з гауссівським розподілом  $J_G(\omega, \lambda)$  легко обчислюється,

$$\langle \omega_{k_1}(\mathbf{q}, \nu) \omega_{k_2}(-\mathbf{q}, -\nu) \rangle_G(\lambda) = \frac{\beta}{S} g_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu, \lambda).$$

Отже, отримали такий вираз для розрахунку  $\Omega_{\text{int}}$ :

$$\Omega_{\text{int}} = -\frac{1}{2S} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\nu} \sum_{k_1, k_2} D_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu) \int_0^1 g_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu, \lambda) d\lambda.$$

Враховуючи співвідношення (2.13)

$$g_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu) = \frac{1}{L^2} \int_{-L/2}^{+L/2} dz_1 \int_{-L/2}^{+L/2} dz_2 e^{ik_1 z_1 + ik_2 z_2} g(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2), \quad (2.13)$$

$$g(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2) = \sum_{k_1, k_2} e^{-ik_1 z_1 - ik_2 z_2} g_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu)$$

(яке має місце і для залежного від  $\lambda$  ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії) та

$$D_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu) = \frac{1}{L^2} \int_{-L/2}^{+L/2} dz_1 \int_{-L/2}^{+L/2} dz_2 e^{-ik_1 z_1 - ik_2 z_2} D(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2), \quad (2.14)$$

$$D(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2) = \sum_{k_1, k_2} e^{ik_1 z_1 + ik_2 z_2} D_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu),$$

отримуємо, що

$$\Omega_{\text{int}} = -\frac{1}{2SL^2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0, \nu} \int_{-L/2}^{+L/2} dz_1 \int_{-L/2}^{+L/2} dz_2 D(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2) \int_0^1 g(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2, \lambda) d\lambda.$$

Подальший розрахунок  $\Omega_{\text{int}}$  за цією формулою необхідно проводити чисельно. З метою отримання аналітичних результатів, зробимо такі наближення:

- $D \approx \mathfrak{M}^0$ , тобто розрахунок проводитиметься у наближенні хаотичних фаз;
- $g(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2, \lambda) \approx g(\mathbf{q}, 0, z_1, z_2, \lambda) \equiv g(\mathbf{q}, z_1, z_2, \lambda)$ , тобто знехтувано залежністю ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії від бозівської частоти  $\nu$ .

Тоді вираз для  $\Omega_{\text{int}}$  спрощується,

$$\Omega_{\text{int}} \approx -\frac{1}{2SL^2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \int_{-L/2}^{+L/2} dz_1 \int_{-L/2}^{+L/2} dz_2 \sum_{\nu} \mathfrak{M}^0(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2) \int_0^1 g(\mathbf{q}, z_1, z_2, \lambda) d\lambda. \quad (2.15)$$

У цьому виразі підсумовування за частотою  $\nu$  стосується лише двочастинкової кореляційної функції невзаємодіючих електронів  $\mathfrak{M}^0(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2)$ , а ефективний потенціал міжелектронної взаємодії  $g(\mathbf{q}, z_1, z_2, \lambda)$  є розв'язком такого інтегрального рівняння:

$$g(\mathbf{q}, z_1, z_2, \lambda) = \nu(\mathbf{q}, z_1 - z_2) + \frac{\beta}{SL^2} \lambda \int_{-L/2}^{+L/2} dz \int_{-L/2}^{+L/2} dz' \nu(\mathbf{q}, z_1 - z') \mathfrak{M}^0(\mathbf{q}, 0, z', z) g(\mathbf{q}, z, z_2, \lambda). \quad (2.16)$$

Необхідно у виразі (2.15) виконати підсумовування за бозівською частотою  $\nu$ . Оскільки від  $\nu$  залежить лише дріб у виразі (1.25) для  $\mathfrak{M}^0(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2)$ , то розглянемо його окремо

$$\begin{aligned} \frac{1}{\beta} \sum_{\nu} \frac{n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||}) - n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q})}{-i\nu + E_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||}) - E_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q})} &= \\ &= \frac{1}{2\pi i} \oint_{\Gamma} \frac{1}{-\zeta + E_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||}) - E_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q})} \cdot \frac{d\zeta}{e^{\beta\zeta} - 1} = \\ &= \frac{1}{e^{\beta(E_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||}) - E_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}))} - 1} = \frac{e^{\beta E_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q})}}{e^{\beta E_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||})} - e^{\beta E_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q})}} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{e^{\beta(E_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||}-\mathbf{q})-\mu)}}{e^{\beta(E_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||})-\mu)} - e^{\beta(E_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||}-\mathbf{q})-\mu)}} = \frac{\frac{1}{n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||}-\mathbf{q})} - 1}{\frac{1}{n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||})} - 1 - \frac{1}{n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||}-\mathbf{q})} + 1} = \\
&= \frac{(1 - n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}))n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||})}{n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}) - n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||})},
\end{aligned}$$

де  $\Gamma$  — замкнений контур, який охоплює полюси функції  $1/(e^{\beta\zeta} - 1)$  (див. [301, 302]). Тоді

$$\begin{aligned}
\sum_{\nu} \mathfrak{M}^0(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2) &= \\
&= -L^2 \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha_1, \alpha_2} (1 - n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q})) n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||}) \varphi_{\alpha_1}^*(z_1) \varphi_{\alpha_2}(z_1) \varphi_{\alpha_2}^*(z_2) \varphi_{\alpha_1}(z_2).
\end{aligned}$$

Скориставшись умовою повноти власних функцій

$$\sum_{\alpha} \varphi_{\alpha}(z) \varphi_{\alpha}(z') = \delta(z - z'), \quad (2.17)$$

отримуємо

$$\begin{aligned}
\sum_{\nu} \mathfrak{M}^0(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2) &= -L^2 \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha_1} n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||}) |\varphi_{\alpha_1}(z_1)|^2 \delta(z_1 - z_2) + \\
&+ L^2 \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha_1, \alpha_2} n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||}) n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}) \varphi_{\alpha_1}^*(z_1) \varphi_{\alpha_2}(z_1) \varphi_{\alpha_2}^*(z_2) \varphi_{\alpha_1}(z_2). \quad (2.18)
\end{aligned}$$

Підставивши вираз (2.18) у (2.15), а (2.15) — у (1.13), отримуємо такий вираз для термодинамічного потенціалу:

$$\begin{aligned}
\Omega_{\text{jell}} &= \Omega_0 + \frac{1}{2S} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha} n_{\alpha}(\mathbf{k}_{||}) \int_{-L/2}^{+L/2} dz |\varphi_{\alpha}(z)|^2 \int_0^1 d\lambda (g(\mathbf{q}, z, z, \lambda) - \nu(\mathbf{q}, 0)) - \\
&- \frac{1}{2S} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha_1, \alpha_2} n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||}) n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}) \times \\
&\times \int_{-L/2}^{+L/2} dz_1 \int_{-L/2}^{+L/2} dz_2 \varphi_{\alpha_1}^*(z_1) \varphi_{\alpha_2}(z_1) \varphi_{\alpha_2}^*(z_2) \varphi_{\alpha_1}(z_2) \int_0^1 d\lambda g(\mathbf{q}, z_1, z_2, \lambda). \quad (2.19)
\end{aligned}$$

Враховуючи вирази для унарної та бінарної функцій розподілу електронів у моделі напівобмеженого «желе» [140–142]

$$F_1^0(z) = \frac{V}{S\langle N \rangle_0} \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha} |\varphi_{\alpha}(z)|^2 n_{\alpha}(\mathbf{k}_{||}) \quad (2.20)$$

$$F_2^0(\mathbf{r}_{||}, z_1, z_2) = F_1^0(z_1) F_1^0(z_2) - \frac{V^2}{S^2 \langle N \rangle_0^2} \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha_1} \sum_{\mathbf{k}'_{||}, \alpha_2} e^{i\mathbf{k}_{||}\mathbf{r}_{||}} n_{\alpha_1}(\mathbf{k}'_{||}) n_{\alpha_2}(\mathbf{k}'_{||} - \mathbf{k}_{||}) \varphi_{\alpha_1}^*(z_1) \varphi_{\alpha_2}(z_1) \varphi_{\alpha_2}^*(z_2) \varphi_{\alpha_1}(z_2), \quad (2.21)$$

термодинамічний потенціал (2.19) можна подати так:

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{jell}} = \Omega_0 + \frac{1}{2} \frac{\langle N \rangle_0 S}{V} \int_{-L/2}^{+L/2} dz F_1^0(z) \int_0^1 d\lambda \left( g(\mathbf{r}_{||}, z, z, \lambda) - \frac{e^2}{r_{||}} \right) \Big|_{r_{||}=0} + \\ + \frac{1}{2} \frac{\langle N \rangle_0^2 S}{V^2} \int_S d\mathbf{r}_{||} \int_{-L/2}^{+L/2} dz_1 \int_{-L/2}^{+L/2} dz_2 (F_2^0(\mathbf{r}_{||}, z_1, z_2) - F_1^0(z_1) F_1^0(z_2)) \times \\ \times \int_0^1 d\lambda g(\mathbf{r}_{||}, z_1, z_2, \lambda), \end{aligned} \quad (2.22)$$

де

$$g(\mathbf{r}_{||}, z_1, z_2, \lambda) = \frac{1}{S} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_{||}} g(\mathbf{q}, z_1, z_2, \lambda) \quad (2.23)$$

— ефективний потенціал міжелектронної взаємодії у координатному представленні, який залежить від параметра  $\lambda$ .

Зауважимо, що вирази (2.20) та (2.21) за формою співпадають з виразами для унарної та бінарної функцій розподілу невзаємодіючих електронів [140–142], проте ці функції розподілу залежать від хімічного потенціалу  $\mu$  взаємодіючої системи електронів.

Для подальшого розрахунку термодинамічного потенціалу згідно з формулою (2.19) або (2.22) необхідно конкретизувати вигляд поверхневого потенціалу  $V_{\text{surf}}(z)$ . Змоделюємо поверхневий потенціал прямокутним потенціальним бар'єром (Д1.1) з хвильовими функціями (Д1.2). Суми за хвильовим вектором  $\mathbf{k}_{||}$  від функцій розподілу Фермі–Дірака для низьких температур та величина  $\langle N \rangle_0$ , які містяться в (2.19), розраховано в додатку Д3.1.

**Інтеграли від хвильових функцій з ефективним потенціалом міжелектронної взаємодії.** Розрахуємо інтеграли від хвильових функцій з ефективним

потенціалом міжелектронної взаємодії, які містяться у виразі (2.19),

$$\int_{-L/2}^{+\infty} dz |\varphi_\alpha(z)|^2 (g(\mathbf{q}, z, z, \lambda) - \nu(\mathbf{q}, 0)) \quad (2.24)$$

та

$$\int_{-L/2}^{+\infty} dz_1 \int_{-L/2}^{+\infty} dz_2 \varphi_{\alpha_1}^*(z_1) \varphi_{\alpha_2}(z_1) \varphi_{\alpha_2}^*(z_2) \varphi_{\alpha_1}(z_2) g(\mathbf{q}, z_1, z_2, \lambda), \quad (2.25)$$

де  $\varphi_\alpha(z)$  — хвильові функції (Д1.2) електронів у полі прямокутного потенціального бар'єру, який розташований в точці  $z = d$ ,  $g(\mathbf{q}, z_1, z_2, \lambda)$  — ефективний потенціал міжелектронної взаємодії, який є розв'язком інтегрального рівняння (2.16) та отриманий з використанням методики [148–150, 303]. Цей потенціал залежить від модуля вектора  $\mathbf{q}$ :

$$\begin{aligned} g(q, z_1 \leq d, z_2 \leq d, \lambda) &= \frac{2\pi e^2}{Q_1(\lambda)} \left[ e^{-Q_1(\lambda)|z_1-z_2|} + \frac{Q_1(\lambda) - Q_2(\lambda)}{Q_1(\lambda) + Q_2(\lambda)} e^{Q_1(\lambda)(z_1+z_2-2d)} \right], \\ g(q, z_1 \geq d, z_2 \geq d, \lambda) &= \frac{2\pi e^2}{Q_2(\lambda)} \left[ e^{-Q_2(\lambda)|z_1-z_2|} - \frac{Q_1(\lambda) - Q_2(\lambda)}{Q_1(\lambda) + Q_2(\lambda)} e^{-Q_2(\lambda)(z_1+z_2-2d)} \right], \\ g(q, z_1 \geq d, z_2 \leq d, \lambda) &= \frac{4\pi e^2}{Q_1(\lambda) + Q_2(\lambda)} e^{Q_1(\lambda)(z_2-d)-Q_2(\lambda)(z_1-d)}, \\ g(q, z_1 \leq d, z_2 \geq d, \lambda) &= \frac{4\pi e^2}{Q_1(\lambda) + Q_2(\lambda)} e^{Q_1(\lambda)(z_1-d)-Q_2(\lambda)(z_2-d)}, \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} Q_1(\lambda) &= \sqrt{q^2 + \lambda \kappa_{\text{TF}}^2 \left( L\left(\frac{q}{2\mathcal{K}_F}\right) - \Delta\left(\frac{q}{2\mathcal{K}_F}\right) \right)}, \\ Q_2(\lambda) &= \sqrt{q^2 + \lambda \kappa_{\text{TF}}^2 \Delta\left(\frac{q}{2\mathcal{K}_F}\right)}, \\ \Delta(x) &= \frac{2}{\tilde{s}^2} \int_0^1 d\xi \xi \sqrt{\tilde{s}^2 - \xi^2} \left[ 1 - \sqrt{1 - \frac{1-\xi^2}{x^2}} \theta\left(1 - \frac{1-\xi^2}{x^2}\right) \right], \quad \tilde{s} = \frac{s}{\mathcal{K}_F}, \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$L(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \quad (2.27)$$

— функція Ліндхарда,

Зауважимо, що інтеграли (2.24) та (2.25) для  $\alpha = 0$  дорівнюють нулю, оскільки на нуль перетворюються хвильові функції (Д1.2).



Для  $\alpha \neq 0$  вираз (2.24) після інтегрування набуває такого вигляду:

$$\begin{aligned} & \int_{-L/2}^{+\infty} dz |\varphi_\alpha(z)|^2 (g(q, z, z, \lambda) - \nu(q, 0)) = \\ & = 2\pi e^2 |C(\alpha)|^2 \frac{L}{4} \left( \frac{1}{Q_1(\lambda)} - \frac{1}{q} \right) + 2\pi e^2 |C(\alpha)|^2 \Delta G(q, \alpha, \lambda), \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} \Delta G(q, \alpha, \lambda) = & \left( \frac{d}{2} + \frac{\sin(2\gamma(\alpha))}{4\alpha} \right) \left( \frac{1}{Q_1(\lambda)} - \frac{1}{q} \right) + \frac{1}{2\kappa(\alpha)} \left( \frac{\alpha}{s} \right)^2 \left( \frac{1}{Q_2(\lambda)} - \frac{1}{q} \right) + \\ & + \frac{1}{4Q_1(\lambda)} \frac{Q_1(\lambda) - Q_2(\lambda)}{Q_1(\lambda) + Q_2(\lambda)} \left( \frac{1}{Q_1(\lambda)} - \frac{Q_1(\lambda) \cos(2\gamma(\alpha)) - \alpha \sin(2\gamma(\alpha))}{Q_1^2(\lambda) + \alpha^2} \right) - \\ & - \frac{1}{2Q_2(\lambda)} \left( \frac{\alpha}{s} \right)^2 \frac{Q_1(\lambda) - Q_2(\lambda)}{Q_1(\lambda) + Q_2(\lambda)} \frac{1}{Q_2(\lambda) + \kappa(\alpha)}. \quad (2.28) \end{aligned}$$

Для  $\alpha_1 \neq 0$  та  $\alpha_2 \neq 0$  вираз (2.25) після інтегрування набуває такого вигля-

ду:

$$\begin{aligned} & \int_{-L/2}^{+\infty} dz_1 \int_{-L/2}^{+\infty} dz_2 \varphi_{\alpha_1}^*(z_1) \varphi_{\alpha_2}(z_1) \varphi_{\alpha_2}^*(z_2) \varphi_{\alpha_1}(z_2) g(q, z_1, z_2, \lambda) = \\ & = 2\pi e^2 |C(\alpha_1)|^2 |C(\alpha_2)|^2 \frac{L}{4} \frac{Q_1^2(\lambda) + \alpha_1^2 + \alpha_2^2}{(Q_1^2(\lambda) + \alpha_1^2 + \alpha_2^2)^2 - 4\alpha_1^2 \alpha_2^2} + \\ & + 2\pi e^2 |C(\alpha_1)|^2 |C(\alpha_2)|^2 G(q, \alpha_1, \alpha_2, \lambda), \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} G(q, \alpha_1, \alpha_2, \lambda) = & \frac{1}{4} (f_1(\alpha_1, \alpha_2, \lambda) + f_1(\alpha_1, -\alpha_2, \lambda)) + \\ & + \frac{1}{4Q_1(\lambda)} \frac{Q_1(\lambda) - Q_2(\lambda)}{Q_1(\lambda) + Q_2(\lambda)} (f_2(\alpha_1, \alpha_2, \lambda) - f_2(\alpha_1, -\alpha_2, \lambda))^2 + \\ & + \frac{(\alpha_1 \alpha_2)^2}{s^4} \frac{1}{Q_2(\lambda)} \left( \frac{1}{(\kappa(\alpha_1) + \kappa(\alpha_2))(Q_2(\lambda) + \kappa(\alpha_1) + \kappa(\alpha_2))} - \right. \\ & \left. - \frac{Q_1(\lambda) - Q_2(\lambda)}{Q_1(\lambda) + Q_2(\lambda)} \frac{1}{(Q_2(\lambda) + \kappa(\alpha_1) + \kappa(\alpha_2))^2} \right) + \\ & + \frac{\alpha_1 \alpha_2}{s^2} \frac{2}{Q_1(\lambda) + Q_2(\lambda)} \frac{1}{Q_2(\lambda) + \kappa(\alpha_1) + \kappa(\alpha_2)} \times \\ & \times (f_2(\alpha_1, \alpha_2, \lambda) - f_2(\alpha_1, -\alpha_2, \lambda)), \quad (2.29) \end{aligned}$$

$$f_1(\alpha_1, \alpha_2, \lambda) = \frac{1}{Q_1^2(\lambda) + (\alpha_1 - \alpha_2)^2} \left[ d - \frac{\sin(2(\gamma(\alpha_1) - \gamma(\alpha_2)))}{2(\alpha_1 - \alpha_2)} + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\sin(2\gamma(\alpha_1))}{2\alpha_1} + \frac{\sin(2\gamma(\alpha_2))}{2\alpha_2} + \frac{Q_1(\lambda)}{Q_1^2(\lambda) + (\alpha_1 + \alpha_2)^2} - \\
& - \frac{Q_1^2(\lambda)(1 + \cos^2(\gamma(\alpha_1) - \gamma(\alpha_2))) - (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \sin^2(\gamma(\alpha_1) - \gamma(\alpha_2))}{Q_1(\lambda)(Q_1^2(\lambda) + (\alpha_1 - \alpha_2)^2)} + \\
& + \frac{Q_1(\lambda) \cos(\gamma(\alpha_1) - \gamma(\alpha_2)) + (\alpha_1 - \alpha_2) \sin(\gamma(\alpha_1) - \gamma(\alpha_2))}{Q_1(\lambda)(Q_1^2(\lambda) + (\alpha_1 + \alpha_2)^2)} \times \\
& \times (Q_1(\lambda) \cos(\gamma(\alpha_1) + \gamma(\alpha_2)) - (\alpha_1 + \alpha_2) \sin(\gamma(\alpha_1) + \gamma(\alpha_2))) \Big], \\
f_2(\alpha_1, \alpha_2, \lambda) &= \frac{Q_1(\lambda) \cos(\gamma(\alpha_1) - \gamma(\alpha_2)) - (\alpha_1 - \alpha_2) \sin(\gamma(\alpha_1) - \gamma(\alpha_2))}{Q_1^2(\lambda) + (\alpha_1 - \alpha_2)^2}.
\end{aligned}$$

Якщо висоту потенціального бар'єру спрямувати до безмежності, то

$$\begin{aligned}
\lim_{W \rightarrow \infty} \Delta \left( \frac{q}{2\mathcal{K}_F} \right) &= 0, \\
\lim_{W \rightarrow \infty} Q_1(\lambda) &= \sqrt{q^2 + \lambda \kappa_{TF}^2 \left( \frac{q}{2\mathcal{K}_F} \right)} = Q(\lambda), \\
\lim_{W \rightarrow \infty} Q_2(\lambda) &= 0,
\end{aligned}$$

ефективний потенціал міжелектронної взаємодії набуває вигляду

$$\begin{aligned}
g(q, z_1 \leq d, z_2 \leq d, \lambda) &= \frac{2\pi e^2}{Q(\lambda)} \left[ e^{-Q(\lambda)|z_1 - z_2|} + \frac{Q(\lambda) - q}{Q(\lambda) + q} e^{Q(\lambda)(z_1 + z_2 - 2d)} \right], \\
g(q, z_1 \geq d, z_2 \geq d, \lambda) &= \frac{2\pi e^2}{q} \left[ e^{-q|z_1 - z_2|} - \frac{Q(\lambda) - q}{Q(\lambda) + q} e^{-q(z_1 + z_2 - 2d)} \right], \\
g(q, z_1 \geq d, z_2 \leq d, \lambda) &= \frac{4\pi e^2}{Q(\lambda) + q} e^{Q(\lambda)(z_2 - d) - q(z_1 - d)}, \\
g(q, z_1 \leq d, z_2 \geq d, \lambda) &= \frac{4\pi e^2}{Q(\lambda) + q} e^{Q(\lambda)(z_1 - d) - q(z_2 - d)},
\end{aligned}$$

вирази для функцій  $\Delta G(q, \alpha, \lambda)$  та  $G(q, \alpha_1, \alpha_2, \lambda)$  значно спрощуються:

$$\begin{aligned}
\Delta G(q, \alpha, \lambda) &= \frac{d}{2} \left( \frac{1}{Q(\lambda)} - \frac{1}{q} \right) + \frac{1}{4Q^2(\lambda)} \frac{Q - q}{Q + q} \frac{\alpha^2}{Q^2 + \alpha^2}, \\
G(q, \alpha_1, \alpha_2, \lambda) &= \frac{1}{4} (f_1(\alpha_1, \alpha_2, \lambda) + f_1(\alpha_1, -\alpha_2, \lambda)) + \\
&+ \frac{1}{4Q(\lambda)} \frac{Q - q}{Q + q} (f_2(\alpha_1, \alpha_2, \lambda) - f_2(\alpha_1, -\alpha_2, \lambda))^2,
\end{aligned}$$

де

$$f_1(\alpha_1, \alpha_2, \lambda) = \frac{1}{Q^2(\lambda) + (\alpha_1 - \alpha_2)^2} \times$$

$$\times \left[ d + 2Q(\lambda) \left( \frac{1}{Q^2(\lambda) + (\alpha_1 + \alpha_2)^2} - \frac{1}{Q^2(\lambda) + (\alpha_1 - \alpha_2)^2} \right) \right],$$

$$f_2(\alpha_1, \alpha_2, \lambda) = \frac{Q(\lambda)}{Q^2(\lambda) + (\alpha_1 - \alpha_2)^2}.$$

У виразі (2.19) необхідно провести підсумовування за квантовим числом  $\alpha$ , згідно з правилом (2.4). У результаті термодинамічний потенціал можна подати так:

$$\Omega_{\text{jell}} = \Omega_{\text{bulk}} + \Omega_{\text{surf}}, \quad (2.30)$$

де перший доданок — об'ємна частина термодинамічного потенціалу (пропорційна до об'єму системи  $SL$ ), а другий — поверхнева (пропорційна до площі поверхні  $S$ ). Об'ємна частина термодинамічного потенціалу має такий вигляд:

$$\Omega_{\text{bulk}} = \Omega_{0,\text{bulk}} + \Delta\Omega_{\text{bulk}}, \quad (2.31)$$

де

$$\frac{\Omega_{0,\text{bulk}}}{SL/2} = -\frac{\hbar^2}{15m\pi^2} \mathcal{K}_F^5$$

— об'ємна частина термодинамічного потенціалу невзаємодіючої системи з розрахунку на одиницю об'єму (див. вираз (2.8)), яка залежить від величини хвильового вектора Фермі  $\mathcal{K}_F$  взаємодіючої системи електронів,

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\Omega_{\text{bulk}}}{SL/2} = & -\frac{e^2 \mathcal{K}_F^3}{6\pi^2} \int_0^\infty dq \int_0^1 d\lambda \left( 1 - \frac{q}{Q_1(\lambda)} \right) - \\ & - \frac{e^2}{2\pi^4} \int_0^\infty dq q \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha_1 \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha_2 \tilde{J}(q, \alpha_1, \alpha_2) \int_0^1 d\lambda \frac{Q_1^2(\lambda) + \alpha_1^2 + \alpha_2^2}{(Q_1^2(\lambda) + \alpha_1^2 + \alpha_2^2)^2 - 4\alpha_1^2 \alpha_2^2}, \\ & Q_1(\lambda) = \sqrt{q^2 + \lambda \kappa_{\text{TF}}^2 \left( L\left(\frac{q}{2\mathcal{K}_F}\right) - \Delta\left(\frac{q}{2\mathcal{K}_F}\right) \right)}, \end{aligned} \quad (2.32)$$

$\kappa_{\text{TF}} = \sqrt{\frac{4}{\pi} \frac{\mathcal{K}_F}{a_B}}$  — обернений радіус екранування Томаса–Фермі, функція  $\tilde{J}(q, \alpha_1, \alpha_2)$  розрахована в додатку ДЗ.1 (див. вираз (ДЗ.3)).

Зауважимо, що на вираз (2.31) присутність площини поділу ніяк не впливає і він є термодинамічним потенціалом з розрахунку на одиницю об'єму однорідної системи. А термодинамічний потенціал однорідної системи можна аналогічно розрахувати, виходячи з гамільтоніану однорідного «желе» (1.5). Ці

розрахунки є значно простішими та в аналогічних наближеннях отримуємо, що

$$\begin{aligned} \frac{\Omega_{\text{unif}}}{V} = & -\frac{\hbar^2}{15m\pi^2}\mathcal{K}_F^5 + \frac{\mathcal{K}_F^3}{12\pi^4} \int_0^\infty dq q^2 \int_0^1 d\lambda (g_{\text{unif}}(q, \lambda) - \nu(q)) - \\ & - \frac{\mathcal{K}_F^3}{12\pi^4} \int_0^\infty dq q^2 \tilde{J}_{\text{unif}}(q) \int_0^1 d\lambda g_{\text{unif}}(q, \lambda), \end{aligned} \quad (2.33)$$

де функція  $\tilde{J}_{\text{unif}}(q)$  обчислена в додатку Д3.1 (див. (Д3.5)),

$$\nu(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2}$$

— тривимірний фур'є-образ кулонівського потенціалу,

$$g_{\text{unif}}(q, \lambda) = \frac{4\pi e^2}{q^2 + \lambda \kappa_{\text{TF}}^2 \text{L}\left(\frac{q}{2\mathcal{K}_F}\right)}$$

— тривимірний фур'є-образ ефективного потенціалу парної міжелектронної взаємодії в однорідній системі, який залежить від параметра  $\lambda$ .

Інтегрування за параметром  $\lambda$  у виразі (2.33) легко виконується, у результаті отримуємо, що

$$\begin{aligned} \frac{\Omega_{\text{unif}}}{V} = & -\frac{\hbar^2}{15m\pi^2}\mathcal{K}_F^5 - \\ & - \frac{e^2\mathcal{K}_F^3}{3\pi^3} \int_0^\infty dq \left[ 1 - \frac{q^2(1 - \tilde{J}_{\text{unif}}(q))}{\kappa_{\text{TF}}^2 \text{L}\left(\frac{q}{2\mathcal{K}_F}\right)} \ln \left( 1 + \frac{\kappa_{\text{TF}}^2}{q^2} \text{L}\left(\frac{q}{2\mathcal{K}_F}\right) \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Вирази (2.31)–(2.32) та (2.34) хоча і відрізняються за формою проте дають той самий результат — термодинамічний потенціал однорідної системи у наближенні хаотичних фаз.

Поверхневий вклад у термодинамічний потенціал має такий вигляд:

$$\Omega_{\text{surf}} = \Omega_{0,\text{surf}} + \Delta\Omega_{\text{surf}},$$

де поверхнева частина термодинамічного потенціалу невзаємодіючої системи  $\Omega_{0,\text{surf}}$  визначається виразом (2.9),

$$\frac{\Delta\Omega_{\text{surf}}}{S} = \frac{e^2}{2\pi^2} \int_0^\infty dq q \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha (\mathcal{K}_F^2 - \alpha^2) \int_0^1 d\lambda \Delta G(q, \alpha, \lambda) -$$

$$- \frac{e^2}{\pi^4} \int_0^\infty dq q \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha_1 \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha_2 \tilde{J}(q, \alpha_1, \alpha_2) \int_0^1 d\lambda G(q, \alpha_1, \alpha_2, \lambda).$$

Параметр  $d$  розраховано в підрозділі Д2 (див. загальний вираз (Д2.7)) та для прямокутного потенціального бар'єру має вигляд (Д2.8), а функції  $\Delta G(q, \alpha, \lambda)$  та  $G(q, \alpha_1, \alpha_2, \lambda)$  визначаються виразами (2.28) та (2.29) відповідно.

### 2.3. Середнє від оператора кількості електронів та хімічний потенціал

Знаючи термодинамічний потенціал системи, можна розрахувати середнє від оператора кількості електронів

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\Xi} \text{Sp} \left( e^{\beta(H_{\text{jell}} - \mu N)} N \right) = - \frac{\partial \Omega_{\text{jell}}}{\partial \mu}. \quad (2.35)$$

Оскільки згідно з (2.30) термодинамічний потенціал можна розділити на об'ємну та поверхневу частини, то

$$\langle N \rangle = - \frac{\partial (\Omega_{\text{bulk}} + \Omega_{\text{surf}})}{\partial \mu} = N_{\text{bulk}} + N_{\text{surf}}, \quad (2.36)$$

де

$$N_{\text{bulk}} = - \frac{\partial \Omega_{\text{bulk}}}{\partial \mu}, \quad (2.37)$$

$$N_{\text{surf}} = - \frac{\partial \Omega_{\text{surf}}}{\partial \mu}. \quad (2.38)$$

Хімічний потенціал  $\mu$  є розв'язком рівняння (2.35). Враховуючи (2.36), у термодинамічній границі (1.3) отримуємо, що

$$\lim_{N,S,L \rightarrow \infty} \frac{\langle N \rangle}{SL/2} = \lim_{N,S,L \rightarrow \infty} \frac{N_{\text{bulk}}}{SL/2} = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{r_s^3}.$$

Тобто у термодинамічній границі (1.3) доданок  $N_{\text{surf}}$  не впливає на хімічний потенціал, рівняння для якого можна подати так:

$$\langle N \rangle = - \frac{\partial \Omega_{\text{bulk}}}{\partial \mu}.$$

**Середнє від оператора кількості невзаємодіючих електронів.** Використовуючи (2.7)–(2.9), середнє від оператора кількості електронів без врахування кулонівської взаємодії між ними можна подати так:

$$\langle N \rangle_0 = - \frac{\partial \Omega_0}{\partial \mu} = N_{0,\text{bulk}} + N_{0,\text{surf}},$$

де

$$N_{0,\text{bulk}} = -\frac{\partial \Omega_{0,\text{bulk}}}{\partial \mu} = \frac{SL}{2} \frac{\mathcal{K}_F^3}{3\pi^2}, \quad (2.39)$$

$$\begin{aligned} N_{0,\text{surf}} &= -\frac{\partial \Omega_{0,\text{surf}}}{\partial \mu} = \\ &= S \left[ \frac{2\sqrt{2}m^{3/2}d}{3\pi^2\hbar^3} \mu^{3/2} + \frac{m}{\pi^2\hbar^2} \int_0^\mu dE \gamma\left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}\right) - \frac{m}{4\pi\hbar^2} \mu \right] = \\ &= S \frac{\mathcal{K}_F^2}{\pi^2} \left[ \frac{\mathcal{K}_F d}{3} - \frac{\pi}{8} + \frac{1}{\mathcal{K}_F^2} \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha \alpha \gamma(\alpha) \right]. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Врахувавши вираз (Д2.7) для параметра  $d$ , отримуємо, що  $N_{0,\text{surf}} = 0$ .

Зауважимо, що у разі невзаємодіючої однорідної системи

$$N_{0,\text{unif}} = V \frac{\mathcal{K}_F^3}{3\pi^2},$$

що співпадає з об'ємною частиною (2.39).

**Середнє від оператора кількості взаємодіючих електронів.** Згідно з виразами (2.37) та (2.38) величини  $N_{\text{bulk}}$  та  $N_{\text{surf}}$  можна розрахувати, узявши похідні за хімічним потенціалом  $\mu$  від  $\Omega_{\text{bulk}}$  та  $\Omega_{\text{surf}}$  відповідно. Проте простіше скористатися функціональним представленням для термодинамічного потенціалу  $\Omega_{\text{jell}}$  (див. (1.17)) та обчислити цю похідну від виразу (1.13) за хімічним потенціалом  $\mu$ . У результаті знаходимо, що

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \langle N \rangle_0 + \frac{1}{2S} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \nu(\mathbf{q}, 0) \frac{\partial \langle N \rangle_0}{\partial \mu} + \frac{1}{\beta \Xi_{\text{int}}} \frac{\partial \Xi_{\text{int}}}{\partial \mu} = \\ &= \langle N \rangle_0 + \frac{1}{2S} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \nu(\mathbf{q}, 0) \frac{\partial \langle N \rangle_0}{\partial \mu} + \\ &\quad + \frac{1}{\beta \Xi_{\text{int}}} \prod_{\mathbf{q} \neq 0} \prod_{\nu} \prod_k \left( \frac{\beta}{SL} \nu_k(\mathbf{q}) \right)^{-1/2} \times \\ &\quad \times \frac{1}{2} \int (d\omega) J_G(\omega) \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\nu} \sum_{k_1, k_2} \frac{\partial D_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu)}{\partial \mu} \omega_{k_1}(\mathbf{q}, \nu) \omega_{k_2}(-\mathbf{q}, -\nu) = \\ &= \langle N \rangle_0 + \frac{1}{2S} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \nu(\mathbf{q}, 0) \frac{\partial \langle N \rangle_0}{\partial \mu} + \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{2\beta} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\nu} \sum_{k_1, k_2} \frac{\partial D_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu)}{\partial \mu} \langle \omega_{k_1}(\mathbf{q}, \nu) \omega_{k_2}(-\mathbf{q}, -\nu) \rangle_G, \quad (2.41)$$

де усереднення  $\langle \dots \rangle_G$  виконується згідно з виразом (2.10), в якому  $\lambda = 1$ .

Враховуючи, що  $\langle \omega_{k_1}(\mathbf{q}, \nu) \omega_{k_2}(-\mathbf{q}, -\nu) \rangle_G = \frac{\beta}{S} g_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu)$ , вираз (2.41) можна переписати так:

$$\langle N \rangle = \langle N \rangle_0 + \frac{1}{2S} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \nu(\mathbf{q}, 0) \frac{\partial \langle N \rangle_0}{\partial \mu} + \frac{1}{2S} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\nu} \sum_{k_1, k_2} \frac{\partial D_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu)}{\partial \mu} g_{k_1, k_2}(\mathbf{q}, \nu).$$

Враховуючи (2.13) та (2.14), отримуємо, що

$$\begin{aligned} \langle N \rangle = \langle N \rangle_0 + \frac{1}{2S} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \nu(\mathbf{q}, 0) \frac{\partial \langle N \rangle_0}{\partial \mu} + \\ + \frac{1}{2SL^2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\nu} \int_{-L/2}^{+L/2} dz_1 \int_{-L/2}^{+L/2} dz_2 \frac{\partial D(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2)}{\partial \mu} g(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2), \end{aligned} \quad (2.42)$$

З метою спрощення цього виразу зробимо такі ж наближення, як і при розрахунку термодинамічного потенціалу, а саме:

- $D \approx \mathfrak{M}^0$ ;
- $g(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2) \approx g(\mathbf{q}, 0, z_1, z_2) \equiv g(\mathbf{q}, z_1, z_2)$ .

Тоді вираз (2.42) значно спрощується,

$$\begin{aligned} \langle N \rangle = \langle N \rangle_0 + \frac{1}{2S} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \nu(\mathbf{q}, 0) \frac{\partial \langle N \rangle_0}{\partial \mu} + \\ + \frac{1}{2SL^2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \int_{-L/2}^{+L/2} dz_1 \int_{-L/2}^{+L/2} dz_2 \sum_{\nu} \frac{\partial \mathfrak{M}^0(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2)}{\partial \mu} g(\mathbf{q}, z_1, z_2), \end{aligned} \quad (2.43)$$

де підсумовування за частотою  $\nu$  стосується лише похідної за хімічним потенціалом від двочастинкової кореляційної функції. Оскільки ця похідна за хімічним потенціалом  $\mu$  стосується лише функцій розподілу Фермі–Дірака, то

$$\sum_{\mathbf{k}_{||}} \frac{\partial (n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||}) n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}))}{\partial \mu} = \sum_{\mathbf{k}_{||}} \frac{\partial n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||})}{\partial \mu} n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}) + \sum_{\mathbf{k}_{||}} n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||}) \frac{\partial n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q})}{\partial \mu}.$$

Зробивши у другій сумі заміну  $\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}$  на  $\mathbf{k}_{||}$ , отримуємо

$$\sum_{\mathbf{k}_{||}} \frac{\partial (n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||}) n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}))}{\partial \mu} = \sum_{\mathbf{k}_{||}} \frac{\partial n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||})}{\partial \mu} (n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}) + n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} + \mathbf{q})).$$

Тоді

$$\sum_{\nu} \frac{\partial \mathcal{M}^0(\mathbf{q}, \nu, z_1, z_2)}{\partial \mu} = -L^2 \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha_1} \frac{\partial n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||})}{\partial \mu} |\varphi_{\alpha_1}(z_1)|^2 \delta(z_1 - z_2) + \quad (2.44)$$

$$+ L^2 \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha_1, \alpha_2} \frac{\partial n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||})}{\partial \mu} (n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}) + n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} + \mathbf{q})) \varphi_{\alpha_1}^*(z_1) \varphi_{\alpha_2}(z_1) \varphi_{\alpha_2}^*(z_2) \varphi_{\alpha_1}(z_2).$$

Підставивши вираз (2.44) у (2.43), знаходимо, що

$$\begin{aligned} \langle N \rangle = \langle N \rangle_0 - \frac{1}{2S} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha} \frac{\partial n_{\alpha}(\mathbf{k}_{||})}{\partial \mu} \int_{-L/2}^{+L/2} dz |\varphi_{\alpha}(z)|^2 (g(\mathbf{q}, z, z) - \nu(\mathbf{q}, 0)) + \\ + \frac{1}{2S} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha_1, \alpha_2} \frac{\partial (n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||}) n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}))}{\partial \mu} \times \\ \times \int_{-L/2}^{+L/2} dz_1 \int_{-L/2}^{+L/2} dz_2 \varphi_{\alpha_1}^*(z_1) \varphi_{\alpha_2}(z_1) \varphi_{\alpha_2}^*(z_2) \varphi_{\alpha_1}(z_2) g(\mathbf{q}, z_1, z_2). \end{aligned} \quad (2.45)$$

Враховуючи вирази для унарної (2.20) та бінарної (2.21) функцій розподілу напівобмеженого «желе» [140–142], отримуємо

$$\begin{aligned} \langle N \rangle = -\frac{1}{2} \frac{S}{V} \int_{-L/2}^{+L/2} dz \frac{\partial (\langle N \rangle_0 F_1^0(z))}{\partial \mu} \left( g(\mathbf{r}_{||}, z, z) - \frac{e^2}{r_{||}} \right) \Big|_{r_{||}=0} - \\ - \frac{1}{2} \frac{S}{V^2} \int_S d\mathbf{r}_{||} \int_{-L/2}^{+L/2} dz_1 \int_{-L/2}^{+L/2} dz_2 \frac{\partial (\langle N \rangle_0^2 (F_2^0(\mathbf{r}_{||}, z_1, z_2) - F_1^0(z_1) F_1^0(z_2)))}{\partial \mu} \times \\ \times g(\mathbf{r}_{||}, z_1, z_2), \end{aligned} \quad (2.46)$$

де  $g(\mathbf{r}_{||}, z_1, z_2)$  — ефективний потенціал міжелектронної взаємодії у координатному представленні (перехід до координатного представлення є аналогічним до (2.23)).

Згідно з (2.42) або (2.43) для розрахунку  $\langle N \rangle$  необхідно ще розрахувати похідну  $\partial \langle N \rangle_0 / \partial \mu$

$$\frac{\partial \langle N \rangle_0}{\partial \mu} = \frac{\partial N_{0,\text{bulk}}}{\partial \mu} + \frac{\partial N_{0,\text{surf}}}{\partial \mu},$$

де

$$\frac{\partial N_{0,\text{bulk}}}{\partial \mu} = \frac{SL}{2} \frac{\sqrt{2} m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \mu^{1/2} = \frac{SL}{2} \frac{m}{\hbar^2} \frac{\mathcal{K}_F}{\pi^2} \quad (2.47)$$



— об’ємна частина,

$$\begin{aligned}\frac{\partial N_{0,\text{surf}}}{\partial \mu} &= S \left( \frac{\sqrt{2}m^{3/2}d}{\pi^2\hbar^3} \mu^{1/2} + \frac{m}{\pi^2\hbar^2} \gamma(\mathcal{K}_F) - \frac{m}{4\pi\hbar^2} \right) = \\ &= S \frac{m}{\hbar^2\pi^2} \left( \mathcal{K}_F d - \frac{\pi}{4} + \gamma(\mathcal{K}_F) \right)\end{aligned}\quad (2.48)$$

— поверхнева частина.

Якщо висоту потенціального бар’єру  $W$  спрямувати до безмежності, то  $\gamma$  перетворюється на нуль і вираз (2.48) спрощується,

$$\begin{aligned}\frac{\partial N_{0,\text{surf}}}{\partial \mu} &= S \frac{m}{\hbar^2\pi^2} \left( \mathcal{K}_F d_\infty - \frac{\pi}{4} \right) = \\ &= S \frac{m}{8\hbar^2\pi}\end{aligned}$$

Зауважимо, що для невзаємодіючої однорідної системи

$$\frac{\partial N_{0,\text{unif}}}{\partial \mu} = V \frac{m}{\hbar^2} \frac{\mathcal{K}_F}{\pi^2},$$

що співпадає з об’ємною частиною (2.47).

Для подальшого аналізу виразу (2.45) або (2.46), як і у попередньому розділі, змодельюємо поверхневий потенціал  $V_{\text{surf}}(z)$  прямокутним потенціальним бар’єром (Д1.1), хвильові функції якого подано у підрозділі Д1 (див. (Д1.8)). Суми за хвильовим вектором  $\mathbf{k}_{\parallel}$  від функцій розподілу Фермі–Дірака для низьких температур, які містяться в (2.19), розраховано в підрозділі Д3.1. Необхідно ще підсумувати за квантовим числом  $\alpha$  згідно з правилом (2.4).

У результаті знаходимо, що об’ємна частина середньої кількості електронів  $\langle N \rangle$  має такий вигляд:

$$N_{\text{bulk}} = N_{0,\text{bulk}} + \Delta N_{\text{bulk}}, \quad (2.49)$$

де

$$\frac{N_{0,\text{bulk}}}{SL/2} = \frac{\mathcal{K}_F^3}{3\pi^2}$$

— об’ємна частина середньої кількості електронів  $\langle N \rangle$  невзаємодіючої системи з розрахунку на одиницю об’єму (див. вираз (2.39)), яка залежить від величини

хвильового вектора Фермі  $\mathcal{K}_F$  взаємодіючої системи електронів,

$$\begin{aligned} \frac{\Delta N_{\text{bulk}}}{SL/2} = & \frac{\mathcal{K}_F}{2\pi^2 a_B} \int_0^\infty dq \left(1 - \frac{q}{Q_1}\right) + \\ & + \frac{2}{\pi^4 a_B} \int_0^\infty dq q \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha_1 \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha_2 \bar{I}(q, \alpha_1, \alpha_2) \frac{Q_1^2 + \alpha_1^2 + \alpha_2^2}{(Q_1^2 + \alpha_1^2 + \alpha_2^2)^2 - 4\alpha_1^2 \alpha_2^2}, \end{aligned} \quad (2.50)$$

$Q_1 \equiv Q_1(1)$ , функція  $\bar{I}(q, \alpha_1, \alpha_2)$  розрахована в ДЗ.1 (див. вираз (ДЗ.7)).

Зауважимо, що на вирази (2.49)–(2.50) присутність площини поділу ніяк не впливає і це є кількістю електронів з розрахунку на одиницю об'єму однорідної системи. Цю ж величину можна розрахувати, зробивши аналогічні наближення, виходячи з гамільтоніану однорідного «желе» (1.5). У результаті отримуємо, що

$$\frac{N_{\text{unif}}}{V} = \frac{\mathcal{K}_F^3}{3\pi^2} + \frac{\mathcal{K}_F m}{4\pi^4 \hbar^2} \int_0^\infty dq q^2 \left( \nu(q) - g_{\text{unif}}(q) + \tilde{I}_{\text{unif}}(q) g_{\text{unif}}(q) \right), \quad (2.51)$$

де функція  $\tilde{I}_{\text{unif}}(q)$  розрахована у додатку ДЗ та визначається виразом (ДЗ.8),

$$g_{\text{unif}}(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2 + \kappa_{\text{TF}}^2 \text{L}\left(\frac{q}{2\mathcal{K}_F}\right)}$$

— тривимірний фур'є-образ ефективного потенціалу парної міжелектронної взаємодії в однорідній системі.

Підставивши у (2.51) вирази для тривимірних фур'є-образів кулонівського потенціалу  $\nu(q)$  та ефективного потенціалу парної міжелектронної взаємодії  $g_{\text{unif}}(q)$ , отримуємо, що

$$\frac{N_{\text{unif}}}{V} = \frac{\mathcal{K}_F^3}{3\pi^2} + \frac{\mathcal{K}_F}{\pi^3 a_B} \int_0^\infty dq \frac{\left( \kappa_{\text{TF}}^2 \text{L}\left(\frac{q}{2\mathcal{K}_F}\right) + q^2 \tilde{I}_{\text{unif}}(q) \right)}{q^2 + \kappa_{\text{TF}}^2 \text{L}\left(\frac{q}{2\mathcal{K}_F}\right)}. \quad (2.52)$$

Поверхнева частина середньої кількості електронів  $\langle N \rangle$  має такий вигляд:

$$N_{\text{surf}} = N_{0,\text{surf}} + \Delta N_{\text{surf}},$$

де

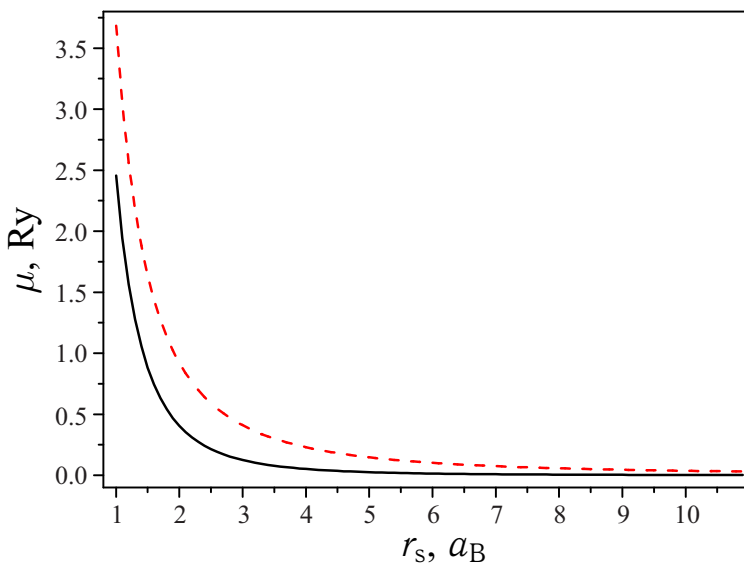
$$\begin{aligned} \frac{\Delta N_{\text{surf}}}{S} = & -\frac{1}{\pi^2 a_B} \int_0^\infty dq q \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha \Delta G(q, \alpha, 1) + \\ & + \frac{4S}{\pi^4 a_B} \int_0^\infty dq q \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha_1 \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha_2 \bar{I}(q, \alpha_1, \alpha_2) G(q, \alpha_1, \alpha_2, 1), \end{aligned}$$

функції  $\Delta G(q, \alpha, 1)$  та  $G(q, \alpha_1, \alpha_2, 1)$  визначаються виразами (2.28) та (2.29) відповідно.

Вирази (2.49)–(2.50) та (2.52) є нелінійними алгебраїчними рівняннями для хімічного потенціалу  $\mu$  ( $\mu = \hbar^2 \mathcal{K}_F^2 / (2m)$ ), хоча вони і відрізняються за формою, але дають однаковий результат, бо на значення хімічного потенціалу наявність площини поділу не впливає.

На рис. 2.1 подано залежність хімічного потенціалу електронів від радіуса Вігнера–Зейтца  $r_s$ , де суцільна лінія — це хімічний потенціал, який є розв’язком нелінійного алгебраїчного рівняння (2.52), штрихова лінія — хімічний потенціал невзаємодіючої системи електронів

$$\mu_0 = \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{1}{(r_s/a_B)^2}, \text{ Ry.}$$



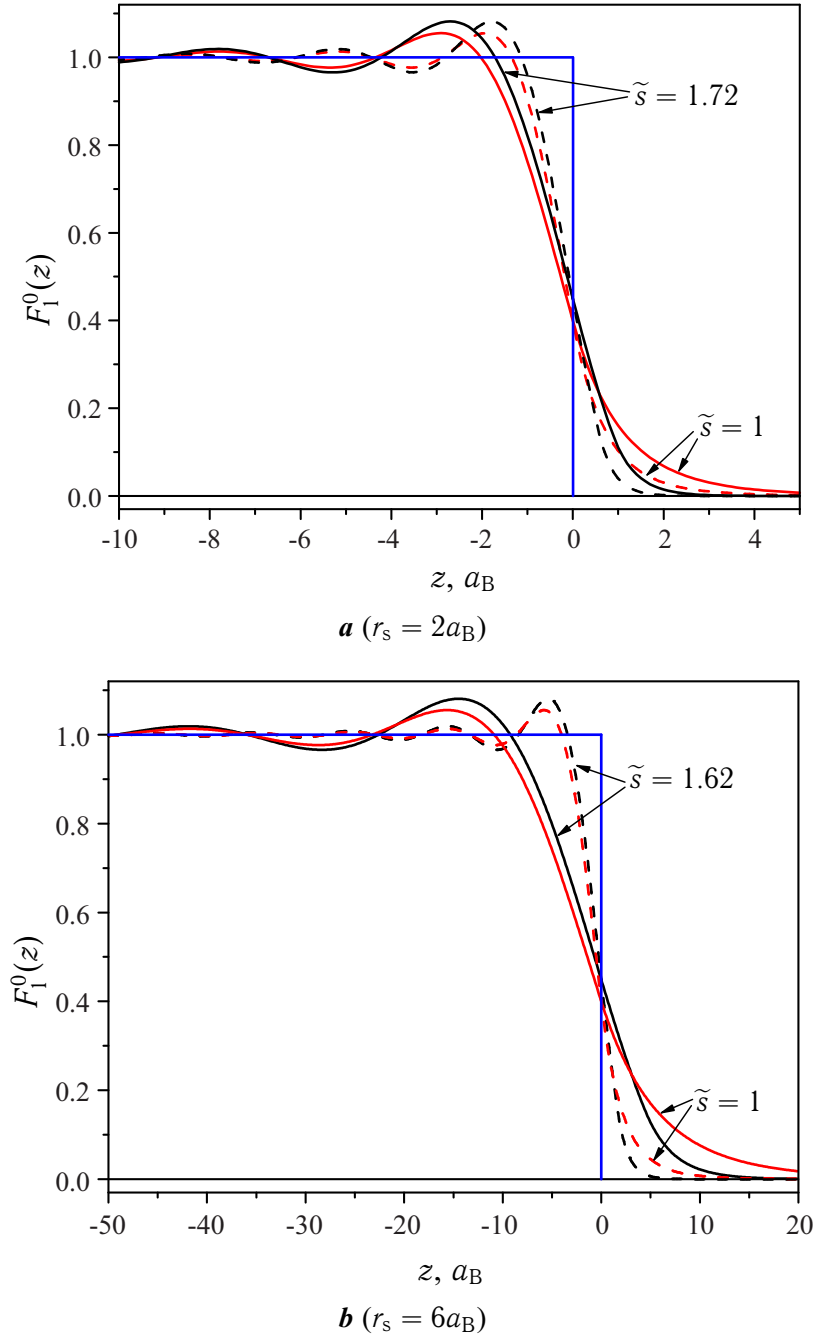
**Рис. 2.1.** Залежність хімічного потенціалу взаємодіючої системи електронів (суцільна лінія) та хімічного потенціалу невзаємодіючої системи електронів  $\mu_0$  (штрихова лінія) від радіуса Вігнера–Зейтца.

З цього рисунка видно, що врахування кулонівської взаємодії призводить до зменшення хімічного потенціалу електронів.

На рис. 2.2 подано залежність унарної функції розподілу (2.20) електронів від нормальної до площини поділу координати електрона для таких значень радіуса Вігнера–Зейтца:  $r_s = 2a_B$  (рис. 2.2a) та  $r_s = 6a_B$  (рис. 2.2b), і різних значень висоти потенціального бар'єру. Суцільна лінія на цих рисунках — це унарна функція розподілу електронів, в якій враховано кулонівську міжелектронну взаємодію через хімічний потенціал взаємодіючої системи; штрихова — без врахування цієї взаємодії. Додатний заряд знаходиться в області  $z \leq 0$ . З цих рисунків видно, що

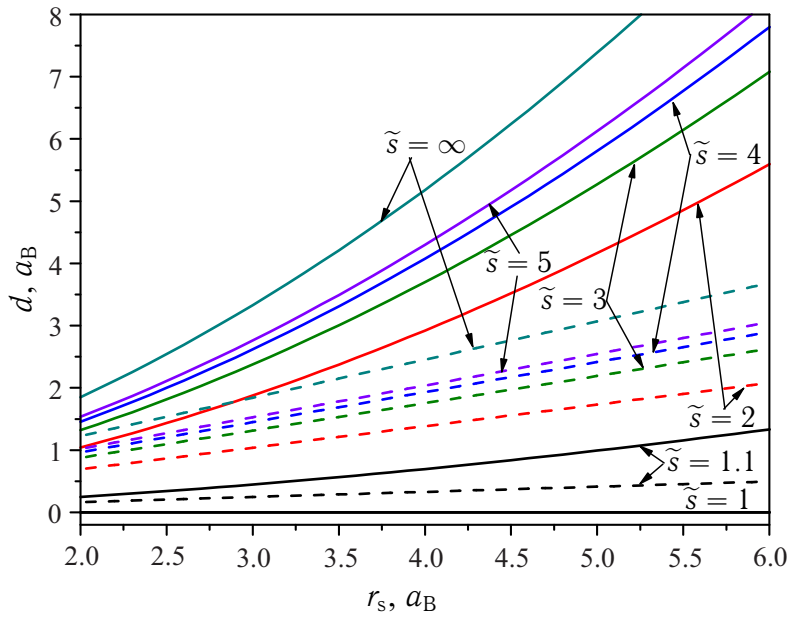
ного бар'єру. Суцільна лінія на цих рисунках — це унарна функція розподілу електронів, в якій враховано кулонівську міжелектронну взаємодію через хімічний потенціал взаємодіючої системи; штрихова — без врахування цієї взаємодії. Додатний заряд знаходиться в області  $z \leq 0$ . З цих рисунків видно, що

врахування кулонівської взаємодії призводить до збільшення періоду загасаючих осциляцій унарної функції навколо свого значення в глибині металу, яке дорівнює одиниці; збільшення висоти потенціального бар'єру призводить до більш швидкого загасання функції розподілу біля площини поділу.

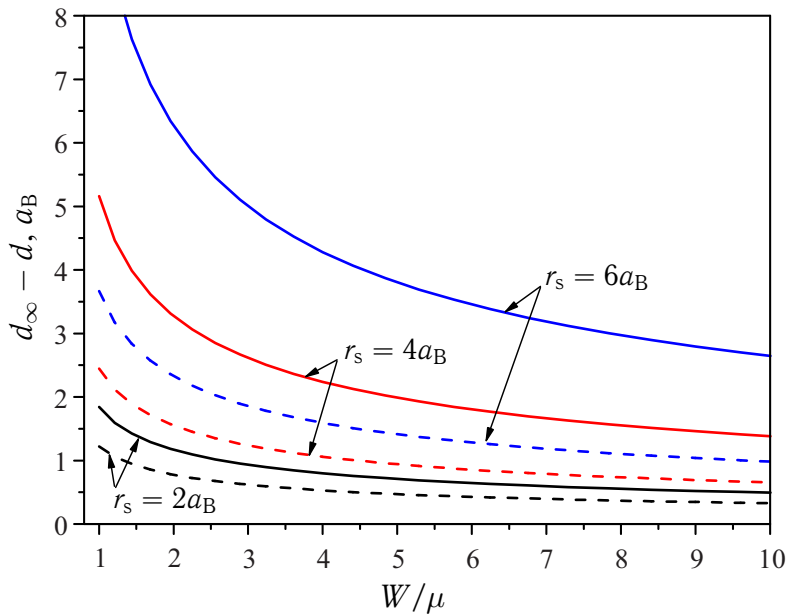


**Рис. 2.2.** Залежність унарної функції розподілу від нормальної до площини поділу координати електрона для різних значень висоти потенціального бар'єру (суцільна лінія — для взаємодіючої системи, штрихова — для невзаємодіючої).

На рис. 2.3 подано залежність параметра  $d$ , який визначається виразом (Д2.8), від радіуса Вігнера–Зейтца для різних значень висоти потенціаль-



**Рис. 2.3.** Залежність параметра  $d$  від радіуса Вігнера–Зейтца для різних висот потенціального бар'єру (суцільна лінія — для взаємодіючої системи, штрихова — для невзаємодіючої).



**Рис. 2.4.** Залежність різниці  $d_\infty - d$  від висоти потенціального бар'єру, для різних значень радіуса Вігнера–Зейтца (суцільна лінія — для взаємодіючої системи, штрихова — для невзаємодіючої).

ного бар'єру, суцільна лінія — для взаємодіючої системи, штрихова лінія — для невзаємодіючої системи. Параметр  $d$  є віддаллю від площини поділу ( $z = 0$ ) до потенціального бар'єру. З цього рисунка видно, що врахування кулонівської взаємодії між електронами призводить до збільшення цієї віддалі та її нелінійної поведінки як функції  $r_s$ , тоді як в невзаємодіючій системі залежність  $d$  від

$r_s$  є лінійною. У випадку невзаємодіючої системи віддаль  $d$  зростає лінійно зі зростанням радіуса Вігнера–Зейтца, оскільки середня віддаль між електронами зростає і електрони можуть рухатися далі в область  $z \geq 0$ . Кулонівське відштовхування між електронами призводить до додаткового зростання середньої віддалі між електронами, внаслідок цього електрони можуть рухатися ще далі в область  $z \geq 0$ , відстань  $d$  як функція радіуса Вігнера–Зейтца зростає швидше, ніж лінійно.

На рис. 2.4 подано різницю віддалей від площини поділу до безмежного потенціального бар'єру та до прямокутного потенціального бар'єру скінченної висоти  $d_\infty - d$  як функцію висоти бар'єру  $W$  для різних значень радіуса Вігнера–Зейтца. Якщо висота бар'єру  $W$  дорівнює хімічному потенціалу  $\mu$ , то ця різниця дорівнює  $d_\infty$ . З цього рисунка видно, що зниження висоти бар'єру  $W$  призводить до зростання ефективного лінійного розміру напівобмеженого металу. Це подібне до результатів праці [304], де показано, що основний вплив крайових умов типу «м'яка стінка» полягає у зростанні ефективного радіуса дроту відносно крайових умов типу «тверда стінка». Крім того, з рис. 2.4 видно, що врахування кулонівської взаємодії між електронами призводить до посилення цього ефекту.

## 2.4. Внутрішня та поверхнева енергії

**Загальні співвідношення.** Знаючи термодинамічний потенціал  $\Omega_{\text{jell}}$  та використовуючи узагальнене рівняння Гіббса–Гельмгольца на випадок змінної кількості частинок, отримуємо внутрішню енергію системи  $U_{\text{jell}}$

$$U_{\text{jell}} = \Omega_{\text{jell}} - \theta \frac{\partial \Omega_{\text{jell}}}{\partial \theta} - \mu \frac{\partial \Omega_{\text{jell}}}{\partial \mu}.$$

У границі низьких температур ( $\theta \rightarrow 0$ ) другий доданок у правій частині цього співвідношення зникає, і використавши співвідношення (2.35), отримуємо, що

$$U_{\text{jell}} = \Omega_{\text{jell}} + \mu \langle N \rangle. \quad (2.53)$$

Оскільки згідно з (2.30) термодинамічний потенціал та середнє від оператора кількості електронів (2.36) можна розділити на об'ємну та поверхневу

частини, то і внутрішню енергію можна розділити на об'ємну та поверхневу частини:

$$U_{\text{jell}} = U_{\text{bulk}} + U_{\text{surf}},$$

де

$$U_{\text{bulk}} = \Omega_{\text{bulk}} - \mu \frac{\partial \Omega_{\text{bulk}}}{\partial \mu} = \Omega_{\text{bulk}} + \mu N_{\text{bulk}},$$

$$U_{\text{surf}} = \Omega_{\text{surf}} - \mu \frac{\partial \Omega_{\text{surf}}}{\partial \mu} = \Omega_{\text{surf}} + \mu N_{\text{surf}}$$

— відповідно об'ємна та поверхнева частини внутрішньої енергії.

**Внутрішня енергія невзаємодіючої системи.** Внутрішню енергію невзаємодіючої системи  $U_0$  можна подати як суму об'ємної  $U_{0,\text{bulk}}$  та поверхневої  $U_{0,\text{surf}}$  частин:

$$U_0 = U_{0,\text{bulk}} + U_{0,\text{surf}}.$$

Враховуючи вираз для об'ємної частини термодинамічного потенціалу невзаємодіючої системи  $\Omega_{0,\text{bulk}}$  (2.8) та вираз для  $N_{0,\text{bulk}}$  (2.39), для об'ємної частини внутрішньої енергії невзаємодіючої системи отримуємо, що

$$U_{0,\text{bulk}} = \Omega_{0,\text{bulk}} + \mu N_{0,\text{bulk}} =$$

$$= \frac{SL}{2} \frac{\hbar^2 \mathcal{K}_F^5}{10m\pi^2}. \quad (2.54)$$

Враховуючи вираз для поверхневої частини термодинамічного потенціалу невзаємодіючої системи  $\Omega_{0,\text{surf}}$  (2.9) та вираз для  $N_{0,\text{surf}}$  (2.40), поверхнева частина внутрішньої енергії невзаємодіючої системи набуває такого вигляду:

$$U_{0,\text{surf}} = \Omega_{0,\text{surf}} + \mu N_{0,\text{surf}} =$$

$$= S \frac{\hbar^2 \mathcal{K}_F^4}{m\pi^2} \left[ \frac{\mathcal{K}_F d}{10} - \frac{\pi}{32} + \frac{1}{2\mathcal{K}_F^4} \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha \alpha^3 \gamma(\alpha) \right]. \quad (2.55)$$

Зауважимо, що вирази (2.54) та (2.55) залежать від імпульсу Фермі  $\mathcal{K}_F$  взаємодіючої системи електронів.

Врахувавши вираз (Д2.8) для параметра  $d$ , отримуємо, що

$$U_{0,\text{surf}} = \Omega_{0,\text{surf}} + \mu N_{0,\text{surf}} = \Omega_{0,\text{surf}} =$$

$$= S \frac{\hbar^2 \mathcal{K}_F^4}{160\pi m} \left[ 1 + \frac{80}{\pi \mathcal{K}_F^4} \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha \alpha \left( \alpha^2 - \frac{3}{5} \mathcal{K}_F^2 \right) \gamma(\alpha) \right].$$

Врахувавши, що для прямокутного потенціального бар'єру (Д1.1)  $\gamma(\alpha) = \arcsin \frac{\alpha}{s}$  (див. (Д1.3)), вираз для поверхневої частини внутрішньої енергії невзаємодіючої системи набуває такого вигляду:

$$\begin{aligned} U_{0,\text{surf}} &= S \frac{\hbar^2 \mathcal{K}_F^4}{160\pi m} \left\{ 1 + \frac{1}{2\pi} \left[ (15\tilde{s}^2 - 14) \sqrt{\tilde{s}^2 - 1} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - (15\tilde{s}^4 - 24\tilde{s}^2 + 8) \arcsin \frac{1}{\tilde{s}} \right] \right\} = \\ &= S \frac{\hbar^2 \mathcal{K}_F^4}{160\pi m} \left\{ 1 + \frac{1}{2\pi} \left[ (15\widetilde{W} - 14) \sqrt{\widetilde{W} - 1} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - (15\widetilde{W}^2 - 24\widetilde{W} + 8) \arcsin \frac{1}{\sqrt{\widetilde{W}}} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Якщо висоту потенціального бар'єру  $W$  спрямувати до безмежності, то  $\gamma$  перетворюється на нуль і вираз для  $U_{0,\text{surf}}$  спрощується

$$\begin{aligned} U_{0,\text{surf}} &= S \frac{\hbar^2 \mathcal{K}_F^4}{m\pi^2} \left( \frac{\mathcal{K}_F d_\infty}{10} - \frac{\pi}{32} \right) = \\ &= S \frac{\hbar^2 \mathcal{K}_F^4}{160\pi m}, \end{aligned}$$

де враховано, що згідно з виразом (Д2.9) для безмежно високого потенціального бар'єру  $d = d_\infty = 3\pi/(8\mathcal{K}_F)$ .

Зауважимо, що внутрішня енергія невзаємодіючої однорідної системи має такий вигляд:

$$U_{0,\text{unif}} = V \frac{\hbar^2 \mathcal{K}_F^5}{10m\pi^2},$$

що співпадає з (2.54).

**Внутрішня енергія взаємодіючої системи.** Підставивши вираз (2.19) для термодинамічного потенціалу та вираз (2.45) для середнього від оператора кількості електронів у формулу (2.53), внутрішню енергію  $U_{\text{jell}}$  у границі низьких температур можна подати так:

$$U_{\text{jell}} = U_0 + \Delta U_1 + \Delta U_2,$$



де

$$\Delta U_1 = \frac{1}{2S} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha_{-L/2}}^{+L/2} \int dz |\varphi_\alpha(z)|^2 \left[ n_\alpha(\mathbf{k}_{||}) \int_0^1 d\lambda (g(\mathbf{q}, z, z, \lambda) - \nu(\mathbf{q}, 0)) - \mu \frac{\partial n_\alpha(\mathbf{k}_{||})}{\partial \mu} (g(\mathbf{q}, z, z) - \nu(\mathbf{q}, 0)) \right],$$

$$\Delta U_2 = \frac{1}{2S} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha_1, \alpha_2}^{+L/2} \int dz_1 \int_{-L/2}^{+L/2} dz_2 \varphi_{\alpha_1}^*(z_1) \varphi_{\alpha_2}(z_1) \varphi_{\alpha_2}^*(z_2) \varphi_{\alpha_1}(z_2) \times$$

$$\times \left[ \mu \frac{\partial (n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||}) n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}))}{\partial \mu} g(\mathbf{q}, z_1, z_2) - n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||}) n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}) \int_0^1 d\lambda g(\mathbf{q}, z_1, z_2, \lambda) \right].$$

Суми за хвильовим вектором у паралельній до поверхні поділу площині  $\mathbf{k}_{||}$  від функцій розподілу Фермі–Дірака у границі низьких температур розраховано у додатку Д3.1.

Внутрішню енергію взаємодіючої системи можна подати як суму об'ємної  $U_{\text{bulk}}$  та поверхневої  $U_{\text{surf}}$  частин:

$$U_{\text{jell}} = U_{\text{bulk}} + U_{\text{surf}},$$

де

$$U_{\text{bulk}} = \Omega_{\text{bulk}} + \mu N_{\text{bulk}} =$$

$$= U_{0,\text{bulk}} + \Delta U_{1,\text{bulk}} + \Delta U_{2,\text{bulk}},$$

$$\Delta U_{1,\text{bulk}} = -\frac{SL}{4\pi^2} e^2 \mathcal{K}_F^3 \int_0^\infty dq \int_0^1 d\lambda \left[ \frac{1}{3} \left( 1 - \frac{q}{Q_1(\lambda)} \right) - \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{q}{Q_1(1)} \right) \right],$$

$$\Delta U_{2,\text{bulk}} = -\frac{SL}{2\pi^4} e^2 \int_0^\infty dq q \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha_1 \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha_2 \int_0^1 d\lambda \times$$

$$\times \left[ \frac{1}{2} \tilde{J}(q, \alpha_1, \alpha_2) \frac{Q_1^2(\lambda) + \alpha_1^2 + \alpha_2^2}{(Q_1^2(\lambda) + \alpha_1^2 + \alpha_2^2)^2 - 4\alpha_1^2 \alpha_2^2} - \right.$$

$$\left. - \mathcal{K}_F^2 \bar{I}(q, \alpha_1, \alpha_2) \frac{Q_1^2(1) + \alpha_1^2 + \alpha_2^2}{(Q_1^2(1) + \alpha_1^2 + \alpha_2^2)^2 - 4\alpha_1^2 \alpha_2^2} \right],$$

$$U_{\text{surf}} = \Omega_{\text{surf}} + \mu N_{\text{surf}} =$$

$$= U_{0,\text{surf}} + \Delta U_{1,\text{surf}} + \Delta U_{2,\text{surf}},$$

$$\begin{aligned} \Delta U_{1,\text{surf}} &= \frac{Se^2}{2\pi^2} \int_0^\infty dq q \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha \int_0^1 d\lambda \left[ (\mathcal{K}_F^2 - \alpha^2) \Delta G(q, \alpha, \lambda) - \mathcal{K}_F^2 \Delta G(q, \alpha, 1) \right], \\ \Delta U_{2,\text{surf}} &= -\frac{Se^2}{\pi^4} \int_0^\infty dq q \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha_1 \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha_2 \int_0^1 d\lambda \times \\ &\quad \times \left[ \tilde{J}(q, \alpha_1, \alpha_2) G(q, \alpha_1, \alpha_2, \lambda) - 2\mathcal{K}_F^2 \bar{I}(q, \alpha_1, \alpha_2) \Delta G(q, \alpha_1, \alpha_2, 1) \right], \end{aligned}$$

функції  $\tilde{J}(q, \alpha_1, \alpha_2)$ ,  $\bar{I}(q, \alpha_1, \alpha_2)$ ,  $\Delta G(q, \alpha, \lambda)$  та  $G(q, \alpha_1, \alpha_2, \lambda)$  визначаються виразами (Д3.3), (Д3.7), (2.28) та (2.29) відповідно.

Зауважимо, що об'ємну частину внутрішньої енергії можна знайти, використовуючи термодинамічний потенціал (2.34) та середнє від оператора кількості електронів (2.51) для однорідної системи,

$$\begin{aligned} \frac{U_{\text{unif}}}{V} &= \frac{\Omega_{\text{unif}} + \mu N_{\text{unif}}}{V} = \\ &= \frac{\hbar^2}{10m\pi^2} \mathcal{K}_F^5 + \frac{e^2 \mathcal{K}_F^3}{\pi^3} \int_0^\infty dq \left[ \frac{1}{2} \frac{(\mathcal{K}_{\text{TF}}^2 L(\frac{q}{2\mathcal{K}_F}) + q^2 \tilde{I}_{\text{unif}}(q))}{q^2 + \mathcal{K}_{\text{TF}}^2 L(\frac{q}{2\mathcal{K}_F})} - \frac{1}{3} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{q^2 (1 - \tilde{J}_{\text{unif}}(q))}{3\mathcal{K}_{\text{TF}}^2 L(\frac{q}{2\mathcal{K}_F})} \ln \left( 1 + \frac{\mathcal{K}_{\text{TF}}^2}{q^2} L\left(\frac{q}{2\mathcal{K}_F}\right) \right) \right]. \end{aligned}$$

**Поверхнева енергія.** Знаючи поверхневу частину внутрішньої енергії, можна розрахувати поверхневу енергію. Оскільки розглядаються низькі температури, то згідно з працями [305–307], відношення  $U_{\text{surf}}/S$  є вільною поверхневою енергією  $\sigma_{\text{jell}}$ , а величина  $U_{\text{surf}} = \sigma_{\text{jell}} S$  — роботою, яка необхідна для незворотного процесу створення нової вільної поверхні  $S$ . Величина  $\sigma_{\text{jell}}$  описує надлишок енергії приповерхневих областей порівняно з енергією всередині тіла. Тоді поверхневу енергію  $\sigma_{\text{jell}}$  можна подати так:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{jell}} &= \frac{U_{\text{surf}}}{S} = \frac{U_{0,\text{surf}} + \Delta U_{1,\text{surf}} + \Delta U_{2,\text{surf}}}{S} = \\ &= \sigma_0 + \Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_2, \end{aligned} \tag{2.57}$$

де

$$\begin{aligned}
 \sigma_0 &= \frac{U_{0,\text{surf}}}{S} = \\
 &= \frac{\hbar^2 \mathcal{K}_F^4}{160\pi m} \left\{ 1 + \frac{1}{2\pi} \left[ (15\tilde{s}^2 - 14) \sqrt{\tilde{s}^2 - 1} - (15\tilde{s}^4 - 24\tilde{s}^2 + 8) \arcsin \frac{1}{\tilde{s}} \right] \right\} = \\
 &= \frac{\hbar^2 \mathcal{K}_F^4}{160\pi m} \left\{ 1 + \frac{1}{2\pi} \left[ (15\widetilde{W} - 14) \sqrt{\widetilde{W} - 1} - \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - (15\widetilde{W}^2 - 24\widetilde{W} + 8) \arcsin \frac{1}{\sqrt{\widetilde{W}}} \right] \right\} \quad (2.58)
 \end{aligned}$$

— поверхнева енергія невзаємодіючої системи,

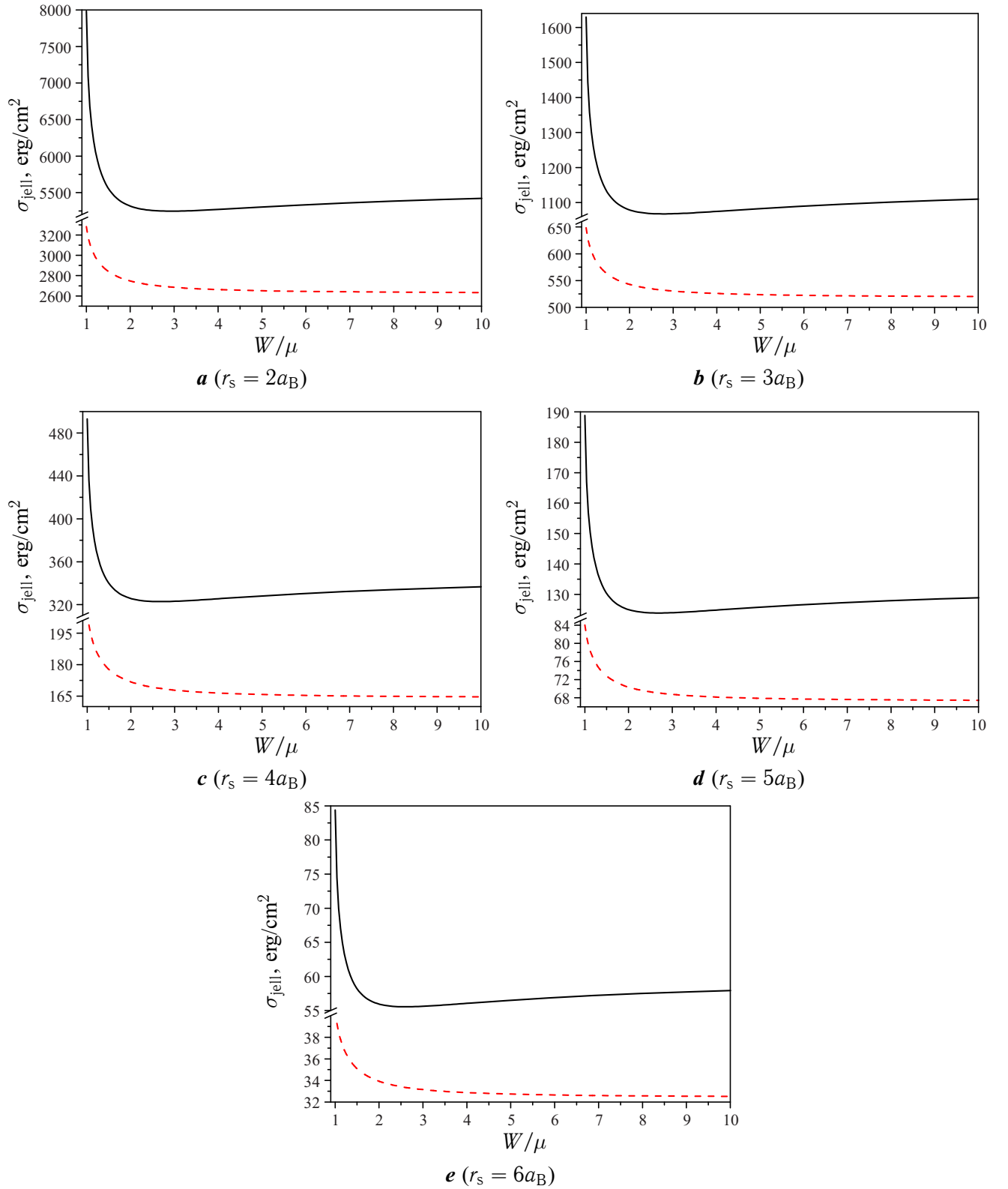
$$\begin{aligned}
 \Delta\sigma_1 &= \frac{\Delta U_{1,\text{surf}}}{S} = \\
 &= \frac{1}{2\pi^2} a_B^3 \int_0^\infty dq \, q \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha \left[ (\mathcal{K}_F^2 - \alpha^2) \int_0^1 d\lambda \, \Delta G(q, \alpha, \lambda) - \mathcal{K}_F^2 \Delta G(q, \alpha, 1) \right] \frac{e^2}{a_B^3}, \\
 \Delta\sigma_2 &= \frac{\Delta U_{2,\text{surf}}}{S} = \\
 &= \frac{2}{\pi^4} a_B^3 \int_0^\infty dq \, q \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha_1 \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha_2 \left[ \mathcal{K}_F^2 \bar{I}(q, \alpha_1, \alpha_2) G(q, \alpha_1, \alpha_2, 1) - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{2} \tilde{J}(q, \alpha_1, \alpha_2) \int_0^1 d\lambda \, G(q, \alpha_1, \alpha_2, \lambda) \right] \frac{e^2}{a_B^3}.
 \end{aligned}$$

Зауважимо, що якщо у виразі (2.58) замість величини хвильового вектора Фермі взаємодіючої системи  $\mathcal{K}_F$  покласти хвильовий вектор невзаємодіючої системи  $\mathcal{K}_F^0$  (вираз (Д2.6)), то вираз (2.58) співпадає з відомим виразом для поверхневої енергії невзаємодіючої системи [305, 308, 309].

Якщо висоту потенціального бар'єру спрямувати до безмежності, то вираз (2.58) набуває такого вигляду:

$$\sigma_{0,\infty} = \frac{\hbar^2 \mathcal{K}_F^4}{160m\pi}, \quad (2.59)$$

що за формою співпадає з виразом для поверхневої енергії невзаємодіючої системи [308–312], проте у виразі (2.59)  $\mathcal{K}_F$  є імпульсом Фермі з врахуванням кулонівської взаємодії між електронами, бо  $\mathcal{K}_F$  є розв'язком алгебраїчного рівняння (2.52) або (2.49)–(2.50).



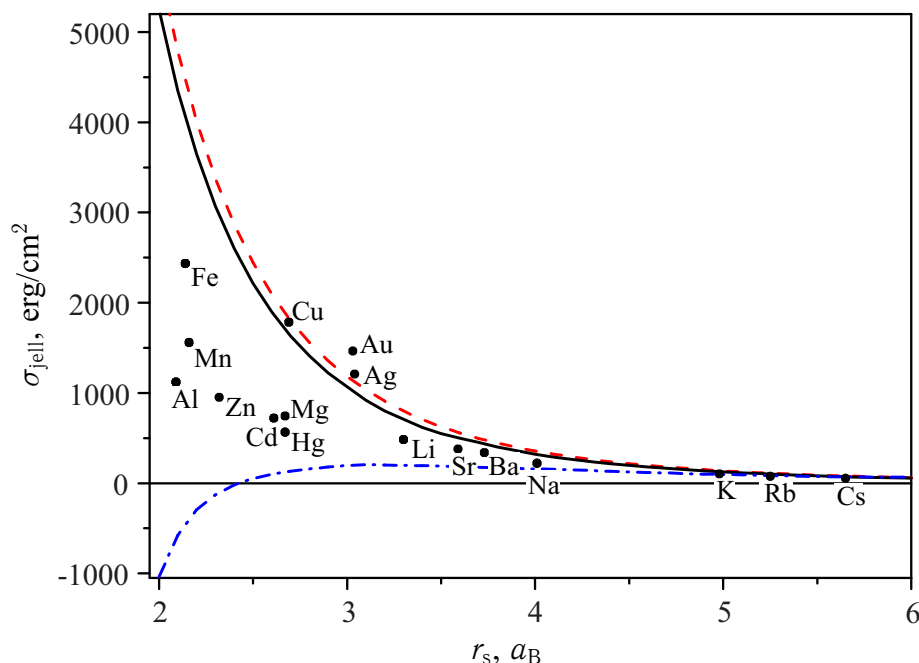
**Рис. 2.5.** Залежність поверхневої енергії від висоти потенціального бар'єра (суцільна лінія — для взаємодіючої системи, штрихова — для невзаємодіючої).

На рис. 2.5 подано залежність поверхневої енергії  $\sigma_{\text{jell}}$  від висоти бар'єра  $W$  для різних значень радіуса Вігнера–Зейтца, суцільна лінія — для взаємодіючої системи (див. (2.57)), штрихова — для невзаємодіючої (див. (2.58)). З цих рисунків видно, що зі зростанням висоти потенціального бар'єра значення поверхневої енергії прямують до значення, яке отримане для безмежно високого потенціального бар'єра [292, 293]. Зі зменшенням висоти потенціального бар'єра до значення хімічного потенціалу поверхнева енергія невзаємодіючої системи зростає, що фізично зрозуміло: середня віддаль між електронами зростає, вони можуть виходити далі в область  $z \geq 0$ , тому поверхнева енергія зростає. Якщо врахувати кулонівську взаємодію між електронами, то залежність поверхневої енергії від висоти бар'єра  $W$  перестає бути монотонною, з'являється мінімум. Оскільки система завжди прагне перейти у стан з мінімальною енергією, то мінімум поверхневої енергії можна розглядати як самоузгоджену умову для знаходження висоти потенціального бар'єру (значення висоти бар'єра  $W$ , який визначає висоту потенціального бар'єра, для різних значень радіуса Вігнера–Зейтца подано у табл. 2.1).

**Табл. 2.1.** Висота бар'єра та величина мінімуму поверхневої енергії.

| $r_s, a_B$                              | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
|-----------------------------------------|------|------|------|------|------|
| $\tilde{s}$                             | 1.72 | 1.66 | 1.64 | 1.63 | 1.62 |
| $W/\mu$                                 | 2.96 | 2.76 | 2.69 | 2.66 | 2.62 |
| $\sigma_{\text{jell}}, \text{erg/cm}^2$ | 5246 | 1067 | 322  | 123  | 55   |

На рис. 2.6 подано залежність поверхневої енергії  $\sigma_{\text{jell}}$  від радіуса Вігнера–Зейтца для значень висоти бар'єра  $W$ , який знайдено з мінімуму поверхневої енергії (суцільна лінія). На цьому рисунку подано також поверхневу енергію для безмежного потенціального бар'єра (штрихова лінія) [292, 293], результати розрахунків Ленга та Кона (штрихпунктирна лінія) [4] та експериментальні дані для деяких металів згідно з працею [313]. З цього рисунка видно, що розраховані значення поверхневої енергії для моделі прямокутного потенціального бар'єра скінченної висоти є додатними в усій області зміни радіуса Вігнера–Зейтца, ці значення є меншими за значення поверхневої енергії для моделі без-



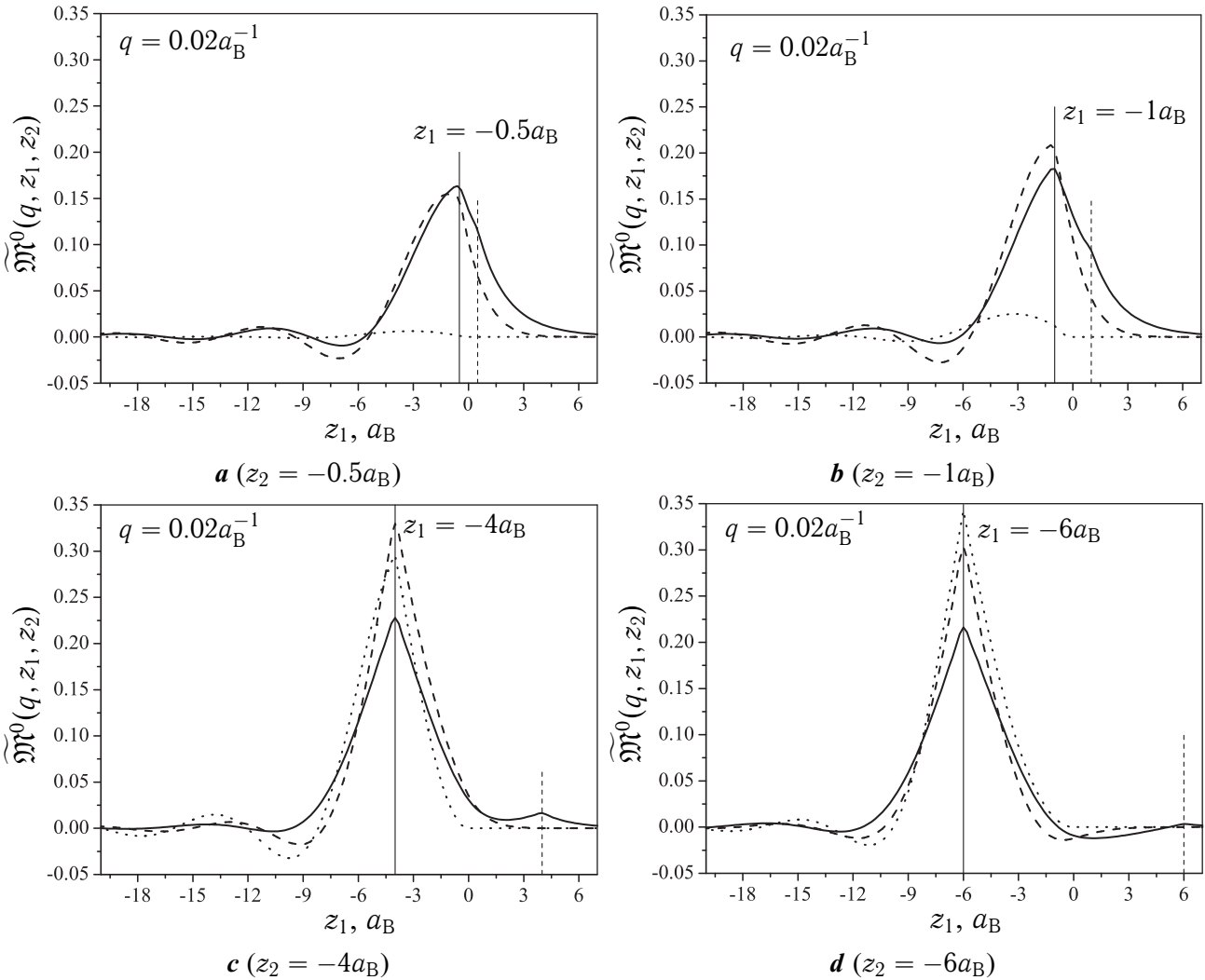
**Рис. 2.6.** Залежність поверхневої енергії від радіуса Вігнера–Зейтца (суцільна лінія — для висоти потенціального бар’єра, яку знайдено з мінімуму поверхневої енергії; штрихова — для безмежно високого потенціального бар’єра [292, 293], штрихпунктирна — розрахунки Ленга та Кона [4]; крапки — експериментальні значення поверхневої енергії деяких металів [313]).

межно високого потенціального бар’єру, а також, що в області  $r_s > 5a_B$  (малі концентрації електронів) результати розрахунків поверхневої енергії для моделей скінченного та безмежно високого потенціальних бар’єрів добре узгоджуються з результатами Ленга та Кона. Крім того, розраховані значення поверхневої енергії досить добре, як на таку просту модель напівобмеженого металу, якою є модель напівобмеженого «желе», узгоджуються з експериментальними даними для простих металів (Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba), які задовільно описуються моделлю «желе». Причиною цього є домінуюча роль електронної підсистеми простого металу порівняно з іонною підсистемою (див., наприклад, [6]).

## 2.5. Двочастинкова кореляційна функція електронів

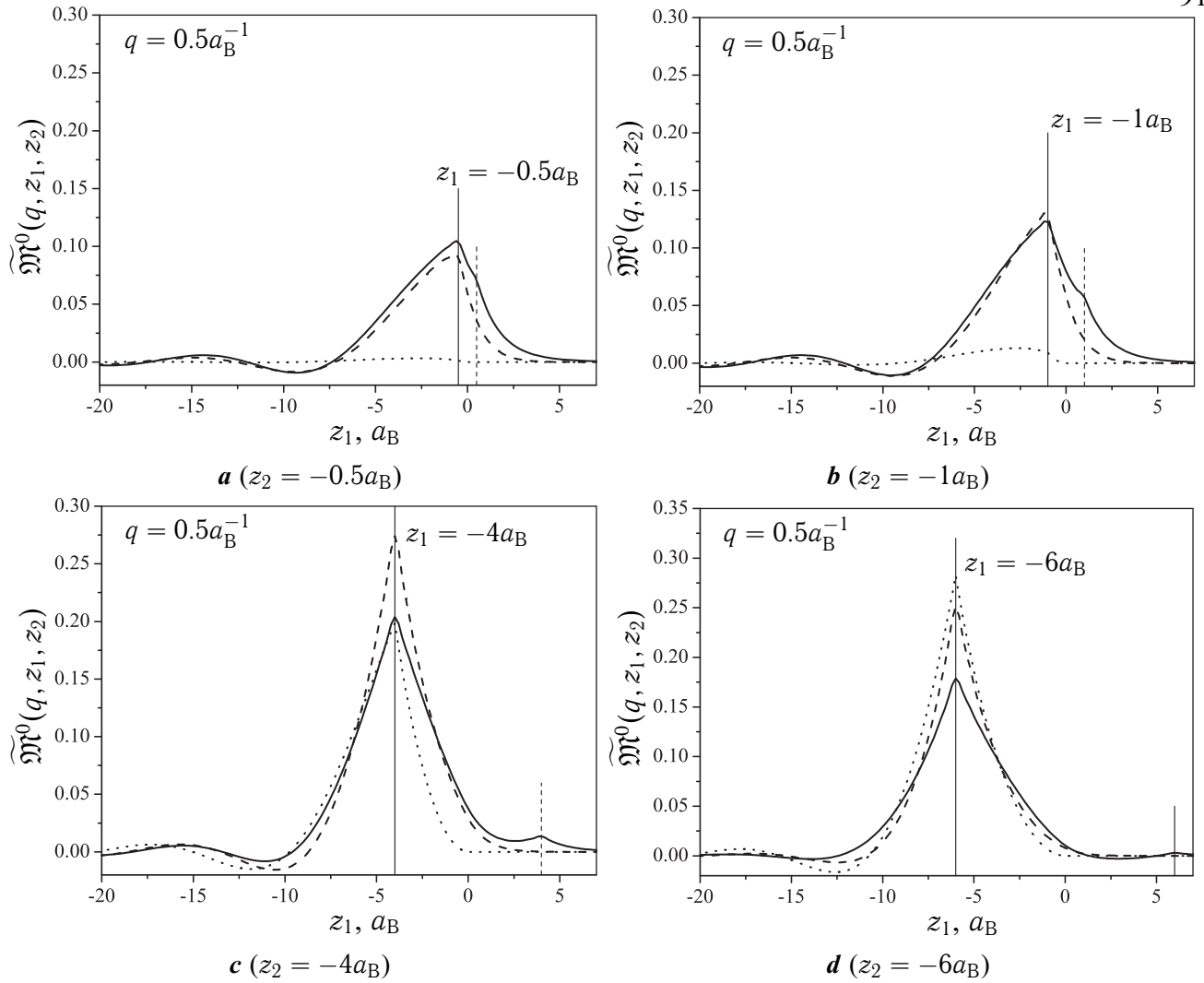
На рис. 2.7–2.8 подано чисельні розрахунки обезрозміреної двочастинкової кореляційної функції електронів  $\mathcal{M}^0(q, z_1, z_2)$  як функції нормальної координати одного з електронів (нормальна координата іншого електрона зафіксована) для різних значень  $q$ . Чисельні розрахунки виконано для калію ( $r_s = 4.86a_B$ ) та таких моделей поверхневого потенціалу:

- прямокутний потенціальний бар'єр (Д1.1) з параметром  $s = 1.01\mathcal{K}_F^0$  (суцільна лінія),
- прямокутний потенціальний бар'єр за присутності зовнішнього постійного електричного поля (Д1.10) з напруженістю  $\mathcal{E}_{\text{ext}} = 20\text{V/nm}$  (штрихова лінія),
- безмежний потенціальний бар'єр (Д1.7) (крапки).



**Рис. 2.7.** Залежність двочастинкової кореляційної функції електронів  $\mathcal{M}^0(q, z_1, z_2)$  від нормальної координати одного з електронів, інша координата — фіксована,  $q = 0.02a_B^{-1}$ , для різних моделей поверхневого потенціалу: прямокутний потенціальний бар'єр (Д1.1) (суцільна лінія), прямокутний потенціальний бар'єр за присутності зовнішнього постійного електричного поля (Д1.10) з напруженістю  $\mathcal{E} = 20\text{V/nm}$  (штрихова лінія), безмежний потенціальний бар'єр (Д1.7) (крапки).

З рис. 2.7–2.8 видно, що зовнішнє електричне поле понижує максимум кореляційної функції в околі місцезнаходження одного з електронів  $z_1 = -0.5a_B$  (див. рис. 2.7а та 2.8а), а з віддаленням від поверхні одного з електронів (див.



**Рис. 2.8.** Залежність двочастинкової кореляційної функції електронів  $\mathcal{M}^0(q, z_1, z_2)$  від нормальної координати одного з електронів, інша координата — фіксована,  $q = 0.5a_B^{-1}$ , для різних моделей поверхневого потенціалу: прямокутний потенціальний бар'єр (Д1.1) (суцільна лінія), прямокутний потенціальний бар'єр за присутності зовнішнього постійного електричного поля (Д1.10) з напруженістю  $\mathcal{E}_{\text{ext}} = 20\text{V/nm}$  (штрихова лінія), безмежний потенціальний бар'єр (Д1.7) (крапки).

рис. 2.7b–2.7d та 2.8b–2.8d) — збільшує. Причиною такої немонотонної поведінки пояснюється зсувом розподілу електронної густини, який виникає внаслідок прикладання зовнішнього електричного поля. Подальше віддалення одного з електронів у глибину металу призводить до симетричності двочастинкової кореляційної функції відносно зафіксованої нормальної координати одного з електронів, бо в глибині металу зовнішнє електричне поле та поверхневий потенціал не впливають на двочастинкову кореляційну функцію електронів, тобто суцільна, штрихова та лінія з крапок збігаються.

З рис. 2.7–2.8 видно, що для моделі поверхневого потенціалу (Д1.1) в точці



$z_2 = -z_1$  спочатку з'являється злам двочастинкової кореляційної функції (див. рис. 2.7a, 2.7b та 2.8a, 2.8b), а потім — другий максимум (див. рис. 2.7c, 2.7d та 2.8c, 2.8d). Цей другий максимум пов'язаний з врахуванням надбар'єрних станів (Д1.6) (тобто станів з  $\alpha > s$ ) та відображає присутність сил зображення.

## 2.6. Ефективний потенціал парної міжелектронної взаємодії

Чисельно розраховано ефективний потенціал парної міжелектронної взаємодії згідно з формулою (1.31) у границі низьких температур, моделюючи поверхневий потенціал безмежним потенціальним бар'єром (Д1.7) та використовуючи для поправки на локальне поле  $\mathcal{G}_{k_1, k_2}(\mathbf{q})$  в інтегральному рівнянні (1.27) таку апроксимацію з теорії однорідного електронного газу [163–165, 314, 315]:

$$\mathcal{G}_{k_1, k_2}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \frac{q^2 + k_1^2}{q^2 + k_1^2 + \xi \mathcal{K}_F^2} \delta_{k_1, k_2}. \quad (2.60)$$

Тоді в  $(\mathbf{q}, z)$ -представленні отримуємо, що

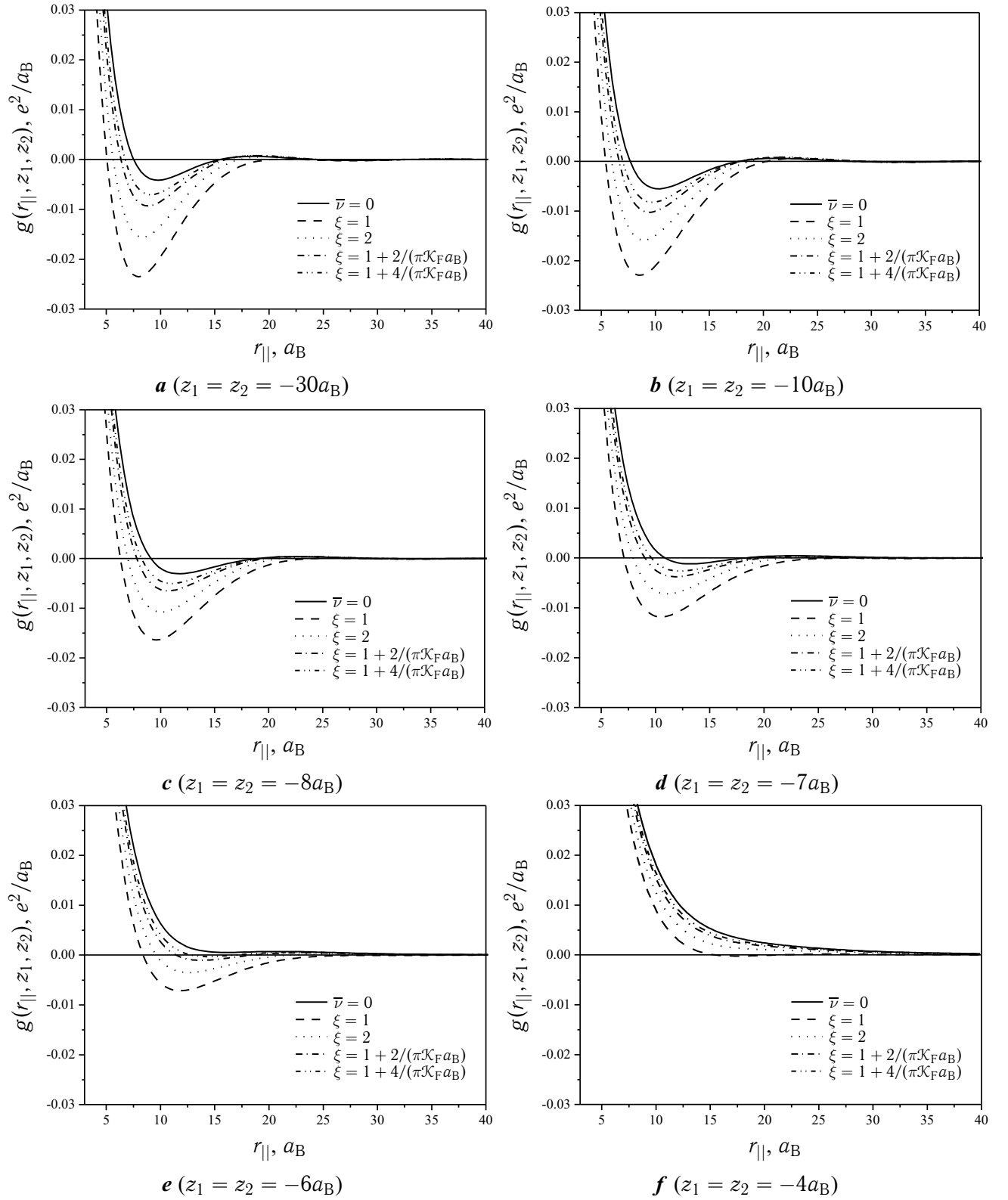
$$\bar{v}(\mathbf{q}, z - z') = \frac{\pi e^2}{\sqrt{q^2 + \xi \mathcal{K}_F^2}} e^{-\sqrt{q^2 + \xi \mathcal{K}_F^2} |z - z'|}.$$

На рис. 2.9–2.12 подано результати чисельних розрахунків ефективного потенціалу парної міжелектронної взаємодії в координатному представленні

$$g(r_{||}, z_1, z_2) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty dq q J_0(qr_{||}) g(q, z_1, z_2),$$

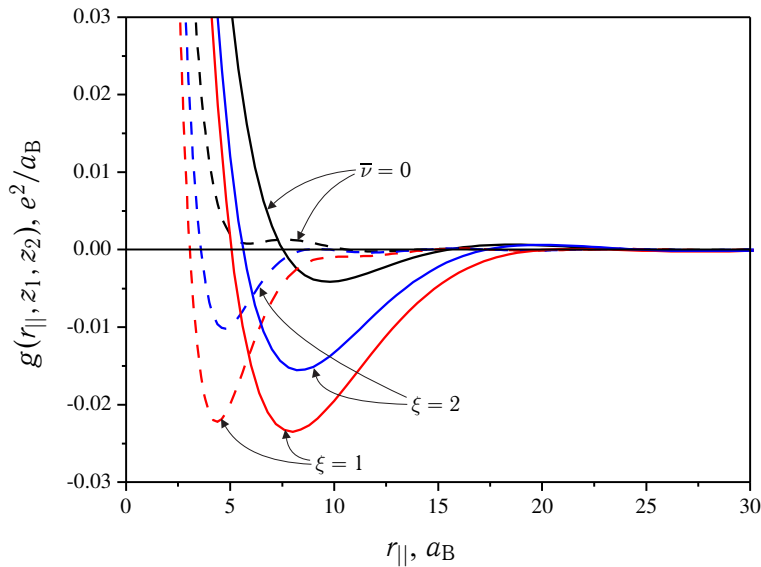
де  $J_0(x)$  — циліндрична функція Бесселя нульового порядку [329], для калію ( $r_s = 4.86 a_B$ ) у таких випадках:

- 1) без врахування поправки поправки на локальне поле ( $\bar{v} = 0$ ) в інтегральному рівнянні (1.27);
- 2) з врахуванням поправки на локальне поле в інтегральному рівнянні (1.27) у формі (2.60) з такими значеннями  $\xi$ :
  - (a)  $\xi = 1$  (апроксимація Хаббарда);
  - (b)  $\xi = 2$  (апроксимація Гелдарта та Воско);
  - (c)  $\xi = 1 + 2/(\pi \mathcal{K}_F a_B)$  (апроксимація Анімалу);
  - (d)  $\xi = 1 + 4/(\pi \mathcal{K}_F a_B)$  (апроксимація Шема).



**Рис. 2.9.** Ефективний потенціал міжелектронної взаємодії як функція міжелектронної віддалі в площині поділу.

На рис. 2.9 показано залежність ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії від віддалі між електронами в площині поділу, нормальні до площини поділу координати електронів фіксовані та співпадають. У глибині ме-

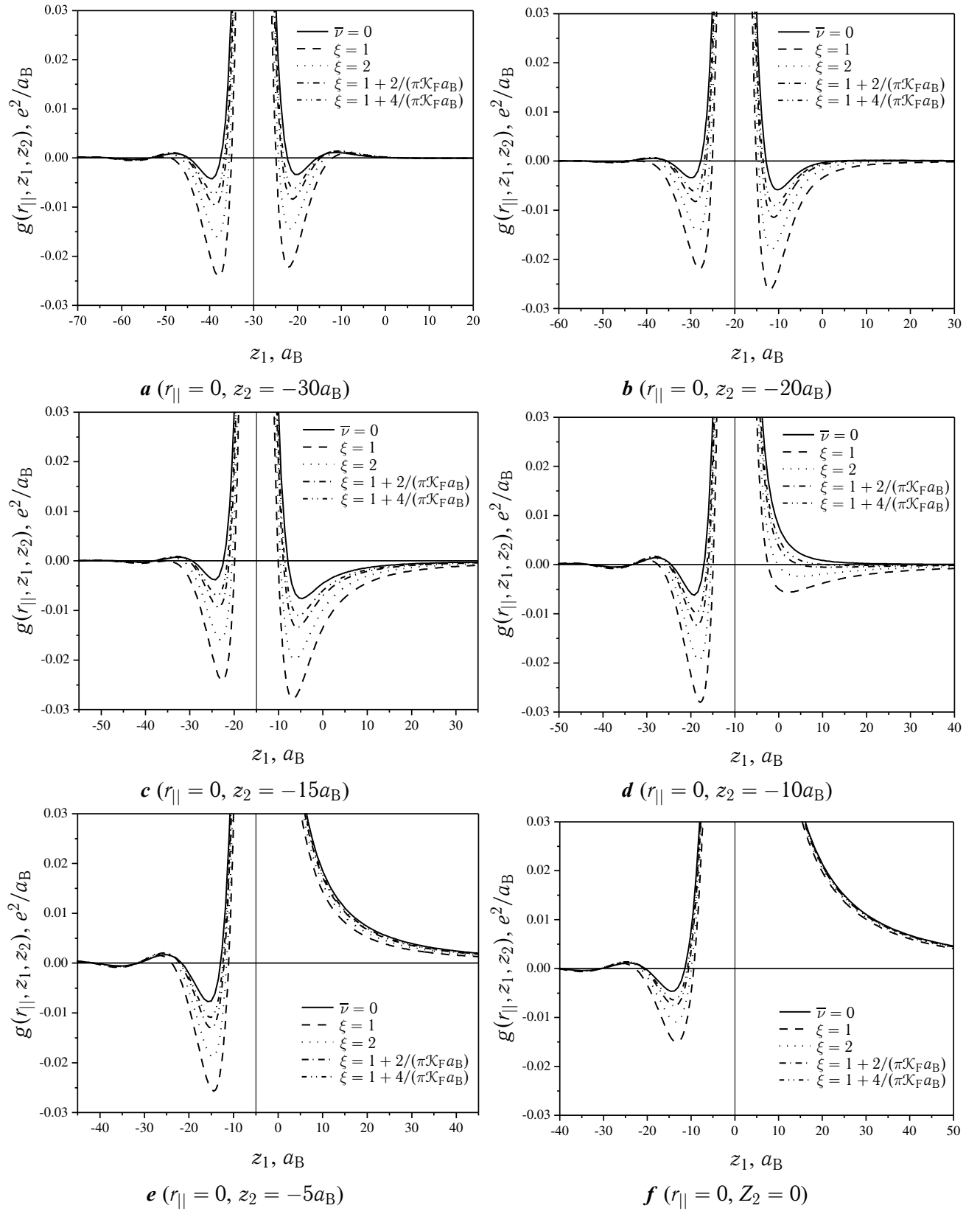


**Рис. 2.10.** Ефективний потенціал міжелектронної взаємодії як функція міжелектронної віддалі в площині поділу для  $z_1 = z_2 = -30a_B$ . Суцільні лінії — з врахуванням кулонівської взаємодії в хімічному потенціалі, штрихові лінії — без врахування кулонівської взаємодії в хімічному потенціалі.

талу (рис. 2.9a) в околі  $10a_B$  спостерігається потенціальна яма, глибина якої залежить від обраної апроксимації для поправки на локальне поле, на великих віддальх спостерігаються фріделівські осциляції [316–320]. З наближенням двох електронів до площини поділу потенціальна яма спершу поглиблюється (рис. 2.9b), а потім — зменшується та зсувається праворуч (рис. 2.9c, d). При подальшому наближенні до площини поділу потенціальна яма зникає для усіх значень параметра  $\xi$  (рис. 2.9f), переважає пряма відштовхувальна кулонівська взаємодія над індукованою притягальною. Така немонотонна поведінка глибини потенціальної ями пов'язана з немотонністю унарної функції розподілу електронів (рис. 2.2), біля площини поділу є області з підвищеною та пониженою концентрацією електронів. Внаслідок цього індукована притягальна міжелектронна взаємодія посилюється та послаблюється відповідно. При віддаленні електронів від площини поділу в сторону вакууму ефективний потенціал міжелектронної взаємодії прямує до кулонівського потенціалу:

$$g(r_{\parallel}, z_1, z_2) \approx \frac{e^2}{\sqrt{r_{\parallel}^2 + (z_1 - z_2)^2}}, \quad z_1, z_2 \rightarrow \infty.$$

Апроксимація Хаббарда, як і в теорії однорідної електронної системи, спричинює найглибшу потенціальну яму, а наймілкішу — Шема, решта розгля-



**Рис. 2.11.** Ефективний потенціал міжелектронної взаємодії як функція нормальної координати одного з електронів.

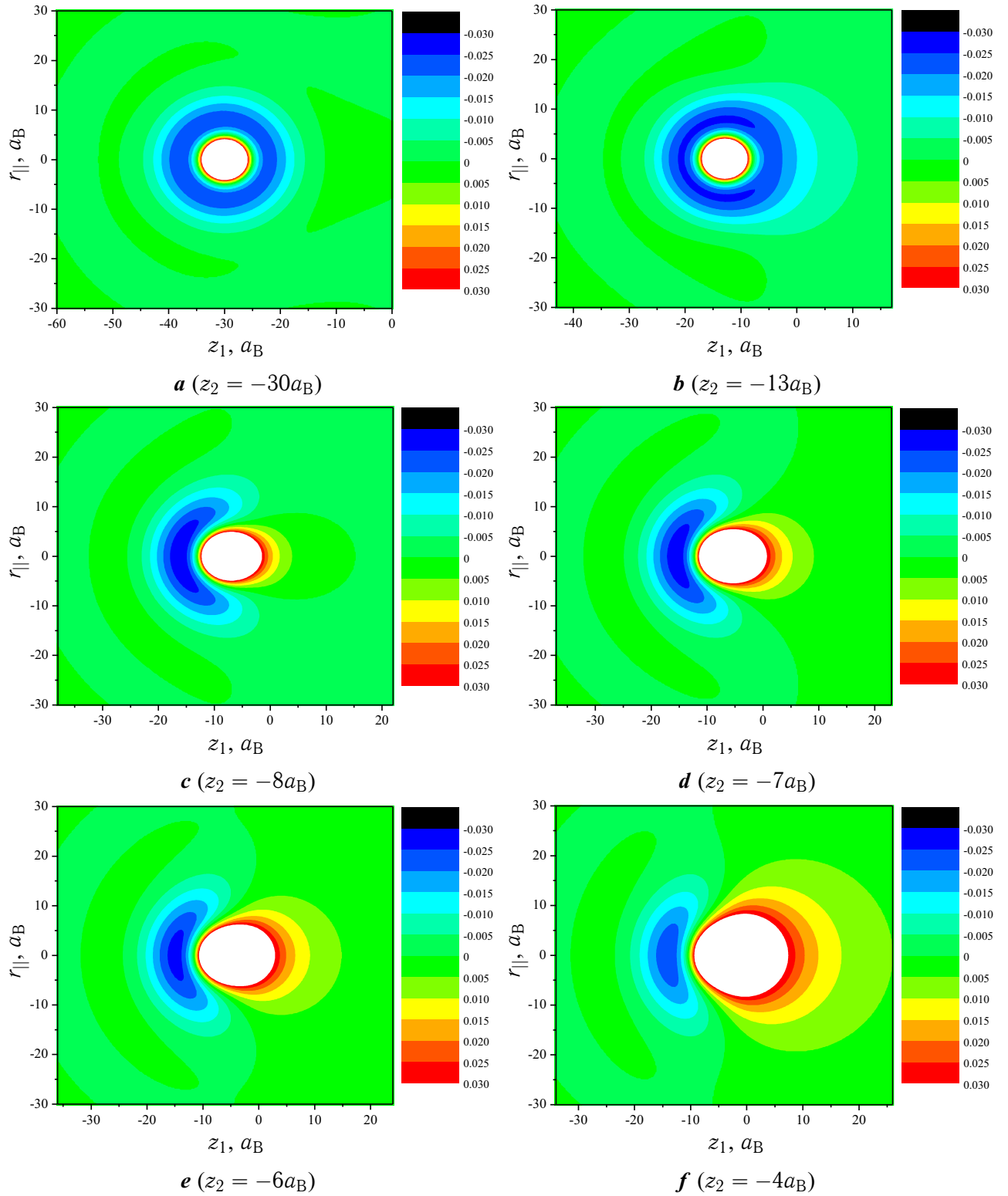
нутих апроксимацій забезпечують проміжні значення глибини потенціальних ям [164, 165]. Врахування поправки на локальне поле призводить до значного поглиблення потенціальної ями, яка є у випадку наближення хаотичних фаз.

Врахування кулонівської взаємодії в хімічному потенціалі призводить до поглиблення та зсуву праворуч потенціальної ями ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії порівняно з розрахунками без її врахування. Зокрема, у наближенні хаотичних фаз без врахування кулонівської взаємодії в хімічному потенціалі в глибині металу потенціальна яма відсутня, тоді як її врахування призводить до виникнення ями (рис. 2.10).

На рис. 2.11 показано залежність ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії від нормальної до площини поділу координати одного з електронів, інша — фіксована, віддаль між електронами в площині поділу дорівнює нулю. У глибині металу (рис. 2.11*a*) потенціальні ями ліворуч та праворуч є симетричними, на таких віддальх відсутній вплив площини поділу. З наближенням електрона до площини поділу потенціальна яма праворуч спершу поглиблюється (рис. 2.11*b,c*), а потім — зменшується та зсувається праворуч (рис. 2.11*d*). При подальшому наближенні до площини поділу потенціальна яма праворуч зникає для усіх значень параметра  $\xi$  (рис. 2.11*e,f*). Лівіше від зафіксованого електрона є більше електронів, екранування є сильніше, тому спостерігаються потенціальні ями та фріделівські осциляції.

На рис. 2.12 показано залежність ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії від міжелектронної віддалі в площині поділу та нормальної до площини поділу координати одного з електронів (розрахунки виконані з використанням апроксимації Хаббарда), інша — фіксована. У глибині металу ефективний потенціал міжелектронної взаємодії є аксіально симетричним (рис. 2.12*a*), немає впливу площини поділу, з наближенням електрона до площини поділу ця симетрія поступово втрачається (рис. 2.12*b-f*). Біля площини поділу потенціальна яма праворуч від зафіксованого електрона зникає, а залишається лише ліворуч від нього.

Внаслідок такої поведінки ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії біля поверхні металу виникають додаткові механічні напруження, які можуть призводити до появи тріщин та інших дефектів.



**Рис. 2.12.** Ефективний потенціал міжелектронної взаємодії як функція міжелектронної віддалі в площині поділу та нормальної координати одного з електронів.

## 2.7. Висновки

За допомогою методу функціонального інтегрування отримано загальний вираз для термодинамічного потенціалу моделі напівобмеженого «желе», використовуючи невзаємодіючу систему як базисну. Для практичного застосування цього виразу необхідно розрахувати двочастинкову кореляційну функції електронів та ефективний потенціал міжелектронної взаємодії.

У границі низьких температур на основі термодинамічного потенціалу отримано та розв'язано нелінійне рівняння для хімічного потенціалу, показано, що врахування кулонівської взаємодії призводить до пониження хімічного потенціалу. Також виявлено, що на значення хімічного потенціалу поверхнева частина термодинамічного потенціалу не впливає.

Розраховано та досліджено унарну функцію розподілу електронів, віддалі від поверхневого потенціалу до площини поділу напівобмеженого металу, поверхневу енергію напівобмеженого металу в межах моделі «желе» у границі низьких температур, використовуючи модель прямокутного бар'єра для поверхневого потенціалу. Виявлено, що врахування кулонівської взаємодії між електронами в унарній функції розподілу електронів призводить до збільшення періоду загасаючих осциляцій навколо свого значення в глибині металу; збільшення висоти потенціального бар'єру призводить до більш швидкого загасання унарної функції розподілу біля площини поділу. Показано, що врахування кулонівської взаємодії між електронами призводить до збільшення віддалі від поверхневого потенціалу до площини поділу напівобмеженого металу та її нелінійної поведінки як функції радіуса Вігнера–Зейтца, тоді як в невзаємодіючій системі ця залежність є лінійною; кулонівське відштовхування між електронами призводить до додаткового зростання середньої віддалі між електронами, внаслідок цього електрони можуть виходити ще далі з металу, і тому віддалі від поверхневого потенціалу до площини поділу зростає швидше, ніж лінійно.

Виявлено, що врахування кулонівської взаємодії між електронами в по-

верхневій енергії призводить до її немонотонної залежності як функції висоти прямокутного потенціального бар'єру, тоді як така залежність для невзаємодіючої системи є монотонно спадною. Для певного значення висоти потенціального бар'єра існує мінімум поверхневої енергії. Умову цього мінімуму використано як самоузгоджену умову для знаходження значень висоти потенціального бар'єра для різних значень радіуса Вігнера–Зейтца, які характерні металам. Ці знайдені значення висоти потенціального бар'єра зменшуються зі зростанням радіуса Вігнера–Зейтца. Для цих значень розраховано поверхневу енергію як функцію радіуса Вігнера–Зейтца. Показано, що розрахована у такий спосіб поверхнева енергія є меншою за поверхневу енергію, яка розрахована з використанням моделі безмежного потенціального бар'єра для поверхневого потенціалу. Крім того, врахування кулонівської взаємодії між електронами призводить до значного збільшення поверхневої енергії порівняно з поверхневою енергією невзаємодіючої системи.

Показано, що у всій області зміни радіуса Вігнера–Зейтца, яка є характерною для металів, значення поверхневої енергії напівобмеженого металу в межах моделі «желе» є, на відміну від розрахунків за допомогою методу функціоналу густини, додатними та задовільно, як на таку просту модель напівобмеженого металу, узгоджуються з експериментальними даними для металів *s*-типу (Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba) та для деяких перехідних металів (Ag, Cu). В області малих концентрацій електронів, які притаманні металам, розраховані значення поверхневої енергії добре узгоджуються з відомими розрахунками, які виконані за допомогою методу функціоналу густини.

Розрахунки хімічного потенціалу та поверхневої енергії виявили, що врахування кулонівської взаємодії є дуже важливим в області малих  $r_s$ , а зі зростанням  $r_s$  вплив кулонівської взаємодії на ці величини зменшується.

Розраховано двочастинкову кореляційну функцію електронів та ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії з використанням різних, відомих з теорії однорідного електронного газу, форм поправки на локальне поле.



Досліджено поведінку двочастинкової кореляційної функції електронів, яка залежить від нормальних до поверхні поділу координат електронів, та досліджено вплив на неї різних форм поправки на локальне поле. Зокрема, виявлено, що наявність площини поділу призводить до додаткового ефективного відштовхування електронів від поверхні поділу, максимум двочастинкової кореляційної функції спостерігається не при співпадінні координат електронів, як це є у глибині металу, а дещо зсунутий від поверхні поділу.

Досліджено поведінку ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії, який залежить від нормальних до поверхні поділу координат електронів та від віддалі між електронами у площині поділу, досліджено вплив на неї різних форм поправки на локальне поле. Розрахунки показали, що в металі біля поверхні поділу є шари, в яких поведінка ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії є суттєво різною, а саме: в одних шарах є осцилююча поведінка ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії з глибшими потенціальними ямами, а в інших — з меншими або взагалі відсутніми. За рахунок цього біля поверхні металу виникають додаткові механічні напруження, які можуть призводити до появи тріщин та інших дефектів.

## РОЗДІЛ 3

### МЕТАЛЕВА ПЛІВКА В МЕЖАХ МОДЕЛІ «ЖЕЛЕ»

У цьому розділі досліджено металеву плівку в межах моделі «желе» з врахуванням кулонівської взаємодії між електронами. Поверхневий потенціал змодельовано прямокутною потенціальною ямою. У границі низьких температур знайдено аналітичний вираз для ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії (використавши методику праці [321]), розраховано хімічний потенціал та віддаль між площиною плівки і потенціальною стінкою безмежної висоти для різних значень радіуса Вігнера–Зейтца. Хімічний потенціал знайдено як розв’язок нелінійного рівняння, яке отримане у попередньому розділі та працях [292, 293] за допомогою методу функціонального інтегрування. Досліджено залежність розрахованих величин від товщини плівки та показано, що врахування кулонівської взаємодії між електронами призводить до значного зменшення хімічного потенціалу та збільшення віддалі між площиною плівки і потенціальною стінкою безмежної висоти, а також до збільшення амплітуд їх осциляцій, тобто до посилення квантово-розмірного ефекту. Показано, що зі зростанням товщини плівки хімічний потенціал прямує до хімічного потенціалу необмеженого металу в моделі «желе», а ця віддаль прямує до значення, яке отримане у працях [292, 293] для напівобмеженого «желе».

Вперше показано, що правильне врахування умови електронейтральності при розрахунку хімічного потенціалу та роботи виходу для тонкої металеві плівки, яка знаходиться у вакуумі та на підкладі, у межах моделі невзаємодіючих електронів, що перебувають у полі несиметричної потенціальної ями, призводить до фізично правильних результатів, а саме: зі зростанням товщини плівки хімічний потенціал та робота виходу прямують до своїх об’ємних значень.

Основні результати цього розділу опубліковано у працях [146, 322–326].

### 3.1. Модель металевої плівки у вакуумі

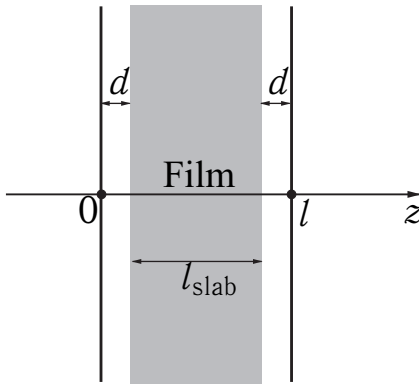


Рис. 3.1.

Нехай є металева плівка, яка розташована у просторі так, що дві паралельні безмежні грані є паралельними до площини  $xOy$ . Товщина плівки відкладається вздовж осі  $z$  та дорівнює  $l_{\text{slab}}$ . Одна грань плівки розташована у точці  $z = d$ , а інша, паралельна до неї, — у точці  $z = l_{\text{slab}} + d$  (див. рис. 3.1).

Плівка розглядається у межах моделі «желе», тобто іонна підсистема замінена додатним зарядом з таким розподілом:

$$\begin{aligned} \varrho_{\text{jell}}(\mathbf{r}_{\parallel}, z) &\equiv \varrho_{\text{jell}}(z) = \varrho_0 \theta(z - d) \theta(l_{\text{slab}} + d - z) = \\ &= \begin{cases} \varrho_0, & z \in [d, l_{\text{slab}} + d], \\ 0, & z \notin [d, l_{\text{slab}} + d], \end{cases} \end{aligned} \quad (3.1)$$

де  $\theta(x)$  — функція Хевісайда,  $\mathbf{r}_{\parallel} = (x, y)$ ,  $x, y \in (-\sqrt{S}/2, +\sqrt{S}/2)$ ,  $S$  — площа грані плівки ( $S \rightarrow \infty$ ),  $z \in (-\infty, +\infty)$ . Причому спраджується умова електронейтральності

$$\lim_{S \rightarrow \infty} \int_S d\mathbf{r}_{\parallel} \int_{-\infty}^{+\infty} dz \varrho_{\text{jell}}(\mathbf{r}_{\parallel}, z) = eN, \quad e > 0 \quad (3.2)$$

та термодинамічна границя

$$\lim_{N, S \rightarrow \infty} \frac{eN}{Sl_{\text{slab}}} = \varrho_0, \quad (3.3)$$

де  $N$  — кількість електронів, які знаходяться у полі додатного заряду.

Внаслідок просторової симетрії такої плівки рух електрона у площині  $xOy$  є вільним, а вздовж осі  $z$  визначається поверхневим потенціалом  $V_{\text{surf}}(z)$ , який змодельємо прямокутною потенціальною ямою з безмежно високими стінками, тобто

$$V_{\text{surf}}(z) = \begin{cases} \infty, & z \leq 0, \quad z \geq l, \\ 0, & 0 < z < l, \end{cases}$$

де  $l$  — параметр модельного потенціалу, який є шириною потенціальної ями.

Цей модельний потенціал дозволяє аналітично розв'язати стаціонарне рівняння Шредінгера

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\text{surf}}(z) \right] \Psi_{\kappa}(\mathbf{r}) = E_{\kappa} \Psi_{\kappa}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{r} = (\mathbf{r}_{\parallel}, z) \quad (3.4)$$

з такими однорідними крайовими умовами першого роду (умовами Діріхле):

$$\Psi_{\kappa}(\mathbf{r})|_{z=0} = \Psi_{\kappa}(\mathbf{r})|_{z=l} = 0,$$

де  $m$  — маса електрона,  $\kappa = (\mathbf{k}_{\parallel}, \alpha)$ ,  $\mathbf{k}_{\parallel}$  — двовимірний хвильовий вектор електрона у площині  $xOy$ ,  $\alpha = \pi n/l$ ,  $n = 1, 2, \dots$ , тобто знайти хвильові функції  $\Psi_{\kappa}(\mathbf{r})$  та відповідні енергетичні рівні  $E_{\kappa}$  електрона у стані  $\kappa = (\mathbf{k}_{\parallel}, \alpha)$ :

$$\Psi_{\kappa}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} e^{i\mathbf{k}_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel}} \varphi_{\alpha}(z), \quad E_{\kappa} = \frac{\hbar^2(k_{\parallel}^2 + \alpha^2)}{2m},$$

$$\varphi_{\alpha}(z) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin(\alpha z) \theta(z) \theta(l - z) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{l}} \sin(\alpha z), & 0 < z < l, \\ 0, & z \leq 0, z \geq l. \end{cases} \quad (3.5)$$

Як видно з рис. 3.1, між шириною потенціальної ями  $l$  та товщиною плівки  $l_{\text{slab}}$  існує зв'язок

$$l = l_{\text{slab}} + 2d, \quad (3.6)$$

де параметр  $d$  згідно з працею [327] є таким:

$$d = \frac{3\pi}{8\mathcal{K}_F} + \frac{\pi^2}{8\mathcal{K}_F^2 l}, \quad (3.7)$$

$\mathcal{K}_F = \sqrt{2m\mu}/\hbar$  — величина хвильового вектора Фермі,  $\mu$  — хімічний потенціал з врахуванням кулонівської взаємодії між електронами.

Зі співвідношень (3.7) та (3.6) знаходимо ширину  $l$  безмежної прямокутної потенціальної ями як функцію  $\mathcal{K}_F$

$$l(\mathcal{K}_F) = \frac{l_{\text{slab}}}{2} + \frac{3\pi}{8\mathcal{K}_F} + \frac{\sqrt{16\mathcal{K}_F^2 l_{\text{slab}}^2 + 24\pi\mathcal{K}_F l_{\text{slab}} + 25\pi^2}}{8\mathcal{K}_F}.$$

Зауважимо, що з прямуванням ширини потенціальної ями  $l$  до безмежності параметр  $d$  прямує до відомого значення  $d_{\infty} = 3\pi/(8\mathcal{K}_F)$  (Д2.9), яке є віддалю від краю додатного заряду до безмежно високої потенціальної стінки для моделі напівобмеженого «желе» (див., наприклад, [292, 293, 308, 328]).

### 3.2. Ефективний потенціал міжелектронної взаємодії

Двовимірний фур'є-образ ефективного потенціалу парної міжелектронної взаємодії у границі низьких температур є розв'язком інтегрального рівняння (1.23) [147–150], яке в наближенні хаотичних фаз є таким:

$$g^0(q, z_1, z_2) = \nu(q, z_1 - z_2) + \frac{\beta}{SL^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \nu(q, z_1 - z) \mathfrak{M}^0(q, z, z') g^0(q, z', z_2), \quad (3.8)$$

де  $\nu(q, z_1 - z_2) = \frac{2\pi e^2}{q} e^{-q|z_1 - z_2|}$  — двовимірний фур'є-образ кулонівської потенціалу,  $\mathfrak{M}^0(q, z, z')$  — двочастинкова кореляційна функція невзаємодіючих електронів:

$$\mathfrak{M}^0(q, z, z') = \frac{l^2}{\beta} \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \Lambda_{\alpha_1, \alpha_2}(q) \varphi_{\alpha_1}^*(z) \varphi_{\alpha_2}(z) \varphi_{\alpha_2}^*(z') \varphi_{\alpha_1}(z'),$$

$$\Lambda_{\alpha_1, \alpha_2}(q) = \sum_{\mathbf{k}_{||}} \frac{\theta(\mu - E_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||})) - \theta(\mu - E_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}))}{E_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||}) - E_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q})}.$$

Використавши наближення дзеркального розсіяння  $\Lambda_{\alpha_1, \alpha_2}(q) \approx \Lambda_{\alpha_1, \alpha_1}(q)$  [150] та просумувавши за квантовим числом  $\alpha_2$ , отримуємо, що

$$\mathfrak{M}^0(q, z, z') = -\frac{l^2 2m S}{\beta \hbar^2 2\pi} \sum_{\alpha} |\varphi_{\alpha}(z)|^2 \times$$

$$\times \left[ 1 - \sqrt{1 - 4 \frac{\mathcal{K}_F^2 - \alpha^2}{q^2}} \theta \left( 1 - 4 \frac{\mathcal{K}_F^2 - \alpha^2}{q^2} \right) \right] \theta(\mathcal{K}_F - \alpha) \delta(z - z').$$

Для подальшого спрощення цього виразу використаємо наближення «постійної густини» [150], тоді інтегральне рівняння (3.8) значно спрощується

$$g^0(q, z_1, z_2) = \nu(q, z_1 - z_2) - \frac{\varkappa^2(q)}{4\pi e^2} \int_0^l dz \nu(q, z_1 - z) g^0(q, z, z_2), \quad (3.9)$$

де

$$\varkappa^2(q) = 4\pi e^2 \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{2\pi l} \sum_{\alpha} \left[ 1 - \sqrt{1 - 4 \frac{\mathcal{K}_F^2 - \alpha^2}{q^2}} \theta \left( 1 - 4 \frac{\mathcal{K}_F^2 - \alpha^2}{q^2} \right) \right] \theta(\mathcal{K}_F - \alpha).$$

Інтегральне рівняння (3.9) можна розв'язати аналітично [321, 322]. Для цього зведемо це інтегральне рівняння до крайової задачі, продиференціював-

ши його двічі за змінною  $z_1$ . Враховуючи, що

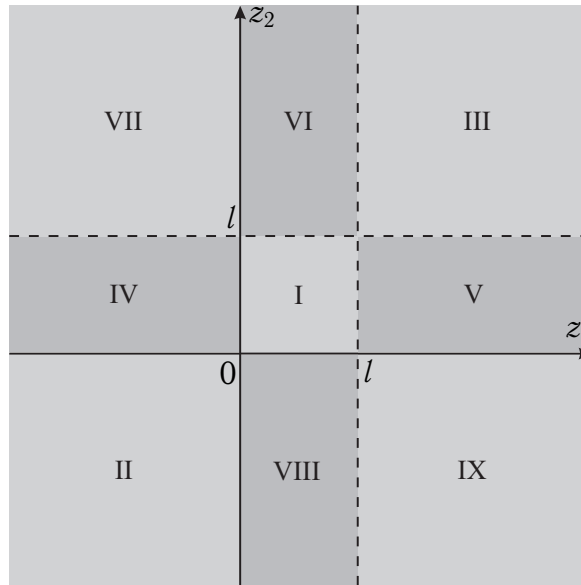
$$\begin{aligned}\frac{d\nu(q, z_1 - z_2)}{dz_1} &= -q \nu(q, z_1 - z_2) \operatorname{sign}(z_1 - z_2), \\ \frac{d^2\nu(q, z_1 - z_2)}{dz_1^2} &= q^2 \nu(q, z_1 - z_2) - 4\pi e^2 \delta(z_1 - z_2),\end{aligned}$$

отримуємо

$$\begin{aligned}\frac{dg^0(q, z_1, z_2)}{dz_1} &= -q \nu(q, z_1 - z_2) \operatorname{sign}(z_1 - z_2) + \\ &+ \frac{\kappa^2(q)}{4\pi e^2} q \int_0^l dz \nu(q, z_1 - z) \operatorname{sign}(z_1 - z) g^0(q, z, z_2),\end{aligned}\quad (3.10)$$

$$\left[ \frac{d^2}{dz_1^2} - q^2 - \kappa^2(q) \theta(z_1) \theta(l - z_1) \right] g^0(q, z_1, z_2) = -4\pi e^2 \delta(z_1 - z_2). \quad (3.11)$$

Для розв'язування диференціального рівняння (3.11) поділимо область зміни нормальних координат двох електронів на дев'ять областей як показано на рис. 3.2 та послідовно знайдемо розв'язок у кожній з областей.



**Рис. 3.2.**

Диференціальне рівняння (3.11) в області I є таким:

$$\left( \frac{d^2}{dz_1^2} - Q^2 \right) g^0(q, z_1, z_2) = -4\pi e^2 \delta(z_1 - z_2), \quad 0 < z_1 < l, \quad 0 \leq z_2 \leq l, \quad (3.12)$$

де  $Q^2 = q^2 + \kappa^2(q)$ . З інтегро-диференціального рівняння (3.10) отримуємо такі крайові умови:

$$\left( \frac{d}{dz_1} - q \right) g^0(q, z_1, z_2) \Big|_{z_1=0} = 0, \quad 0 \leq z_2 \leq l, \quad (3.13)$$

$$\left( \frac{d}{dz_1} + q \right) g^0(q, z_1, z_2) \Big|_{z_1=l} = 0, \quad 0 \leq z_2 \leq l. \quad (3.14)$$

Розв'язати крайову задачу (3.12)–(3.14) можна аналітично, її розв'язок

$$g^0(q, z_1, z_2) = \frac{2\pi e^2}{Q} \frac{1}{1 - \left( \frac{Q-q}{Q+q} \right)^2 e^{-2Ql}} \left[ e^{-Q|z_1-z_2|} + \left( \frac{Q-q}{Q+q} \right)^2 e^{-Q(2l-|z_1-z_2|)} + \right. \\ \left. + \frac{Q-q}{Q+q} \left( e^{-Q(z_1+z_2)} + e^{-Q(2l-z_1-z_2)} \right) \right]. \quad (3.15)$$

В області II диференціальне рівняння (3.11) має такий вигляд:

$$\left( \frac{d^2}{dz_1^2} - q^2 \right) g^0(q, z_1, z_2) = -4\pi e^2 \delta(z_1 - z_2), \quad z_1 < 0, \quad z_2 \leq 0. \quad (3.16)$$

З інтегро-диференціального рівняння (3.10) отримуємо крайову умову

$$\left( \frac{d}{dz_1} - q \right) g^0(q, z_1, z_2) \Big|_{z_1=0} = -4\pi e^2 e^{qz_2}, \quad z_2 \leq 0. \quad (3.17)$$

Розв'язок крайової задачі (3.16), (3.17), який задовольняє цю крайову умову, умови скінченності та неперервності у початку координат, можна знайти аналітично. Він є таким:

$$g^0(q, z_1, z_2) = \frac{2\pi e^2}{q} \left( e^{-q|z_1-z_2|} - e^{q(z_1+z_2)} \right) + \\ + \frac{4\pi e^2}{Q+q} \frac{1 + \frac{Q-q}{Q+q} e^{-2Ql}}{1 - \left( \frac{Q-q}{Q+q} \right)^2 e^{-2Ql}} e^{q(z_1+z_2)}. \quad (3.18)$$

В області III маємо таке диференціальне рівняння:

$$\left( \frac{d^2}{dz_1^2} - q^2 \right) g^0(q, z_1, z_2) = -4\pi e^2 \delta(z_1 - z_2), \quad z_1 > l, \quad z_2 \geq l. \quad (3.19)$$

З інтегро-диференціального рівняння (3.10) отримуємо таку крайову умову:

$$\left( \frac{d}{dz_1} + q \right) g^0(q, z_1, z_2) \Big|_{z_1=l} = -4\pi e^2 e^{q(l-z_2)}, \quad z_2 \geq l. \quad (3.20)$$

Розв'язок крайової задачі (3.19), (3.20), який задовольняє цю крайову умову, умови скінченності та неперервності у точці  $(l, l)$ , знаходимо аналітично і він є таким:

$$g^0(q, z_1, z_2) = \frac{2\pi e^2}{q} \left( e^{-q|z_1-z_2|} - e^{-q(z_1+z_2-2l)} \right) + \\ + \frac{4\pi e^2}{Q+q} \frac{1 + \frac{Q-q}{Q+q} e^{-2Ql}}{1 - \left( \frac{Q-q}{Q+q} \right)^2 e^{-2Ql}} e^{-q(z_1+z_2-2l)}. \quad (3.21)$$

В області IV диференціальне рівняння (3.11) є таким:

$$\left(\frac{d^2}{dz_1^2} - q^2\right) g^0(q, z_1, z_2) = 0, \quad z_1 < 0, \quad 0 \leq z_2 \leq l. \quad (3.22)$$

З інтегро-диференціального рівняння (3.10) отримуємо таку крайову умову:

$$\left(\frac{d}{dz_1} - q\right) g^0(q, z_1, z_2) \Big|_{z_1=0} = 0, \quad 0 \leq z_2 \leq l,$$

яка виконується для усіх розв'язків диференціального рівняння (3.22). Використовуючи умови скінченності та неперервності розв'язку в точці  $z_1 = 0$ , знаходимо розв'язок диференціального рівняння (3.22). Він є таким:

$$g^0(q, z_1, z_2) = \frac{4\pi e^2}{Q+q} \frac{1}{1 - \left(\frac{Q-q}{Q+q}\right)^2 e^{-2Ql}} \left[ e^{qz_1 - Qz_2} + \frac{Q-q}{Q+q} e^{qz_1 - Q(2l-z_2)} \right]. \quad (3.23)$$

В області V диференціальне рівняння (3.11) має вигляд

$$\left(\frac{d^2}{dz_1^2} - q^2\right) g^0(q, z_1, z_2) = 0, \quad z_1 > l, \quad 0 \leq z_2 \leq l. \quad (3.24)$$

З інтегро-диференціального рівняння (3.10) отримуємо крайову умову

$$\left(\frac{d}{dz_1} + q\right) g^0(q, z_1, z_2) \Big|_{z_1=l} = 0, \quad 0 \leq z_2 \leq l,$$

яка виконується для усіх розв'язків диференціального рівняння (3.24). Використовуючи умови скінченності та неперервності розв'язку в точці  $z_1 = l$ , знаходимо розв'язок диференціального рівняння (3.24)

$$g^0(q, z_1, z_2) = \frac{4\pi e^2}{Q+q} \frac{1}{1 - \left(\frac{Q-q}{Q+q}\right)^2 e^{-2Ql}} \times \\ \times \left[ e^{-q(z_1-l) - Q(l-z_2)} + \frac{Q-q}{Q+q} e^{-q(z_1-l) - Q(l+z_2)} \right]. \quad (3.25)$$

В області VI диференціальне рівняння (3.11) є таким:

$$\left(\frac{d^2}{dz_1^2} - Q^2\right) g^0(q, z_1, z_2) = 0, \quad 0 < z_1 < l, \quad z_2 \geq l. \quad (3.26)$$

З інтегро-диференціального рівняння (3.10) отримуємо такі крайові умови:

$$\left(\frac{d}{dz_1} - q\right) g^0(q, z_1, z_2) \Big|_{z_1=0} = 0, \quad z_2 \geq l, \quad (3.27)$$

$$\left(\frac{d}{dz_1} + q\right) g^0(q, z_1, z_2) \Big|_{z_1=l} = 2q \nu(q, l - z_2), \quad z_2 \geq l. \quad (3.28)$$



Розв'язок крайової задачі (3.26)–(3.28) можна знайти аналітично

$$g^0(q, z_1, z_2) = \frac{4\pi e^2}{Q+q} \frac{1}{1 - \left(\frac{Q-q}{Q+q}\right)^2 e^{-2Ql}} \times \\ \times \left[ e^{-Q(l-z_1)-q(z_2-l)} + \frac{Q-q}{Q+q} e^{-Q(l+z_1)-q(z_2-l)} \right], \quad (3.29)$$

і він є неперервним в точці  $z_1 = l$ .

В області VII диференціальне рівняння (3.11) набуває такої форми:

$$\left( \frac{d^2}{dz_1^2} - q^2 \right) g^0(q, z_1, z_2) = 0, \quad z_1 < 0, \quad z_2 \geq l. \quad (3.30)$$

З інтегро-диференціальне рівняння (3.10) отримуємо таку крайову умову:

$$\left( \frac{d}{dz_1} - q \right) g^0(q, z_1, z_2) \Big|_{z_1=0} = 0, \quad z_2 \geq l,$$

яка задовільняється для усіх розв'язків диференціального рівняння (3.30). Враховуючи умови скінченності та неперервності розв'язку в точці  $z_1 = 0$ , отримуємо такий розв'язок диференціального рівняння (3.30):

$$g^0(q, z_1, z_2) = \frac{4\pi e^2}{Q+q} \frac{\frac{2Q}{Q+q} e^{-Ql}}{1 - \left(\frac{Q-q}{Q+q}\right)^2 e^{-2Ql}} e^{qz_1-q(z_2-l)}. \quad (3.31)$$

В області VIII диференціальне рівняння (3.11) набуває такого вигляду:

$$\left( \frac{d^2}{dz_1^2} - Q^2 \right) g^0(q, z_1, z_2) = 0, \quad 0 < z_1 < l, \quad z_2 \leq 0. \quad (3.32)$$

З інтегро-диференціального рівняння (3.10) отримуємо такі крайові умови:

$$\left( \frac{d}{dz_1} - q \right) g^0(q, z_1, z_2) \Big|_{z_1=0} = -2q \nu(q, -z_2), \quad z_2 \leq 0, \quad (3.33)$$

$$\left( \frac{d}{dz_1} + q \right) g^0(q, z_1, z_2) \Big|_{z_1=l} = 0, \quad z_2 \leq 0. \quad (3.34)$$

Розв'язок крайової задачі (3.32)–(3.34), який є неперервним у точці  $z_1 = 0$ , знаходимо аналітично, він є таким:

$$g^0(q, z_1, z_2) = \frac{4\pi e^2}{Q+q} \frac{1}{1 - \left(\frac{Q-q}{Q+q}\right)^2 e^{-2Ql}} \left[ e^{-Qz_1+qz_2} + \frac{Q-q}{Q+q} e^{Q(z_1-2l)+qz_2} \right]. \quad (3.35)$$

В області IX диференціальне рівняння (3.11) є таким:

$$\left( \frac{d^2}{dz_1^2} - q^2 \right) g^0(q, z_1, z_2) = 0, \quad z_1 > l, \quad z_2 \leq 0. \quad (3.36)$$

З інтегро-диференціального рівняння (3.10) отримуємо таку крайову умову:

$$\left( \frac{d}{dz_1} + q \right) g^0(q, z_1, z_2) \Big|_{z_1=l} = 0, \quad z_2 \leq 0,$$

яка виконується для усіх розв'язків диференціального рівняння (3.36). Враховуючи умови скінченності та неперервності розв'язку в точці  $z_1 = l$ , знаходимо розв'язок диференціального рівняння (3.36). Він є таким:

$$g^0(q, z_1, z_2) = \frac{4\pi e^2}{Q+q} \frac{\frac{2Q}{Q+q} e^{-Ql}}{1 - \left( \frac{Q-q}{Q+q} \right)^2 e^{-2Ql}} e^{-q(z_1-l)+qz_2}. \quad (3.37)$$

Зауважимо, що зростання товщини плівки до безмежності призводить до зникнення областей III, V, VI, VII та IX і ефективний потенціал міжелектронної взаємодії в областях I, II, IV та VIII набуває такого вигляду:

$$g^0(q, z_1 \geq 0, z_2 \geq 0) = \frac{2\pi e^2}{Q} \left[ e^{-Q|z_1-z_2|} + \frac{Q-q}{Q+q} e^{-Q(z_1+z_2)} \right], \quad (3.38)$$

$$g^0(q, z_1 \leq 0, z_2 \leq 0) = \frac{2\pi e^2}{q} \left[ e^{-q|z_1-z_2|} - \frac{Q-q}{Q+q} e^{q(z_1+z_2)} \right], \quad (3.39)$$

$$g^0(q, z_1 \leq 0, z_2 \geq 0) = \frac{4\pi e^2}{Q+q} e^{qz_1-Qz_2}, \quad (3.40)$$

$$g^0(q, z_1 \geq 0, z_2 \leq 0) = \frac{4\pi e^2}{Q+q} e^{-Qz_1+qz_2}. \quad (3.41)$$

Зауважимо, що ці вирази є тотожними до відповідних виразів для ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії в напівобмеженому «желе» [146], якщо врахувати, що у виразах (3.38)–(3.41) додатний заряд знаходиться в області  $z \leq 0$ .

Знаючи двовимірний фур'є-образ ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії  $g^0(q, z_1, z_2)$ , за допомогою перетворення Фур'є отримуємо ефективний потенціал міжелектронної взаємодії в координатному представленні

$$g^0(r_{||}, z_1, z_2) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty dq q J_0(q r_{||}) g^0(q, z_1, z_2), \quad (3.42)$$

де  $r_{||}$  — віддаль між електронами в площині плівки.

Подальший розрахунок за формулою (3.42) необхідно виконувати чисельно, розрахувавши попередньо хімічний потенціал електронів у плівці.

### 3.3. Рівняння для хімічного потенціалу

У попередньому розділі та працях [292,293] за допомогою методу функціонального інтегрування отримано загальний вираз для середнього від оператора кількості електронів для напівобмеженого «желе» (див. (2.45)), який для плівки має такий вигляд:

$$\begin{aligned} \langle N \rangle = \langle N \rangle_0 - \frac{1}{2S} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\mathbf{k}_{||, \alpha}} \frac{\partial n_{\alpha}(\mathbf{k}_{||})}{\partial \mu} \int_0^l dz |\varphi_{\alpha}(z)|^2 (g^0(\mathbf{q}, z, z) - \nu(\mathbf{q}, 0)) + \\ + \frac{1}{2S} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\mathbf{k}_{||, \alpha_1, \alpha_2}} \frac{\partial (n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||}) n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}))}{\partial \mu} \times \\ \times \int_0^l dz_1 \int_0^l dz_2 \varphi_{\alpha_1}^*(z_1) \varphi_{\alpha_2}(z_1) \varphi_{\alpha_2}^*(z_2) \varphi_{\alpha_1}(z_2) g^0(\mathbf{q}, z_1, z_2), \end{aligned} \quad (3.43)$$

де

$$\langle N \rangle_0 = \sum_{\mathbf{k}_{||, \alpha}} n_{\alpha}(\mathbf{k}_{||}) \quad (3.44)$$

— середнє від оператора кількості електронів без врахування кулонівської взаємодії між ними,  $n_{\alpha}(\mathbf{k}_{||})$  — функція розподілу Фермі–Дірака (1.16),  $\nu(\mathbf{q}, 0) = 2\pi e^2/q$ ,  $g^0(\mathbf{q}, z_1, z_2)$  — ефективний потенціал міжелектронної взаємодії в  $(\mathbf{q}, z)$ -представленні, аналітичний вираз для якого отримано у попередньому підрозділі (див. (3.38)–(3.41)).

У границі низьких температур підсумовування за двовимірним вектором  $\mathbf{k}_{||}$  у виразі (3.43) можна виконати аналітично, перейшовши від підсумовування до інтегрування за правилом (2.2) [292–294]. У підрозділі Д3.1 показано, що

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}_{||}} n_{\alpha}(\mathbf{k}_{||}) = \frac{S}{2\pi} (\mathcal{K}_F^2 - \alpha^2) \theta(\mathcal{K}_F^2 - \alpha^2), \quad \sum_{\mathbf{k}_{||}} \frac{\partial n_{\alpha}(\mathbf{k}_{||})}{\partial \mu} = \frac{S}{2\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \theta(\mathcal{K}_F^2 - \alpha^2). \\ \sum_{\mathbf{k}_{||}} \frac{\partial (n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||}) n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}))}{\partial \mu} = \frac{2S}{(2\pi)^2} \frac{4m}{\hbar^2} \bar{I}(q, \alpha_1, \alpha_2), \end{aligned}$$

де функція  $\bar{I}(q, \alpha_1, \alpha_2)$  означена виразом (Д3.7).

Підсумовування за квантовим числом  $\alpha$  можна подати так:

$$\sum_{\alpha} \dots = \sum_{n=1}^{n_{\max}} \dots,$$

де  $n_{\max}$  є цілою частиною від  $l\mathcal{K}_F/\pi$ .

Інтеграли від добутків хвильових функцій (3.5) та ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії (3.15) у виразі (3.43) обчислюються аналітично, у результаті отримуємо, що

$$\begin{aligned} \int_0^l dz |\varphi_{\alpha}(z)|^2 g^0(\mathbf{q}, z, z) &= \frac{2\pi e^2}{Q} \frac{1}{1 - \left(\frac{Q-q}{Q+q}\right)^2 e^{-2Ql}} \times \\ &\times \left[ 1 + \left(\frac{Q-q}{Q+q}\right)^2 e^{-2Ql} + \frac{4\alpha^2}{Ql} \frac{Q-q}{Q+q} \frac{1 - e^{-2Ql}}{4\alpha^2 + Q^2} \right], \\ \int_0^l dz_1 \int_0^l dz_2 \varphi_{\alpha_1}^*(z_1) \varphi_{\alpha_2}(z_1) \varphi_{\alpha_2}^*(z_2) \varphi_{\alpha_1}(z_2) g^0(\mathbf{q}, z_1, z_2) &= \\ &= \frac{4}{l^2} \frac{2\pi e^2}{Q} \frac{1}{1 - \left(\frac{Q-q}{Q+q}\right)^2 e^{-2Ql}} \left[ I_1(Q, \alpha_1, \alpha_2) + \left(\frac{Q-q}{Q+q}\right)^2 e^{-2Ql} I_1(-Q, \alpha_1, \alpha_2) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{Q-q}{Q+q} (I_2^2(Q, \alpha_1, \alpha_2) + e^{-2Ql} I_2^2(-Q, \alpha_1, \alpha_2)) \right], \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} I_1(Q, \alpha_1, \alpha_2) &= \frac{8Q^2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 (e^{-Ql} \cos(\alpha_1 l) \cos(\alpha_2 l) - 1)}{\left[ (Q^2 + \alpha_1^2 + \alpha_2^2)^2 - 4\alpha_1^2 \alpha_2^2 \right]^2} + \frac{l \alpha_1^2 \delta_{\alpha_1, \alpha_2}}{Q(8\alpha_1^2 + 2Q^2)}, \\ I_2(Q, \alpha_1, \alpha_2) &= \frac{2Q \alpha_1 \alpha_2 (1 - e^{-Ql} \cos(\alpha_1 l) \cos(\alpha_2 l))}{(Q^2 + \alpha_1^2 + \alpha_2^2)^2 - 4\alpha_1^2 \alpha_2^2}. \end{aligned}$$

Як показано у праці [330], середнє від оператора кількості електронів без врахування кулонівської взаємодії між ними (3.44) можна обчислити аналітично, у результаті чого отримуємо:

$$\langle N \rangle_0 = \frac{S}{2\pi} n_{\max} \left( \mathcal{K}_F^2 - \frac{\pi^2}{6l^2} (n_{\max} + 1)(2n_{\max} + 1) \right).$$

З умови електронейтральності (3.2) випливає, що  $e\langle N \rangle = \varrho_0 S l_{\text{slab}}$ , тобто

$\varrho_0 = e\langle N \rangle / (Sl_{\text{slab}})$ . Поклавши  $\varrho_0/e = 3/(4\pi r_s^3)$ , маємо

$$\frac{3}{4\pi r_s^3} = \frac{\langle N \rangle}{Sl_{\text{slab}}}. \quad (3.45)$$

Домноживши рівняння (3.43) на  $2\pi/(Sl_{\text{slab}})$  та враховуючи співвідношення (3.45), отримуємо для величини хвильового вектора Фермі  $\mathcal{K}_F$ , яка пов'язана з хімічним потенціалом  $\mu$  ( $\mu = \hbar^2 \mathcal{K}_F^2 / (2m)$ ), нелінійне рівняння:

$$\begin{aligned} \frac{3}{2r_s^3} = & \frac{n_{\text{max}}}{l_{\text{slab}}} \left( \mathcal{K}_F^2 - \frac{\pi^2}{6l^2} (n_{\text{max}} + 1)(2n_{\text{max}} + 1) \right) - \\ & - \frac{a_B^2}{l_{\text{slab}}} \sum_{n=1}^{n_{\text{max}}} \int_0^\infty dq \left[ \frac{q}{Q} \frac{1}{1 - \left( \frac{Q-q}{Q+q} \right)^2 e^{-2Ql}} \times \right. \\ & \times \left( 1 + \left( \frac{Q-q}{Q+q} \right)^2 e^{-2Ql} + \frac{4\alpha^2 Q - q}{Ql} \frac{1 - e^{-2Ql}}{Q + q} \frac{1}{4\alpha^2 + Q^2} \right) - 1 \Big] + \\ & + \frac{8}{\pi} \frac{a_B^4}{l_{\text{slab}} l^2} \sum_{n_1=1}^{n_{\text{max}}} \sum_{n_2=1}^{n_{\text{max}}} \int_0^\infty dq \frac{q}{Q} \frac{\bar{I}(q, \alpha_1, \alpha_2)}{1 - \left( \frac{Q-q}{Q+q} \right)^2 e^{-2Ql}} \times \\ & \times \left[ I_1(Q, \alpha_1, \alpha_2) + \left( \frac{Q-q}{Q+q} \right)^2 e^{-2Ql} I_1(-Q, \alpha_1, \alpha_2) + \right. \\ & \left. + \frac{Q-q}{Q+q} (I_2^2(Q, \alpha_1, \alpha_2) + e^{-2Ql} I_2^2(-Q, \alpha_1, \alpha_2)) \right]. \quad (3.46) \end{aligned}$$

Зауважимо, що у разі відсутності кулонівської взаємодії між електронами, тобто для ідеального електронного газу, нелінійне рівняння (3.46) значно спрощується

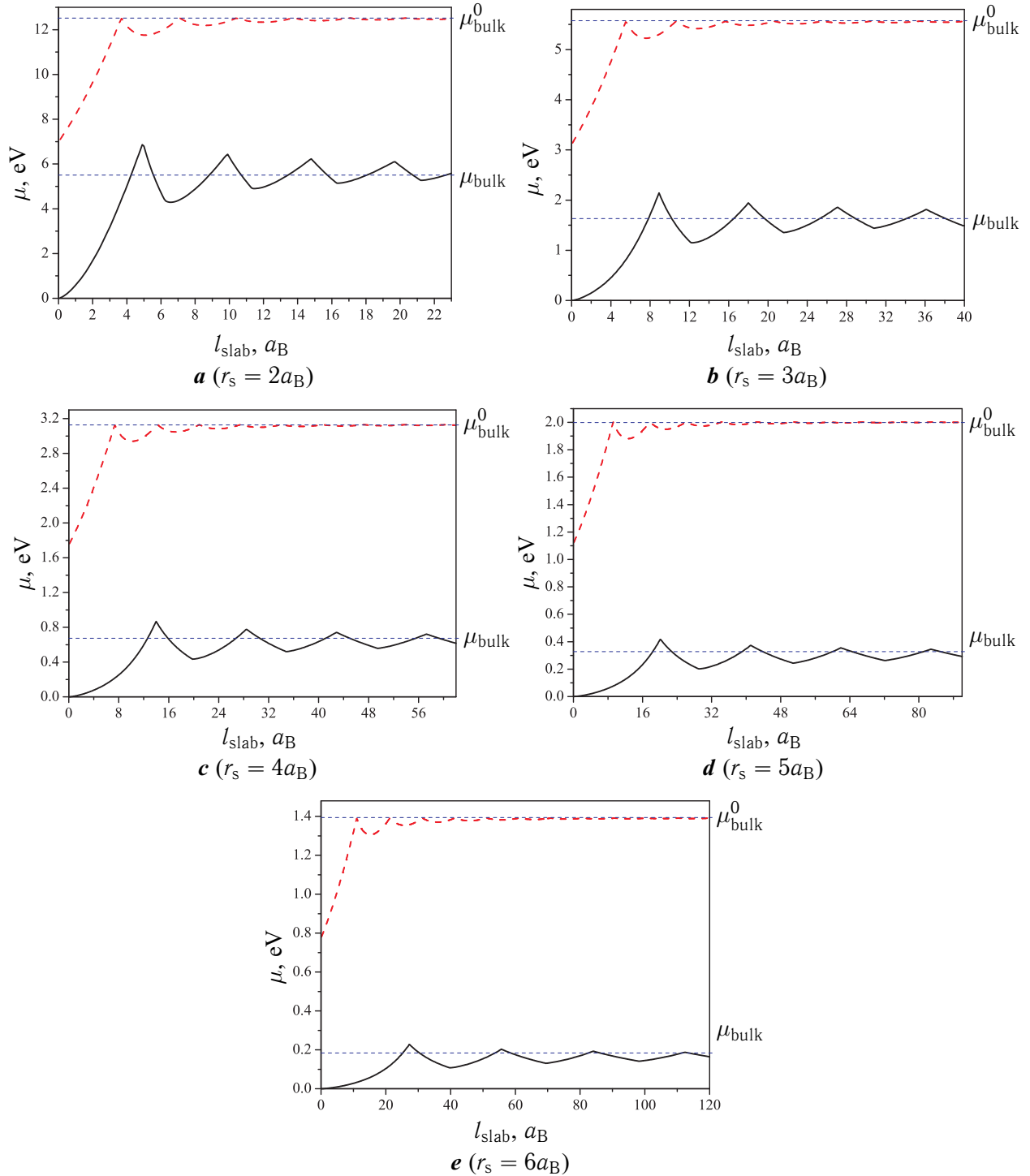
$$\frac{3}{2r_s^3} = \frac{n_{\text{max}}}{l_{\text{slab}}} \left( (\mathcal{K}_F^0)^2 - \frac{\pi^2}{6l_0^2} (n_{\text{max}} + 1)(2n_{\text{max}} + 1) \right), \quad (3.47)$$

де  $\mathcal{K}_F^0$  — величина хвильового вектора Фермі ідеального електронного газу,  $l_0 = l(\mathcal{K}_F^0)$ . Розв'язавши це рівняння, отримуємо хімічний потенціал  $\mu^0 = \hbar^2 (\mathcal{K}_F^0)^2 / (2m)$  невзаємодіючого електронного газу.

### 3.4. Результати розрахунків хімічного потенціалу та ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії

На рис. 3.3 подано результати розрахунку хімічного потенціалу як функції товщини плівки. Суцільною лінією зображено хімічний потенціал з врахуван-

ням кулонівської взаємодії між електронами, тобто знайдений з рівняння (3.46), штриховою — без врахування цієї взаємодії, тобто знайдений з рівняння (3.47).

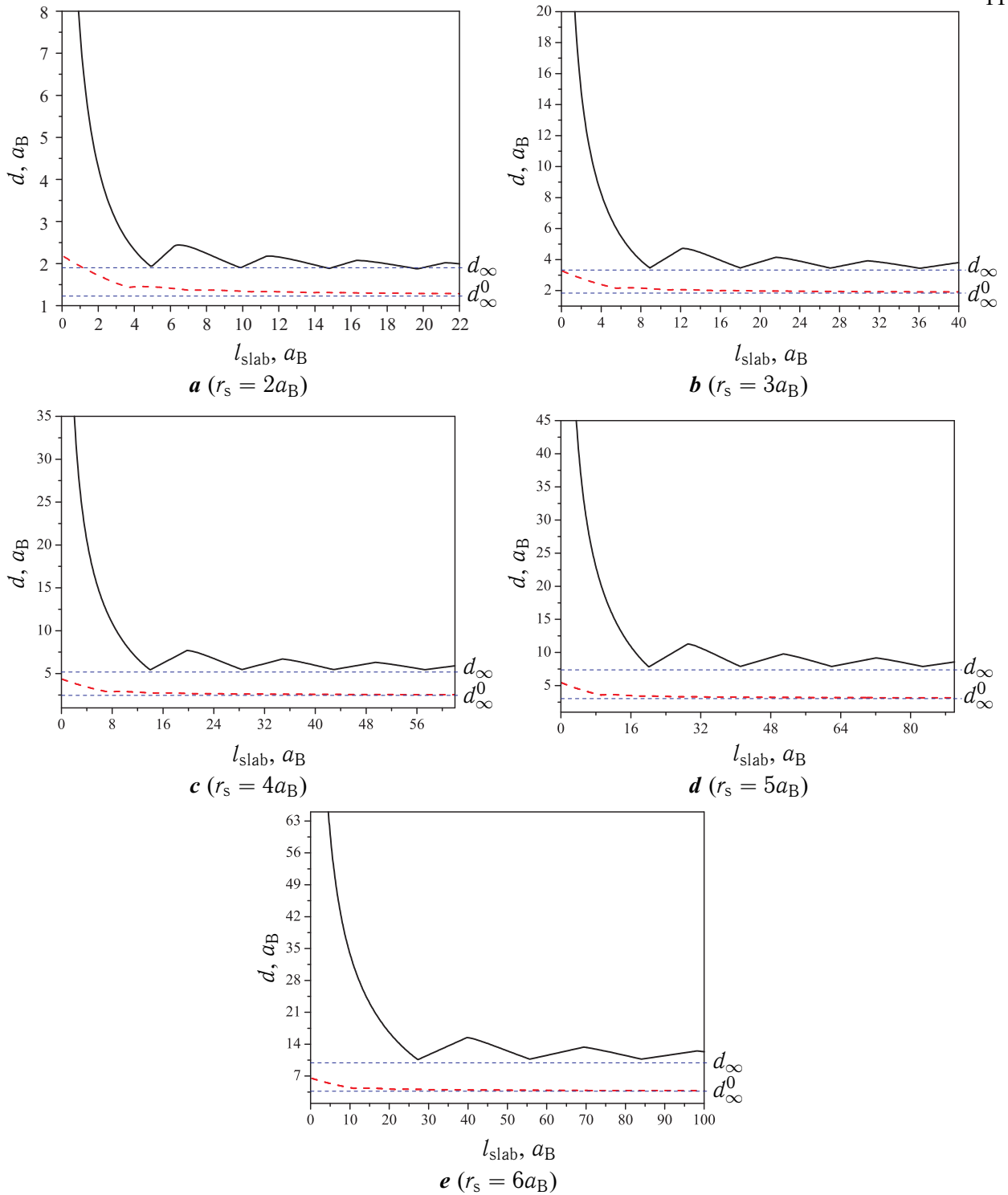


**Рис. 3.3.** Залежність хімічного потенціалу від товщини плівки (суцільна лінія — з врахуванням кулонівської взаємодії між електронами, штрихова — без її врахування).

Крім того, на цих рисунках штриховими горизонтальними прямими зображено об'ємні значення хімічного потенціалу [292, 293] з врахуванням кулонівської взаємодії між електронами  $\mu_{\text{bulk}}$  та без врахування цієї взаємодії  $\mu_{\text{bulk}}^0$  відповідно (див. рис. 2.1).

З цих рисунків видно, що залежність хімічного потенціалу від товщини плівки немонотонна, є чергування піків, тобто спостерігається квантово-розмірний ефект для хімічного потенціалу металевої плівки. Це є наслідком квантування енергетичних рівнів електронів, рух яких у перпендикулярному напрямку до плівки є обмеженим. Зі збільшенням товщини плівки цей квантово-розмірний ефект зникає, значення хімічного потенціалу наближаються до об'ємних значень. Врахування кулонівської взаємодії між електронами призводить до значного зменшення хімічного потенціалу, що відомо з попереднього розділу (див. рис. 2.1) та праць [292,293], а також до посилення квантово-розмірного ефекту: піки стають вищими, а ями — глибшими, період чергування піків та ям збільшується. Як відзначив Шульте у праці [331], віддаль між сусідніми піками хімічного потенціалу без врахування кулонівської взаємодії між електронами становить приблизно  $\lambda_F^0/2$ , де  $\lambda_F^0 = 2\pi/\mathcal{K}_F^0$  — довжина хвилі Фермі для ідеального електронного газу. Виявляється, що і у разі врахування кулонівської взаємодії між електронами віддаль між сусідніми піками хімічного потенціалу також становить  $\lambda_F/2$ , проте тут  $\lambda_F = 2\pi/\mathcal{K}_F$  — довжина хвилі Фермі для взаємодіючого електронного газу.

Автори праць [330,332–336], розраховуючи хімічний потенціал металевої плівки без врахування кулонівської взаємодії між електронами, не враховували параметр  $d$ , тобто вважали, що положення потенціальної стінки та краю додатного заряду співпадають. Внаслідок цього розраховані ними значення хімічного потенціала є сильно завищеними та не виходять на об'ємні значення хімічного потенціала. Вперше хімічний потенціал металевої плівки без врахування кулонівської взаємодії між електронами, але з врахуванням параметра  $d$  був розрахований Шульте у праці [337]. Проте для параметра  $d$ , який визначається формулою (3.7), він узяв значення  $d_\infty^0 = 3\pi/(8\mathcal{K}_F^0)$ , тобто таке як для напівобмеженого «желе» (див., наприклад, [292,293,308,328]). Таке ж наближення було зроблено і у значно пізнішій праці [338]. Це призвело до дуже доброго узгодження цих результатів, які отримані без врахування кулонівської

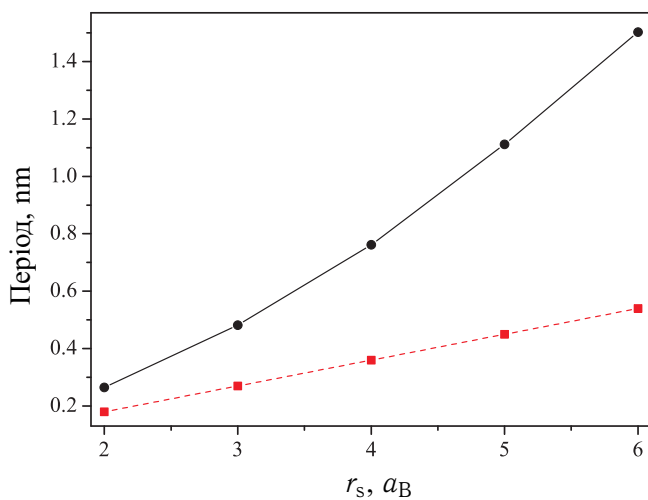


**Рис. 3.4.** Залежність параметра  $d$  від товщини плівки (суцільна лінія — з врахуванням кулонівської взаємодії між електронами, штрихова — без її врахування).

взаємодії між електронами, з результатами для хімічного потенціалу, які він отримав раніше [331] за допомогою методу функціоналу густини у наближенні локальної густини. Таке узгодження є дивним, бо як показують представлені розрахунки, а також результати наших попередніх праць [292, 293], кулонівська взаємодія між електронами призводить до значного зменшення хімічного потенціалу.



Як видно з аналізу результатів для хімічного потенціалу, коректний розрахунок параметра  $d$  є дуже важливим. На рис. 3.4 подано залежності цього параметра від товщини плівки. Суцільною лінією зображено параметр  $d$  з врахуванням кулонівської взаємодії між електронами, штриховою — без врахування цієї взаємодії. Крім того, на цих рисунках штриховими горизонтальними прямими зображено значення параметра  $d$  для напівобмеженого металу, тобто у границі  $l_{\text{slab}} \rightarrow \infty$ , з врахуванням кулонівської взаємодії між електронами  $d_{\infty}$  та без врахування цієї взаємодії  $d_{\infty}^0$  відповідно.



**Рис. 3.5.** Період чергування піків хімічного потенціалу як функція радіуса Вігнера-Зейтца (суцільна лінія — з врахуванням кулонівської взаємодії між електронами, штрихова — без її врахування).

З цих рисунків видно, що залежність параметра  $d$  від товщини плівки немонотонна, є чергування піків, тобто і тут спостерігається квантово-розмірний ефект для параметра  $d$ . Зі збільшенням товщини плівки цей квантово-розмірний ефект зникає. Врахування кулонівської взаємодії між електронами призводить до значного збільшення параметра  $d$ , що відомо з праць [292, 293], а також до поси-

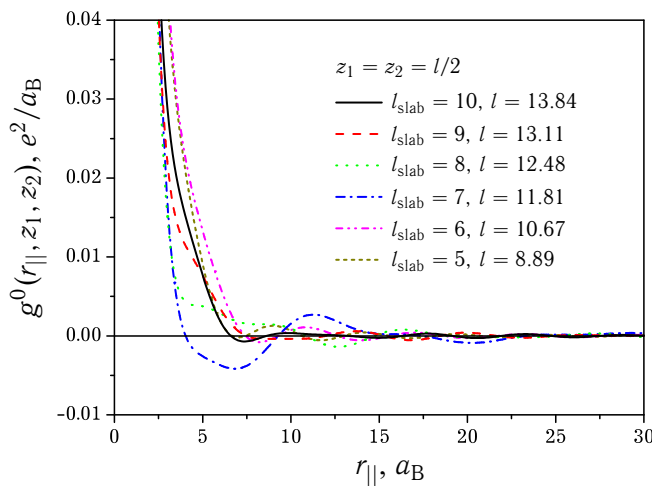
лення квантово-розмірного ефекту: локальні максимуми стають вищими, а локальні мінімуми — глибшими, період чергування локальних максимумів та мінімумів збільшується. Як і для хімічного потенціала, період чергування становить приблизно  $\lambda_F^0/2$  у разі відсутності кулонівської взаємодії між електронами та  $\lambda_F/2$  у разі врахування кулонівської взаємодії між електронами.

На рис. 3.5 подано період чергування піків хімічного потенціалу як функцію радіуса Вігнера-Зейтца. Суцільною лінією зображено період з врахуванням кулонівської взаємодії між електронами, штриховою — без врахування цієї взаємодії. У разі невзаємодіючої системи електронів період зростає лінійно зі

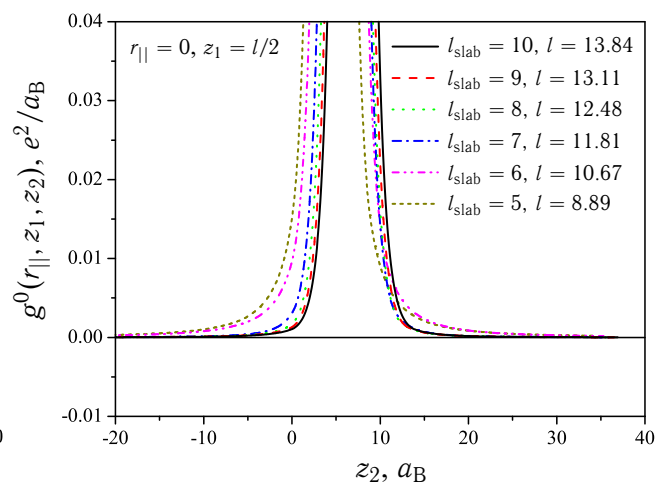
зростанням радіуса Вігнера–Зейтца. Врахування ж кулоніської взаємодії призводить до зростання середньої віддалі між електронами і період, як функція радіуса Вігнера–Зейтца, зростає швидше, ніж лінійно.

Деякі експериментальні результати для платинової плівки подані у працях [339, 340]. Зокрема, у них виявлена коливна поведінка провідності з періодом, який приблизно дорівнює 0.5 nm. Цей період дуже добре узгоджується з періодом для хімічного потенціалу, який розрахований тут для платини ( $r_s = 2.89a_B$ ) (див. рис. 3.5, суцільна лінія). Тоді як для невзаємодіючої системи електронів цей період є суттєво меншим (див. рис. 3.5, штрихова лінія).

На рис. 3.6–3.8 подано результати чисельного розрахунку за формулами (3.15), (3.18), (3.21), (3.23), (3.25), (3.29), (3.31), (3.35), (3.37) та (3.42) для різних товщин плівки та  $r_s = 2a_B$ .



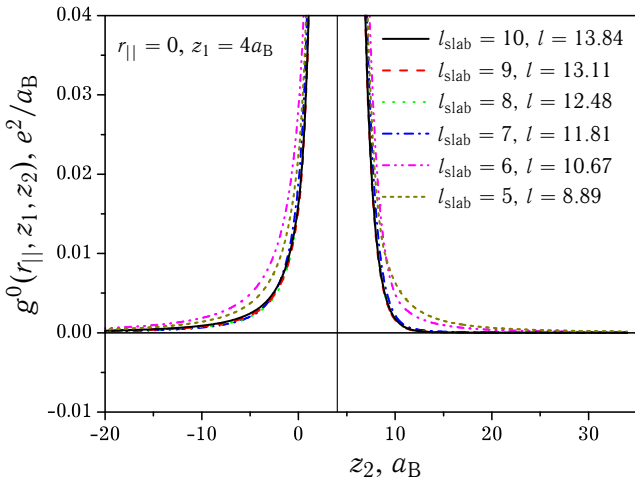
**Рис. 3.6.** Залежність парного ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії від віддалі між електронами в площині плівки для різних товщин плівки, нормальні до площини плівки координати електронів знаходяться посередині плівки.



**Рис. 3.7.** Залежність парного ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії від нормальної до площини плівки координати одного з електронів, інша знаходиться посередині плівки, віддалі між електронами в площині плівки дорівнює нулю.

На рис. 3.6 подано залежність парного ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії від віддалі між електронами в площині плівки для різних товщин плівки, нормальні до площини плівки координати електронів знаходяться посередині плівки. З цього рисунка видно, що зі збільшенням товщини плівки ефективний потенціал міжелектронної взаємодії наближається до такого, що є в моделі напівобмеженого «желе» (3.38)–(3.41), тобто існують області коорди-

нат електронів, в яких цей ефективний потенціал є притягальним. Зі зменшенням товщини плівки спостерігається немонотонна поведінка цього потенціалу: міжелектронне ефективне притягання то посилюється, то послаблюється. Це є наслідком того, що хімічний потенціал електронів у плівці є осцилюючою функцією товщини плівки.



**Рис. 3.8.** Залежність парного ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії від нормальної до площини плівки координати одного електрона, інша — зафіксована, віддаль між електронами в площині плівки дорівнює нулю.

відштовхування між двома електронами стає сильнішим, це є наслідком того, що тонша плівка має менше електронів і відповідно ефект екранування прямої кулонівської взаємодії є слабшими, тобто в тонких плівках екранування прямого кулонівського відштовхування є слабшим, ніж у товстих плівках.

На рис. 3.8 також подано залежність парного ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії від нормальної до площини плівки координати одного з електронів, інша зафіксована у точці  $z_1 = 4a_B$ , віддаль між електронами в площині плівки дорівнює нулю. Розрахунки виконані для різних товщин плівки. Внаслідок того, що нормальна до площини плівки координата одного з електронів зафіксована не у центрі плівки, то ця залежність є несиметричною. Правіше від зафіксованого електрона знаходиться більше електронів, ніж лівіше, тому екранування в області  $z_2 > 4a_B$  є сильнішим, ніж в області

На рис. 3.7 подано залежність парного ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії від нормальної до площини плівки координати одного з електронів, інша знаходиться посередині плівки, причому віддаль між електронами в площині плівки дорівнює нулю. Розрахунки виконані для різних товщин плівки. З цього рисунка видно, що цей потенціал є симетричним відносно центра плівки. Зі зменшенням товщини плівки від-

$z_2 < 4a_B$ . Внаслідок цього ефективний потенціал швидше прямує до нуля в області  $z_2 > 4a_B$ , ніж в області  $z_2 < 4a_B$ .

### 3.5. Модель металевої плівки на діелектричному підкладі, робота виходу

Нехай є металева плівка, яка розташована у просторі так, що її дві паралельні безмежні грані є паралельними до площини  $xOy$ . Товщина плівки відкладається вздовж осі  $z$  та дорівнює  $l_{\text{slab}}$ . Одна грань плівки розташована у точці  $z = d_1$ , а інша, паралельна до неї, — у точці  $z = l_{\text{slab}} + d_1$ . Правіше від плівки знаходиться діелектрик, електронна спорідненість якого  $\chi$ , а лівіше — вакуум (див. рис. 3.9).

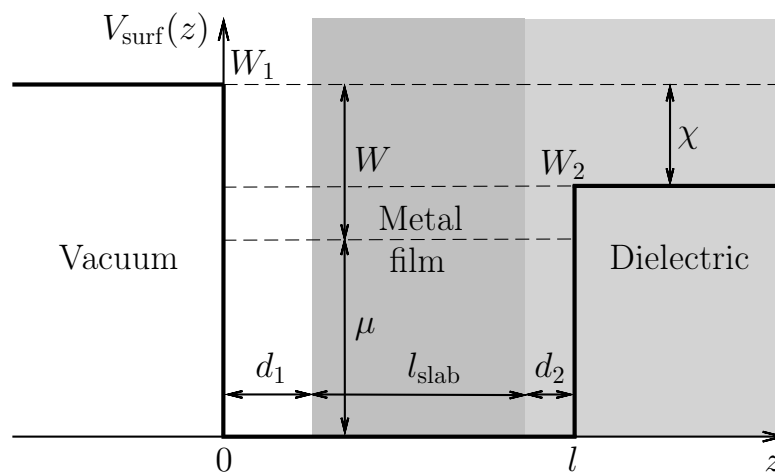


Рис. 3.9.

Плівку розглядаємо у межах моделі «желе», тобто іонна підсистема замінена додатним зарядом з розподілом (3.1). Причому має місце умова електронейтральності (3.2) та термодинамічна границя (3.3).

Внаслідок просторової симетрії такої плівки у площині  $xOy$  рух електрона є вільним, а вздовж осі  $z$  визначається поверхневим потенціалом  $V_{\text{surf}}(z)$ . Цей потенціал моделюється прямокутною потенціальною ямою зі стінками різної висоти (несиметрична прямокутна потенціальна яма) та шириною  $l$ , тобто

$$V_{\text{surf}}(z) = \begin{cases} W_1, & z \leq 0, \\ 0, & 0 < z < l, \\ W_2, & z \geq l. \end{cases}$$

Цей модельний потенціал дозволяє аналітично розв'язати стаціонарне рівняння

Шредінгера (3.4) з такими однорідними крайовими умовами (умовами Діріхле):

$$\lim_{z \rightarrow \pm\infty} \Psi_{\kappa}(\mathbf{r}) = 0,$$

де  $\kappa = (\mathbf{k}_{\parallel}, \alpha)$ ,  $\mathbf{k}_{\parallel}$  — двовимірний хвильовий вектор електрона у площині  $xOy$ ,  $\alpha$  — квантове число, яке характеризує рух електрона перпендикулярно до площини  $xOy$ .

Розглядаємо зв'язані стани електронів, тобто вважаємо, що енергія електронів є меншою за меншу висоту потенціальної стінки. Тоді з умов неперервності та гладкості хвильових функцій отримуємо таке алгебраїчне трансцендентне рівняння для квантового числа  $\alpha$ :

$$\alpha l = \pi n - \arcsin \frac{\alpha}{s_1} - \arcsin \frac{\alpha}{s_2}, \quad n = 1, 2, \dots, n_{\max}, \quad (3.48)$$

де  $s_i = \sqrt{2mW_i}/\hbar$  ( $i = 1, 2$ ),  $n_{\max}$  — кількість зв'язаних станів

$$n_{\max} = \left\lfloor \frac{1}{\pi} \left( l \min(s_1, s_2) + \arcsin \frac{\min(s_1, s_2)}{s_1} + \arcsin \frac{\min(s_1, s_2)}{s_2} \right) \right\rfloor, \quad (3.49)$$

тут квадратні дужки означають взяття цілої частини.

Хвильові функції  $\Psi_{\kappa}(\mathbf{r})$  та відповідні енергетичні рівні  $E_{\kappa}$  електрона у зв'язаному стані  $\kappa = (\mathbf{k}_{\parallel}, \alpha)$  є такими:

$$\Psi_{\kappa}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} e^{i\mathbf{k}_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel}} \varphi_{\alpha}(z), \quad E_{\kappa} = \frac{\hbar^2(k_{\parallel}^2 + \alpha^2)}{2m},$$

$$\varphi_{\alpha}(z) = C(\alpha) \begin{cases} \frac{\alpha}{s_1} e^{\sqrt{s_1^2 - \alpha^2} z}, & z \leq 0, \\ \sin\left(\alpha z + \arcsin \frac{\alpha}{s_1}\right), & 0 < z < l, \\ \sin\left(\alpha l + \arcsin \frac{\alpha}{s_1}\right) e^{-\sqrt{s_2^2 - \alpha^2}(z-l)}, & z \geq l, \end{cases}$$

де  $C(\alpha)$  — стала нормування,

$$C(\alpha) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{l + \frac{(\alpha/s_1)^2}{\sqrt{s_1^2 - \alpha^2}} + \frac{(\alpha/s_2)^2}{\sqrt{s_2^2 - \alpha^2}} - \frac{1}{\alpha} \sin(\alpha l) \cos(\alpha l + 2 \arcsin \frac{\alpha}{s_1})}}$$

Як видно з рис. 3.9, між шириною потенціальної ями  $l$  та товщиною плівки  $l_{\text{slab}}$  існує такий зв'язок:

$$l = l_{\text{slab}} + d_1 + d_2, \quad (3.50)$$

де параметри  $d_i$  ( $i = 1, 2$ ) залежать від ширини потенціальної ями  $l$  [327]:

$$d_i = \frac{3\pi}{8\mathcal{K}_F} + \frac{\pi^2}{8\mathcal{K}_F^2 l} - \frac{3}{4\mathcal{K}_F} \left( \sqrt{\frac{s_i^2}{\mathcal{K}_F^2} - 1} + \left( 2 - \frac{s_i^2}{\mathcal{K}_F^2} \right) \arcsin \frac{\mathcal{K}_F}{s_i} \right),$$

$\mathcal{K}_F = \sqrt{2m\mu/\hbar}$  — величина хвильового вектора Фермі,  $\mu$  — хімічний потенціал.

Зауважимо, що з прямуванням висоти потенціального бар'єра до безмежності параметр  $d_i$  прямує до значення  $\frac{3\pi}{8\mathcal{K}_F} + \frac{\pi^2}{8\mathcal{K}_F^2 l}$ , яке є віддалю від краю додатного заряду плівки до безмежно високої потенціальної стінки. А з прямуванням ширини потенціальної ями  $l$  до безмежності параметр  $d_i$  прямує до відомого значення  $\frac{3\pi}{8\mathcal{K}_F} - \frac{3}{4\mathcal{K}_F} \left( \sqrt{\frac{s_i^2}{\mathcal{K}_F^2} - 1} + \left( 2 - \frac{s_i^2}{\mathcal{K}_F^2} \right) \arcsin \frac{\mathcal{K}_F}{s_i} \right)$ , яке є віддалю від краю додатного заряду до потенціального бар'єра скінченної висоти для моделі напівобмеженого «желе» (див., наприклад, [293, 308, 328, 341]).

Хімічний потенціал  $\mu$  електронного газу необхідно знайти з умови електронейтральності (3.2), яка після інтегрування набуває такого вигляду:

$$\varrho_0 S l_{\text{slab}} = eN. \quad (3.51)$$

У разі невзаємодіючого електронного газу за низьких температур для кількості електронів  $N$  знаходимо, що

$$N = \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha} \theta(\mathcal{K}_F^2 - \mathbf{k}_{||}^2 - \alpha^2) = \frac{S}{2\pi} \sum_{n=1}^{n_{\max}} (\mathcal{K}_F^2 - \alpha_n^2), \quad (3.52)$$

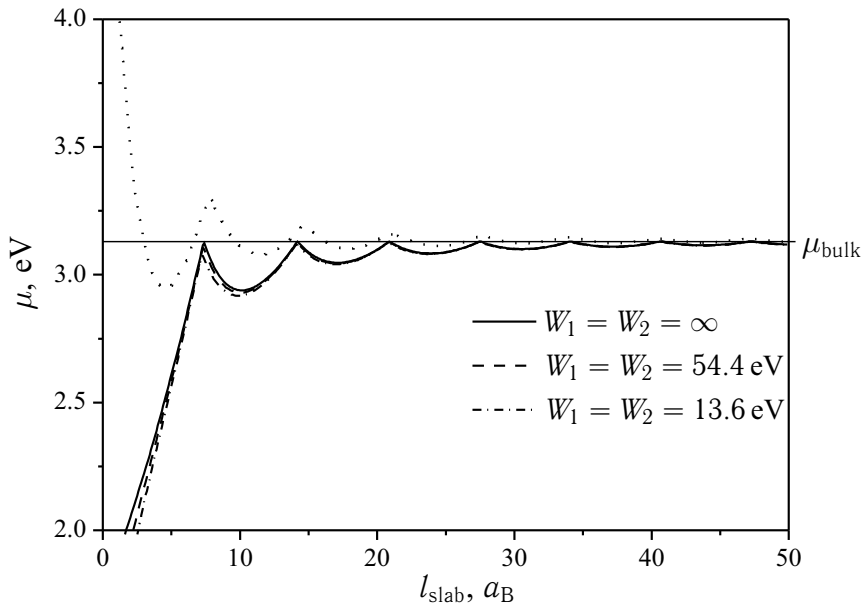
де було враховано дві можливі орієнтації спіна електрона та здійснено перехід від підсумовування до інтегрування за двовимірним вектором  $\mathbf{k}_{||}$  згідно з правилом (2.2) [293, 294, 341]. Вважається, що об'ємна концентрація додатного заряду  $\varrho_0$  дорівнює об'ємній концентрації електронів  $3e/(4\pi r_s^3)$ . Тоді умова електронейтральності набуває такого вигляду:

$$\frac{3}{2r_s^3} = \frac{1}{l_{\text{slab}}} \sum_{n=1}^{n_{\max}} (\mathcal{K}_F^2 - \alpha_n^2). \quad (3.53)$$

Це алгебраїчне рівняння для величини хвильового вектора Фермі  $\mathcal{K}_F$ , яке визначає хімічний потенціал  $\mu = \frac{\hbar^2 \mathcal{K}_F^2}{2m}$ , необхідно розв'язувати чисельно, враховуючи алгебраїчне рівняння (3.48) для квантових чисел  $\alpha$ , вираз (3.49) для  $n_{\max}$ , співвідношення (3.50) між товщиною плівки  $l_{\text{slab}}$ , шириною ями  $l$  та парамет-

рами  $d_i$  ( $i = 1, 2$ ), які у свою чергу залежать від шуканої величини хвильового вектора Фермі  $\mathcal{K}_F$ .

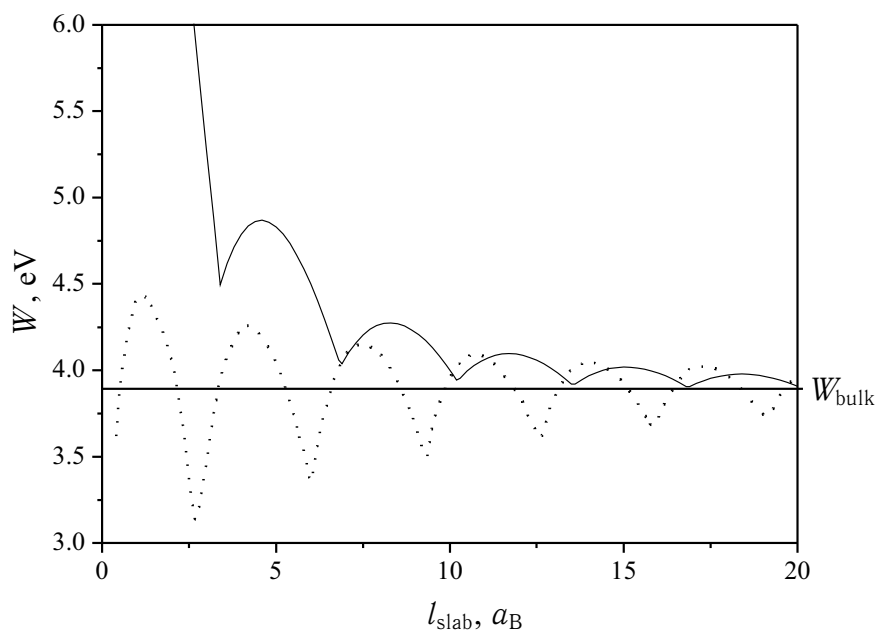
На рис. 3.10 порівняно результати чисельних розрахунків хімічного потенціалу  $\mu$  металевієї плівки ( $r_s = 4a_B$ ) у вакуумі з результатом Шульте [331,337]. З цього рисунку видно, що в області  $l_{\text{slab}} > 20a_B$  отримані результати добре узгоджуються з результатом Шульте, який отриманий за допомогою теорії функціоналу густини в наближенні локальної густини [331]. Це є досить дивним з огляду на те, що на відміну від Шульте тут розглянуто невзаємодіючий електронний газ. Крім того, з рис. 3.10 видно, що зростання висоти потенціальних стінок призводить до збільшення хімічного потенціалу та його незначного зсуву праворуч.



**Рис. 3.10.** Залежність хімічного потенціалу  $\mu$  від товщини плівки  $l_{\text{slab}}$  для  $r_s = 4a_B$ . Суцільна лінія показує хімічний потенціал у випадку прямокутної безмежної потенціальної ями, штрихова — для симетричної прямокутної потенціальної ями з  $W_1 = W_2 = 54.4$  eV, штрихпунктирна — для симетричної прямокутної потенціальної ями з  $W_1 = W_2 = 13.6$  eV, крапки — результат Шульте [331,337]. Горизонтальна пряма — об'ємне значення хімічного потенціалу невзаємодіючого електронного газу,  $\mu_{\text{bulk}} = 3.13$  eV.

На рис. 3.11 порівняно результати чисельних розрахунків роботи виходу  $W$  металевієї плівки ( $r_s = 2a_B$ ) у вакуумі з результатом Шульте [331]. З цього рисунку видно, що відносно добре узгодження лише в області  $l_{\text{slab}} > 10a_B$ . Натомість в області  $l_{\text{slab}} < 10a_B$  спостерігається суттєва відмінність з результатом Шульте, робота виходу збільшується зі зменшенням товщини плівки, що є

фізично правильним. Крім того, як побачимо з рис. 3.13, отриманий результат узгоджується з результатами праць [342, 343] для Al(111).



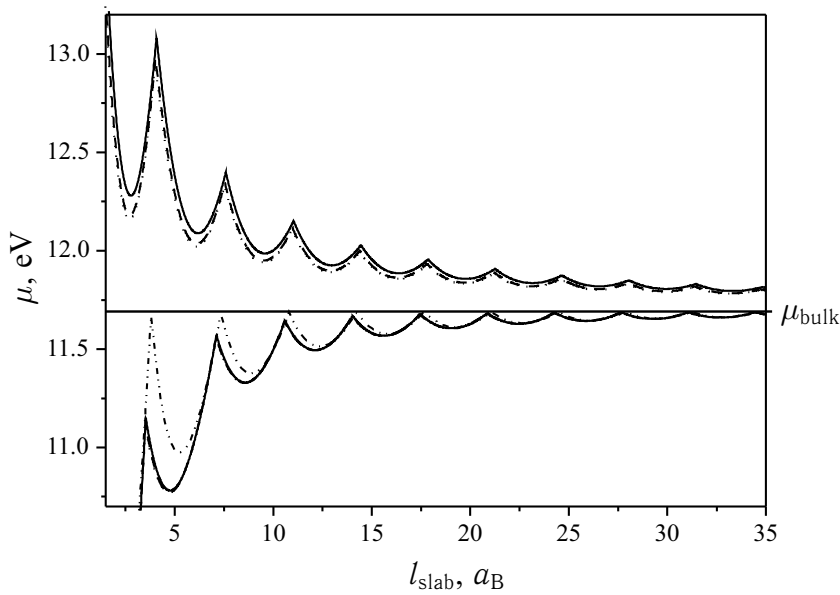
**Рис. 3.11.** Залежність роботи виходу  $W$  від товщини металевої плівки  $l_{\text{slab}}$  для  $r_s = 2a_B$ . Суцільна лінія показує хімічний потенціал у випадку симетричної прямокутної потенціальної ями з  $W_1 = W_2 = 16.41$  eV, лінія з крапок — результат Шульте [331]. Горизонтальна пряма показує об'ємне значення роботи виходу,  $W_{\text{bulk}} = 3.89$  eV.

На рис. 3.12, 3.13 подано результати чисельних розрахунків хімічного потенціалу  $\mu$  та роботи виходу  $W = W_1 - \mu$  електронів для алюмінієвої плівки ( $r_s = 2.07a_B$ ), яка знаходиться (1) у вакуумі (суцільні лінії),  $W_1 = W_2 = 15.813$  eV — висота потенціального бар'єра «вакуум–плівка», (2) на підкладі  $\text{SiO}_2$  (штрихові лінії), електронна спорідненість якого  $\chi = 1.1$  eV, (3) на підкладі  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (лінії з крапок), електронна спорідненість якого  $\chi = 1.35$  eV (усі ці дані взято з праці [344]).

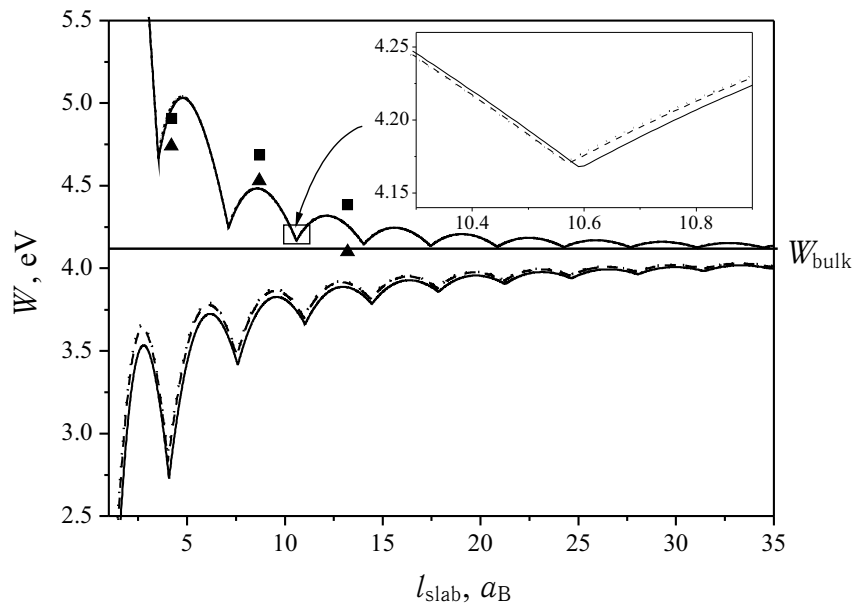
З рис. 3.10–3.13 видно, що залежності хімічного потенціалу та роботи виходу від товщини плівки є немонотонною, є чергування піків, тобто спостерігається осцилюючий квантово-розмірний ефект для цих величин, який є наслідком квантування енергетичних рівнів електронів, що спричинене обмеженням руху електронів у перпендикулярному до плівки напрямі. Зі зростанням товщини плівки цей ефект зникає.

З рис. 3.12, 3.13 видно, що як хімічний потенціал, так і робота виходу, які





**Рис. 3.12.** Залежність хімічного потенціалу  $\mu$  від товщини алюмінієвої плівки  $l_{\text{slab}}$ . Верхні три криві — розрахунки з неправильним врахуванням умови електронейтральності (тобто при  $l = l_{\text{slab}}$ ) [344], нижні — з правильним врахуванням умови електронейтральності. Суцільна лінія — плівка знаходиться у вакуумі, штрихова — плівка на  $\text{SiO}_2$ , лінія з крапок — плівка на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , штрихдвопунктирна — для безмежної прямокутної потенціальної ями. Горизонтальна пряма — об'ємне значення хімічного потенціалу для алюмінію у моделі невзаємодіючих електронів,  $\mu_{\text{bulk}} = 11.695 \text{ eV}$ .



**Рис. 3.13.** Залежність роботи виходу  $W$  від товщини алюмінієвої плівки  $l_{\text{slab}}$ . Нижні три криві — розрахунки з неправильним врахуванням умови електронейтральності (тобто при  $l = l_{\text{slab}}$ ) [344], верхні — з правильним врахуванням умови електронейтральності. Суцільна лінія — плівка знаходиться у вакуумі, штрихова — плівка на  $\text{SiO}_2$ , крапки — плівка на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Результати праць [342] та [343] для перших трьох шарів  $\text{Al}(111)$  позначено прямокутниками та трикутниками відповідно. Горизонтальна пряма — робота виходу з об'ємного зразка алюмінію,  $W_{\text{bulk}} = 4.119 \text{ eV}$  (згідно з працею [344]).

розраховані з коректним врахуванням умови електронейтральності, зі зростанням товщини плівки прямують до своїх об'ємних значень. На відміну від цього, у разі неправильного врахування умови електронейтральності, як це було зроблено у праці [344] для цих самих випадків, хімічний потенціал є завищеним (три верхні криві на рис. 3.12), а робота виходу — занижена (три нижні криві на рис. 3.13). Це фізично зрозуміло, оскільки при такому неправильному врахуванні умови електронейтральності вважається, що товщина плівки дорівнює ширині потенціальної ями, в якій знаходяться електрони. Насправді ж плівка є вужчою і кількість додатного заряду є меншою за кількість від'ємного, тобто плівка є від'ємно зарядженою і електронам легше покинути металеву плівку, внаслідок цього робота виходу є меншою, ніж для електронейтральної плівки.

З рис. 3.12 видно, що наявність діелектричного підкладу праворуч від плівки призводить до зменшення хімічного потенціалу. Це фізично зрозуміло, діелектричний підклад зменшує висоту потенціального бар'єра «плівка–діелектрик», а тому зменшується і хімічний потенціал. А це призводить до зростання роботи виходу (див. рис. 3.13). Проте вплив діелектрика при правильному врахуванні умови електронейтральності є меншим, ніж при неправильному [344]. Причиною цього є невелика величина електронної спорідненості цих діелектриків відносно висоти потенціального бар'єра алюмінію у вакуумі.

### 3.6. Висновки

У цьому розділі розглянуто проблему знаходження ефективного потенціалу взаємодії між електронами в металевій плівці, для якої використовується модель «желе». Цей потенціал є розв'язком інтегрального рівняння, яке необхідно розв'язувати чисельно. Проте за певних наближень це інтегральне рівняння розв'язано аналітично. Отримані вирази для ефективного потенціалу міжелектронної взаємодії є неперервними та враховують сили зображення відносно площин  $z = 0$  та  $z = l$ , в яких знаходяться безмежні потенціальні бар'єри.

У границі низьких температур розраховано хімічний потенціал метале-

вої плівки, яка розглянута у межах моделі «желе» з врахуванням кулонівської взаємодії між електронами, шляхом розв'язування нелінійного рівняння. Виявлено, що залежність хімічного потенціалу від товщини плівки є немонотонною, тобто спостерігається квантово-розмірний ефект для хімічного потенціалу металеві плівки, віддаль між сусідніми максимумами становить приблизно пів довжини хвилі Фермі. Зі зростанням товщини плівки квантово-розмірний ефект зникає, хімічний потенціал прямує до об'ємного значення. Крім того, врахування кулонівської взаємодії між електронами призводить до підсилення квантово-розмірного ефекту та до значного зменшення хімічного потенціалу.

У цих самих наближеннях проведено розрахунок параметра  $d$ , який є віддалю від площини плівки до потенціальної стінки, як функції від товщини плівки. Виявлено, що і ця залежність від товщини плівки є немонотонною, спостерігається квантово-розмірний ефект для параметра  $d$ . Зі збільшенням товщини плівки цей квантово-розмірний ефект зникає. Врахування кулонівської взаємодії між електронами призводить до значного збільшення параметра  $d$ , а також до посилення квантово-розмірного ефекту. Віддаль між сусідніми максимумами становить також приблизно пів довжини хвилі Фермі.

Виявлено, що врахування кулонівської взаємодії між електронами призводить до втрати лінійної залежності періода чергування піків хімічного потенціалу, яка є у разі невзаємодіючої системи електронів. Цей період, як функція радіуса Вігнера–Зейтца, зростає швидше, ніж лінійно.

Чисельно розраховано парний ефективний потенціал міжелектронної взаємодії в координатному представленні. Показано, що залежно від товщини плівки спостерігається як посилення екранування прямої кулонівської взаємодії, так і його ослаблення. Це є наслідком осциляційного квантово-розмірного ефекту для хімічного потенціалу. Показано, що зі збільшенням товщини плівки ефективний потенціал парної міжелектронної взаємодії прямує до такого, що є в моделі напіобмеженого «желе».

У межах моделі невзаємодіючих електронів, які знаходяться у несимет-

ричній прямокутній потенціальній ямі, розраховано хімічний потенціал та роботу виходу для алюмінієвої плівки, яка знаходиться у вакуумі та знаходиться на діелектричному підкладі. Вперше при розрахунку цих величин для такої моделі металевої плівки коректно враховано умову електронейтральності, що призводить до правильної поведінки цих характеристик, а саме: зі зростанням товщини плівки ці характеристики прямують до своїх об'ємних значень.

## РОЗДІЛ 4

### ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ТА ФУНКЦІЇ РОЗПОДІЛУ ЕЛЕКТРОНІВ НАПІВОБМЕЖЕНОГО МЕТАЛУ

У цьому розділі послідовно розвинуто теорію збурень для просторово обмеженого металу, який може описуватися нелокальними псевдопотенціалами. У цій теорії використовується напівобмежене «желе» [140–142, 147–150] як базисна система та теорія збурень за «різницеvim потенціалом»<sup>1</sup>. Велику статистичну суму напівобмеженого металу подано у вигляді розвинення за степенями цього потенціалу. У частковому випадку локального псевдопотенціалу ця теорія збурень співпадає з результатами праці Каїма [345].

Розраховано та досліджено ефективні потенціали парної міжіонної та електрон–іонної взаємодій для усієї області зміни іонних координат, тоді як зазвичай використовують асимптотику на великих віддальх з певними параметрами [346–349]. Досліджено вплив площини поділу та різних апроксимацій поправки на локальне поле на ці ефективні потенціали. Виявлено, що ефективний потенціал міжіонної взаємодії є дуже чутливим до вибору цих апроксимацій.

Використовуючи модель напівобмеженого «желе» як базисну, отримано загальний вираз для  $s$ -частинкової функції розподілу електронів напівобмеженого металу у вигляді розвинення за «різницеvim потенціалом». Для деяких напівобмежених металів у першому порядку за цим потенціалом чисельно розраховано унарну функцію розподілу електронів, а також досліджено вплив зовнішнього постійного електричного поля на розподіл електронної густини вуглецю.

Основні результати цього розділу опубліковано у працях [146, 350–355].

---

<sup>1</sup> «Різницеvim потенціал» — це різниця між псевдопотенціалом іонів та електростатичним потенціалом додатного заряду напівобмеженого «желе».

#### 4.1. Модель напівобмеженого металу

Розглядаємо напівобмежений метал, іони якого мають заряд  $Ze$  та декартові координати  $\mathbf{R}_j = (X_j, Y_j, Z_j)$ , де  $-\infty < X_j, Y_j < +\infty$ ,  $Z_j \leq 0$ ,  $Z = 0$  — рівняння поверхні (площини) поділу «метал–вакуум»,  $j = 1, \dots, N_{\text{іон}}$ . Електрони напівобмеженого металу мають координати  $\mathbf{r}_i$ ,  $i = 1, \dots, N$ . Гамільтоніан цієї моделі можна записати так:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{j=1}^{N_{\text{іон}}} \frac{\mathbf{P}_j^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^{N_{\text{іон}}} \frac{(Ze)^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_{\text{іон}}} w(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j), \quad (4.1)$$

де перший доданок є кінетичною енергією електронів, другий доданок зображає потенціальну енергію кулонівської взаємодії між електронами, третій доданок є кінетичною енергією іонів ( $\mathbf{P}$  — оператор імпульсу іона), четвертий доданок є потенціальною енергією міжіонної взаємодії та останній доданок є енергією взаємодії між електронами та іонами. Вважаємо, що система є електронейтральною, тобто

$$ZN_{\text{іон}} = N.$$

Подамо потенціал взаємодії між електроном та іоном у такому вигляді:

$$w(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j) = w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|) + \Delta w(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j),$$

де  $w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|)$  — це потенціал електрон–іонної взаємодії у випадку необмеженого металу (псевдопотенціал),  $\Delta w(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j)$  — це відхилення потенціалу електрон–іонної взаємодії в напівобмеженому металі від  $w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|)$ .

Виділимо із гамільтоніану (4.1) гамільтоніан моделі напівобмеженого «желе»  $H_{\text{jell}}$  (див. (1.4)), яка досліджувалася у розділі 2 та працях [139–142, 147–152, 159, 292–296, 303]. Цю модель будемо використовувати як базисну систему для дослідження термодинамічних та структурних властивостей напівобмеженого

металу. У результаті отримуємо, що

$$H = H_{\text{jell}} + \delta H_{\text{ii}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_{\text{ion}}} \delta w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|), \quad (4.2)$$

де

$$\begin{aligned} \delta H_{\text{ii}} &= \sum_{j=1}^{N_{\text{ion}}} \frac{\mathbf{P}_j^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^{N_{\text{ion}}} \frac{(\mathcal{Z}e)^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} - \frac{1}{2} \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}' \frac{\varrho_{\text{jell}}(\mathbf{R}) \varrho_{\text{jell}}(\mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|}, \\ H_{\text{jell}} &= H_{\text{jell}}^{\text{unif}} + \sum_{i=1}^N V_{\text{surf}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}' \frac{\varrho_{\text{jell}}(\mathbf{R}) \varrho_{\text{jell}}(\mathbf{R}') - (eN/V)^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|}, \\ V_{\text{surf}}(\mathbf{r}_i) &= V_{\text{jell}}(\mathbf{r}_i) + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}_i) \end{aligned}$$

— поверхневий потенціал, який діє на електрони.

$$\delta w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|) = w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|) + \frac{1}{N_{\text{ion}}} \int d\mathbf{R} \frac{e \varrho_{\text{jell}}(\mathbf{R})}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|}$$

— «різницевий потенціал» (див. зноску на стор. 128),

$$\begin{aligned} H_{\text{jell}}^{\text{unif}} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \\ &\quad - \frac{e^2 N}{V} \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{R} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} + \frac{(eN)^2}{2V^2} \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}' \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \end{aligned}$$

— гамільтоніан однорідного «желе» (див. (1.5)),  $V = SL$  — об'єм системи,  $S$  — площа поверхні напівобмеженого металу,  $L$  визначає область зміни нормальної до поверхні координати електрона:  $z \in (-L/2, +L/2)$ ,  $S \rightarrow \infty$ ,  $L \rightarrow \infty$ .

$$V_{\text{jell}}(\mathbf{r}_i) = e \int d\mathbf{R} \frac{eN/V - \varrho_{\text{jell}}(\mathbf{R})}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|}$$

— частина поверхневого потенціалу, яка формується напівобмеженим «желе» (див. (1.7)).

$$V_{\text{ion}}(\mathbf{r}_i) = \sum_{j=1}^{N_{\text{ion}}} \Delta w(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j)$$

— частина поверхневого потенціалу, яка створюється відхиленням  $\Delta w(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j)$  справжнього потенціалу електрон-іонної взаємодії у напівобмеженому металі  $w(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_j)$  від  $w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|)$ .

$$\rho_{\text{jell}}(\mathbf{R}) \equiv \varrho_{\text{jell}}(Z) = \varrho_0 \theta(-Z), \quad \varrho_0 = \frac{eN}{SL/2}$$

— розподіл іонної густини у межах моделі напівобмеженого «желе» (див. (1.1)).

У подальшому викладі вважатимемо, що потенціал електрон–іонної взаємодії  $\omega(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|)$  можна змодельовати таким нелокальним модельним псевдопотенціалом, наприклад, з праць [356–362]:

$$\omega(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|) = -\frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_{l'=0}^l f_{l'}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|)P_{l'}, \quad (4.3)$$

де

$$P_l = \sum_{m=-l}^l |Y_{l,m}\rangle \langle Y_{l,m}| \equiv \sum_{m=-l}^l |l, m\rangle \langle l, m|$$

— проекційний оператор,  $Y_{l,m}$  — сферичні функції [329], причому

$$\sum_l P_l = 1,$$

цілі числа  $l$  та  $m$  є орбітальним та магнітним квантовими числами електрона відповідно. Конкретні вирази функцій  $f_l(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|)$  залежать від вибору модельного псевдопотенціалу.

У представленні вторинного квантування, яке побудоване за допомогою одночастинкових хвильових функцій електронів, що знаходяться у полі поверхневого потенціала, гамільтоніан (4.2) набуває такого вигляду:

$$H = H_{\text{jell}} + \delta H_{\text{ii}} + \frac{N_{\text{ion}}}{SL} \sum_{\mathbf{q}} \sum_k S_k(\mathbf{q}) \sum_l \delta \omega_k^l(\mathbf{q}) \tilde{\rho}_k^l(\mathbf{q}), \quad (4.4)$$

де

$$S_k(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_{\text{ion}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{ion}}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{||j} - ikZ_j}$$

— геометричний структурний фактор іонної підсистеми напівобмеженого металу,

$$\delta \omega_k^l(\mathbf{q}) = -Z\nu_k(\mathbf{q}) (1 - \delta_{q,0}) + f_k^l(\mathbf{q}),$$

$\nu_k(\mathbf{q}) = 4\pi e^2/(q^2 + k^2)$  та  $f_k^l(\mathbf{q})$  — тривимірні фур'є-образи кулонівського потенціалу та нелокальної частини псевдопотенціалу (4.3) відповідно,

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{SL} \sum_{\mathbf{q}, k} \nu_k(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_{||i} - \mathbf{r}_{||j}) + ik(z_i - z_j)},$$

$$f_l(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|) = \frac{1}{SL} \sum_{\mathbf{q}, k} f_k^l(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_{||i} - \mathbf{R}_{||j}) + ik(z_i - Z_j)},$$



$$\tilde{\rho}_k^l(\mathbf{q}) = \sum_m \sum_{\mathbf{k}_{||1}, \alpha_1} \sum_{\mathbf{k}_{||2}, \alpha_2} \langle \mathbf{k}_{||1}, \alpha_1 | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_{||} + ikz} | l, m \rangle \langle l, m | \mathbf{k}_{||2}, \alpha_2 \rangle a_{\alpha_1}^\dagger(\mathbf{k}_{||1}) a_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||2}), \quad (4.5)$$

$$\langle \mathbf{k}_{||1}, \alpha_1 | \dots | l, m \rangle = \frac{1}{\sqrt{S}} \int d\mathbf{r}_{||} \int dz e^{-i\mathbf{k}_{||1}\mathbf{r}_{||}} \varphi_{\alpha_1}^*(z) \dots Y_{l,m}(\theta, \phi),$$

$$\langle l, m | \mathbf{k}_{||2}, \alpha_2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{S}} \int d\mathbf{r}_{||} \int dz Y_{l,m}^*(\theta, \phi) e^{i\mathbf{k}_{||2}\mathbf{r}_{||}} \varphi_{\alpha_2}(z).$$

Зауважимо, що у разі локального псевдопотенціалу гамільтоніан (4.4) набуває такого простішого вигляду:

$$H = H_{\text{jell}} + \delta H_{\text{ii}} + \frac{N_{\text{ion}}}{SL} \sum_{\mathbf{q}} \sum_k S_k(\mathbf{q}) \delta \omega_k(\mathbf{q}) \rho_k(\mathbf{q}), \quad (4.6)$$

де

$$\begin{aligned} \delta \omega_k(\mathbf{q}) &= -\mathcal{Z} \nu_k(\mathbf{q}) (1 - \delta_{\mathbf{q},0}) + f_k(\mathbf{q}), \\ \rho_k(\mathbf{q}) &\equiv \sum_l \tilde{\rho}_k^l(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha_1, \alpha_2} \langle \alpha_1 | e^{ikz} | \alpha_2 \rangle a_{\alpha_1}^\dagger(\mathbf{k}_{||}) a_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}), \\ \langle \alpha_1 | \dots | \alpha_2 \rangle &= \int dz \varphi_{\alpha_1}^*(z) \dots \varphi_{\alpha_2}(z). \end{aligned} \quad (4.7)$$

Таке подання гамільтоніана (див. (4.4) або (4.6)) є зручним для розрахунку великої статистичної суми, яка визначає усі термодинамічні характеристики системи.

Зауважимо, що оскільки електрон має дві можливі орієнтації спіна, то результат підсумовування за двовимірним вектором  $\mathbf{k}_{||}$  у формулі (4.5) (або (4.7)) треба подвоїти.

## 4.2. Велика статистична сума

Розглянемо велику статистичну суму напівобмеженого металу

$$\Xi = \text{Sp} e^{-\beta(H - \mu N)},$$

Узявши до уваги гамільтоніан (4.4), в адіабатичному наближенні отримуємо, що

$$\Xi = e^{-\beta \delta H_{\text{ii}}} \text{Sp} e^{-\beta(H'_{\text{jell}} - \delta V_{\text{ei}})},$$

де

$$H'_{\text{jell}} = H_{\text{jell}} - \mu N,$$

$$\delta V_{ei} = \frac{N_{ion}}{SL} \sum_{\mathbf{q}} \sum_k S_k(\mathbf{q}) \sum_l \delta \omega_k^l(\mathbf{q}) \tilde{\rho}_k^l(\mathbf{q}).$$

У представленні взаємодії велику статистичну суму можна подати так:

$$\Xi = e^{-\beta \delta H_{ii}} \Xi_{jell} \langle \mathcal{S}(\beta) \rangle_{jell},$$

де  $\Xi_{jell} = \text{Sp } e^{-\beta H'_{jell}} = e^{-\beta \Omega_{jell}}$  — велика статистична сума моделі напівобмеженого «желе»,  $\Omega_{jell}$  — термодинамічний потенціал цієї моделі, який розраховувався у розділі 2,

$$\langle \dots \rangle_{jell} = \frac{1}{\Xi_{jell}} \text{Sp} (e^{-\beta H'_{jell}} \dots), \quad (4.8)$$

$$\mathcal{S}(\beta) = T \exp \left[ -\frac{N_{ion}}{SL} \int_0^\beta d\beta' \sum_{\mathbf{q}} \sum_k S_k(\mathbf{q}) \sum_l \delta \omega_k^l(\mathbf{q}) \tilde{\rho}_k^l(\mathbf{q}, \beta') \right],$$

$$\tilde{\rho}_k^l(\mathbf{q}, \beta') = e^{\beta' H'_{jell}} \tilde{\rho}_k^l(\mathbf{q}) e^{-\beta' H'_{jell}}.$$

Перейшовши від температурного представлення до частотного згідно з правилом

$$\tilde{\rho}_k(\mathbf{q}, \nu) = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\beta' e^{i\nu\beta'} \tilde{\rho}_k(\mathbf{q}, \beta'),$$

$$\tilde{\rho}_k(\mathbf{q}, \beta') = \sum_{\nu} e^{-i\nu\beta'} \tilde{\rho}_k(\mathbf{q}, \nu),$$

де  $\nu = 2\pi n/\beta$  ( $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) — бозівські частоти, отримуємо, що

$$\mathcal{S}(\beta) = T \exp \left[ -\frac{\beta N_{ion}}{SL} \sum_{\mathbf{q}} \sum_k S_k(\mathbf{q}) \sum_l \delta \omega_k^l(\mathbf{q}) \tilde{\rho}_k^l(\mathbf{q}, \nu = 0) \right] \quad (4.9)$$

та

$$\langle \mathcal{S}(\beta) \rangle_{jell} = \exp \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{\beta N_{ion}}{SL} \right)^n \frac{i^n}{n!} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \sum_{k_1, \dots, k_n} S_{k_1}(\mathbf{q}_1) \dots S_{k_n}(\mathbf{q}_n) \times \right. \\ \left. \times \sum_{l_1, \dots, l_n} \delta \omega_{k_1}^{l_1}(\mathbf{q}_1) \dots \delta \omega_{k_n}^{l_n}(\mathbf{q}_n) \overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}^{l_1, \dots, l_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \right],$$

де

$$\overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}^{l_1, \dots, l_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = i^n \langle T \tilde{\rho}_{k_1}^{l_1}(\mathbf{q}_1, \nu = 0) \dots \tilde{\rho}_{k_n}^{l_n}(\mathbf{q}_n, \nu = 0) \rangle_{jell, c}$$

— незвідна кореляційна функція електронів  $n$ -го порядку.

Оскільки середнє від величин  $\tilde{\rho}_{k_n}^{l_n}(\mathbf{q}_n, \nu = 0)$  дорівнює середньому від ве-

личин  $\tilde{\rho}_{k_n}^{l_n}(\mathbf{q}_n)$  (див. доведення у праці [351]), то можна записати, що

$$\langle \mathcal{S}(\beta) \rangle_{\text{jell}} = \exp \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{\beta N_{\text{ion}}}{SL} \right)^n \frac{i^n}{n!} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \sum_{k_1, \dots, k_n} S_{k_1}(\mathbf{q}_1) \dots S_{k_n}(\mathbf{q}_n) \times \right. \\ \left. \times \sum_{l_1, \dots, l_n} \delta \omega_{k_1}^{l_1}(\mathbf{q}_1) \dots \delta \omega_{k_n}^{l_n}(\mathbf{q}_n) \overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}^{l_1, \dots, l_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \right], \quad (4.10)$$

де

$$\overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}^{l_1, \dots, l_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = i^n \langle \tilde{\rho}_{k_1}^{l_1}(\mathbf{q}_1) \dots \tilde{\rho}_{k_n}^{l_n}(\mathbf{q}_n) \rangle_{\text{jell}, \text{c}}.$$

Кореляційні функції  $\overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}^{l_1, \dots, l_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$  можна розраховувати згідно з означенням (4.8), використовуючи теорію збурень, але для того, щоб порівняти цей підхід з іншими, більш зручно подати функції  $\overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}^{l_1, \dots, l_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$  через багаточастинкові матриці густини. Згідно з Боголюбовим [363] між функціями  $\overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}^{l_1, \dots, l_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$  та  $s$ -частинковою матрицею густини

$$\frac{N(N-1) \dots (N-s+1)}{V^s} \mathfrak{F}_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s | \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_s)$$

існує такий зв'язок:

$$\mathfrak{F}_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s | \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_s) = \frac{V^s}{N(N-1) \dots (N-s+1)} \sum_{\substack{\kappa_1, \dots, \kappa_s \\ \kappa'_1, \dots, \kappa'_s}} \psi_{\kappa_1}^*(\mathbf{r}_1) \dots \psi_{\kappa_s}^*(\mathbf{r}_s) \times \\ \times \psi_{\kappa'_1}(\mathbf{r}'_1) \dots \psi_{\kappa'_s}(\mathbf{r}'_s) \langle a_{\kappa_1}^\dagger \dots a_{\kappa_s}^\dagger a_{\kappa'_s} \dots a_{\kappa'_1} \rangle_{\text{jell}}. \quad (4.11)$$

Використання ортогональності хвильових функцій

$$\int d\mathbf{r} \psi_{\kappa_1}^*(\mathbf{r}) \psi_{\kappa_2}(\mathbf{r}) = \delta_{\kappa_1, \kappa_2},$$

дозволяє подати вираз (4.11) у такій формі:

$$\langle a_{\kappa_1}^\dagger \dots a_{\kappa_s}^\dagger a_{\kappa'_s} \dots a_{\kappa'_1} \rangle_{\text{jell}} = \frac{N(N-1) \dots (N-s+1)}{V^s} \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_s \int d\mathbf{r}'_1 \dots \int d\mathbf{r}'_s \times \\ \times \psi_{\kappa_1}^*(\mathbf{r}_1) \dots \psi_{\kappa_s}^*(\mathbf{r}_s) \mathfrak{F}_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s | \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_s) \psi_{\kappa'_1}(\mathbf{r}'_1) \dots \psi_{\kappa'_s}(\mathbf{r}'_s).$$

Розглянемо кореляційну функцію першого порядку

$$\overline{\mathfrak{M}}_{k_1}^{l_1}(\mathbf{q}_1) = i \langle \tilde{\rho}_{k_1}^{l_1}(\mathbf{q}_1) \rangle_{\text{jell}} = \\ = i \sum_m \sum_{\mathbf{k}_{||1}, \alpha_1} \sum_{\mathbf{k}_{||2}, \alpha_2} \langle \mathbf{k}_{||1}, \alpha_1 | e^{i\mathbf{q}_1 \mathbf{r}_{||} + i k_1 z} | l_1, m \rangle \langle l_1, m | \mathbf{k}_{||2}, \alpha_2 \rangle \times \\ \times \langle a_{\alpha_1}^\dagger(\mathbf{k}_{||1}) a_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||2}) \rangle_{\text{jell}} =$$

$$= i \frac{N}{V} \sum_m \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}'_1 e^{i\mathbf{q}_1 \mathbf{r}_{||1} + i k_1 z_1} Y_{l_1, m}(\theta_1, \phi_1) \mathfrak{F}_1(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}'_1) Y_{l_1, m}^*(\theta'_1, \phi'_1)$$

та незвідну кореляційну функцію другого порядку

$$\begin{aligned} \overline{\mathfrak{M}}_{k_1, k_2}^{l_1, l_2}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) &= i^2 \langle \tilde{\rho}_{k_1}^{l_1}(\mathbf{q}_1) \tilde{\rho}_{k_2}^{l_2}(\mathbf{q}_2) \rangle_{\text{jell}, c} = \\ &= i^2 \langle \tilde{\rho}_{k_1}^{l_1}(\mathbf{q}_1) \tilde{\rho}_{k_2}^{l_2}(\mathbf{q}_2) \rangle_{\text{jell}} - i \langle \tilde{\rho}_{k_1}^{l_1}(\mathbf{q}_1) \rangle_{\text{jell}} i \langle \tilde{\rho}_{k_2}^{l_2}(\mathbf{q}_2) \rangle_{\text{jell}} = \\ &= i^2 \sum_{m_1, m_2} \sum_{\mathbf{k}_{||1}, \alpha_1} \sum_{\mathbf{k}_{||2}, \alpha_2} \sum_{\mathbf{k}_{||3}, \alpha_3} \sum_{\mathbf{k}_{||4}, \alpha_4} \langle \mathbf{k}_{||1}, \alpha_1 | e^{i\mathbf{q}_1 \mathbf{r}_{||1} + i k_1 z_1} | l_1, m_1 \rangle \langle l_1, m_1 | \mathbf{k}_{||2}, \alpha_2 \rangle \times \\ &\quad \times \langle \mathbf{k}_{||3}, \alpha_3 | e^{i\mathbf{q}_2 \mathbf{r}_{||2} + i k_2 z_2} | l_2, m_2 \rangle \langle l_2, m_2 | \mathbf{k}_{||4}, \alpha_4 \rangle \times \\ &\quad \times \left[ \langle a_{\alpha_1}^\dagger(\mathbf{k}_{||1}) a_{\alpha_3}^\dagger(\mathbf{k}_{||3}) a_{\alpha_4}(\mathbf{k}_{||4}) a_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||2}) \rangle_{\text{jell}} - \langle a_{\alpha_1}^\dagger(\mathbf{k}_{||1}) a_{\alpha_4}(\mathbf{k}_{||4}) \rangle_{\text{jell}} \delta_{\mathbf{k}_{||2}, \mathbf{k}_{||3}} \delta_{\alpha_2, \alpha_3} \right] - \\ &\quad - \overline{\mathfrak{M}}_{k_1}^{l_1}(\mathbf{q}_1) \overline{\mathfrak{M}}_{k_2}^{l_2}(\mathbf{q}_2) = \\ &= i^2 \frac{N(N-1)}{V^2} \sum_{m_1, m_2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}'_1 \int d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{r}'_2 e^{i\mathbf{q}_1 \mathbf{r}_{||1} + i k_1 z_1 + i\mathbf{q}_2 \mathbf{r}_{||2} + i k_2 z_2} \times \\ &\quad \times Y_{l_1, m_1}(\theta_1, \phi_1) Y_{l_2, m_2}(\theta_2, \phi_2) \mathfrak{F}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) Y_{l_2, m_2}^*(\theta'_1, \phi'_1) Y_{l_1, m_1}^*(\theta'_2, \phi'_2) - \\ &\quad - i^2 \frac{N}{V} \sum_{m_1, m_2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}'_1 e^{i\mathbf{q}_1 \mathbf{r}_{||1} + i k_1 z_1} Y_{l_1, m_1}(\theta_1, \phi_1) \times \\ &\quad \times \langle l_1, m_1 | e^{i\mathbf{q}_2 \mathbf{r}_{||2} + i k_2 z_2} | l_2, m_2 \rangle \mathfrak{F}_1(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}'_1) Y_{l_2, m_2}^*(\theta'_1, \phi'_1) - \overline{\mathfrak{M}}_{k_1}^{l_1}(\mathbf{q}_1) \overline{\mathfrak{M}}_{k_2}^{l_2}(\mathbf{q}_2). \end{aligned}$$

У подібний спосіб можна подати незвідну кореляційну функцію електронів  $n$ -го порядку через одно-, дво-, ...,  $n$ -частинкову матриці густини.

Отже, розрахунок великої статистичної суми зведено до розрахунку багаточастинкових матриць густини. Далі буде показано, що у випадку локального псевдопотенціалу необхідно знати лише діагональні елементи багаточастинкових матриць густини, тобто багаточастинкові функції розподілу електронів [140–142].

**Частковий випадок локального псевдопотенціалу.** У частковому випадку локального псевдопотенціалу  $w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|)$  функції  $f_l(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|)$  не залежать від орбітального квантового числа  $l$ ,  $f_l(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|) \equiv f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|)$  та

$$w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|) = -\frac{\mathcal{Z}e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|).$$

Тоді вираз (4.10) набуває такого простішого вигляду:

$$\langle \mathcal{S}(\beta) \rangle_{\text{jell}} = \exp \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{\beta N_{\text{ion}}}{SL} \right)^n \frac{i^n}{n!} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \sum_{k_1, \dots, k_n} S_{k_1}(\mathbf{q}_1) \dots S_{k_n}(\mathbf{q}_n) \times \right. \\ \left. \times \delta\omega_{k_1}(\mathbf{q}_1) \dots \delta\omega_{k_n}(\mathbf{q}_n) \overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \right], \quad (4.12)$$

Вираз (4.12) можна подати так:

$$\langle \mathcal{S}(\beta) \rangle_{\text{jell}} = \exp \left[ -\beta(\delta E^{(1)} + \delta E^{(2)} + \dots) \right],$$

де  $\delta E^{(i)}$  — енергія електронної підсистеми у полі іонів (без енергії електронної підсистеми у полі напівобмеженого однорідного додатного заряду)  $i$ -го порядку за «різницею потенціалом»  $\delta\omega$ .

Розглянемо цю енергію у першому порядку за  $\delta\omega$

$$\delta E^{(1)} = -i \frac{N_{\text{ion}}}{SL} \sum_{\mathbf{q}_1} \sum_{k_1} S_{k_1}(\mathbf{q}_1) \delta\omega_{k_1}(\mathbf{q}_1) \mathfrak{M}_{k_1}(\mathbf{q}_1), \quad (4.13)$$

де

$$\overline{\mathfrak{M}}_{k_1}(\mathbf{q}_1) = \sum_{l_1} \overline{\mathfrak{M}}_{k_1}^{l_1}(\mathbf{q}_1) = i \frac{N}{V} \int d\mathbf{r}_1 e^{i\mathbf{q}_1 \mathbf{r}_{||1} + i k_1 z_1} \mathfrak{F}_1(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_1). \quad (4.14)$$

$\mathfrak{F}_1(\mathbf{r}_1 | \mathbf{r}_1)$  — одночастинкова функція розподілу електронів  $F_1(\mathbf{r}_1)$  у моделі напівобмеженого «желе» [140–142]. Оскільки напівобмежене «желе» є однорідним у площині, яка є паралельною до площини поділу, то  $F_1(\mathbf{r}_1) \equiv F_1(z_1)$  і функцію (4.14) можна переписати так:

$$\overline{\mathfrak{M}}_{k_1}(\mathbf{q}_1) = i \frac{N}{V} \int d\mathbf{r}_1 e^{i\mathbf{q}_1 \mathbf{r}_{||1} + i k_1 z_1} F_1(\mathbf{r}_1) = \\ = i \frac{N}{V} S \delta_{\mathbf{q}_1, 0} \int dz_1 e^{i k_1 z_1} F_1(z_1). \quad (4.15)$$

Підставивши (4.15) у (4.13), отримуємо, що

$$\delta E^{(1)} = \frac{N}{V} \sum_{j=1}^{N_{\text{ion}}} \int dz_1 \delta\omega(\mathbf{q} = 0, z_1 - Z_j) F_1(z_1).$$

Оскільки

$$\delta\omega(\mathbf{q} = 0, z_1 - Z_j) = \int d\mathbf{r}_{||} \delta\omega \left( \sqrt{r_{||}^2 + (z_1 - Z_j)^2} \right) = \\ = S \langle \delta\omega \rangle_{\text{plane}}(z_1 - Z_j),$$

де

$$\langle \delta w \rangle_{\text{plane}}(Z_j - z) = \frac{1}{S} \int d\mathbf{r}_{\parallel} \delta w \left( \sqrt{r_{\parallel}^2 + (Z_j - z)^2} \right)$$

— усереднена функція  $\delta w$  у площині, яка паралельна до площини поділу, отримуємо, що

$$\delta E^{(1)} = S \sum_{j=1}^{N_{\text{ion}}} \int dz_1 \langle \delta w \rangle_{\text{plane}}(z_1 - Z_j) n(z_1), \quad (4.16)$$

де  $n(z_1) = \frac{N}{V} F_1(z_1)$  — функція розподілу густини взаємодіючих електронів. Вираз для енергії у першому порядку (4.16) співпадає з виразами, які використовувалися у працях [4, 95–98, 364–367].

Розглянемо цю енергію у другому порядку за  $\delta w$

$$\delta E^{(2)} = \beta \frac{N_{\text{ion}}^2}{(SL)^2} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \sum_{k_1, k_2} S_{k_1}(\mathbf{q}_1) \delta w_{k_1}(\mathbf{q}_1) S_{k_2}(\mathbf{q}_2) \delta w_{k_2}(\mathbf{q}_2) \overline{\mathfrak{M}}_{k_1, k_2}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2), \quad (4.17)$$

де

$$\begin{aligned} \overline{\mathfrak{M}}_{k_1, k_2}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) &= \sum_{l_1, l_2} \overline{\mathfrak{M}}_{k_1, k_2}^{l_1, l_2}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \\ &= i^2 \frac{N(N-1)}{V^2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 e^{i\mathbf{q}_1 \mathbf{r}_{\parallel 1} + i k_1 z_1 + i\mathbf{q}_2 \mathbf{r}_{\parallel 2} + i k_2 z_2} F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \\ &\quad - i^2 \frac{N}{V} S \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, 0} \int dz_1 e^{i(k_1 + k_2) z_1} F_1(z_1) - \\ &\quad - i^2 \frac{N^2}{V^2} S^2 \delta_{\mathbf{q}_1, 0} \delta_{\mathbf{q}_2, 0} \int dz_1 e^{i k_1 z_1} F_1(z_1) \int dz_2 e^{i k_2 z_2} F_1(z_2), \end{aligned} \quad (4.18)$$

де  $F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \mathfrak{F}_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  — бінарна функція розподілу електронів напівобмеженого «желе» [140–142]). Підставивши (4.18) у (4.17), отримуємо, що

$$\begin{aligned} \delta E^{(2)} &= -\beta \frac{N(N-1)}{2V^2} \sum_{j=1}^{N_{\text{ion}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \delta w(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_j|) \delta w(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_i|) F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \\ &\quad + \beta \frac{N}{2V} \sum_{j=1}^{N_{\text{ion}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} \int d\mathbf{r} \delta w(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) \delta w(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|) F_1(z) + \\ &\quad + \beta \frac{N^2}{2V^2} S^2 \sum_{j=1}^{N_{\text{ion}}} \int dz_1 \langle \delta w \rangle_{\text{plane}}(z_1 - Z_j) F_1(z_1) \times \\ &\quad \times \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} \int dz_2 \langle \delta w \rangle_{\text{plane}}(z_2 - Z_i) F_1(z_2). \end{aligned}$$

Як правило, усі розрахунки енергії виконуються у першому порядку за псевдопотенціалом [367]. На відміну від цього, запропонований підхід не містить принципових труднощій з урахуванням другого та вищих порядків.

### 4.3. Ефективний потенціал парної міжіонної взаємодії

Враховуючи (4.10), подамо термодинамічний потенціал напівобмеженого металу (у разі локального псевдопотенціалу) у такому вигляді:

$$\Omega = \delta E_{ii} + \Omega_{\text{jell}} - \frac{1}{\beta} \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{\beta N_{\text{ion}}}{V} \right)^n \frac{i^n}{n!} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \sum_{k_1, \dots, k_n} S_{k_1}(\mathbf{q}_1) \dots S_{k_n}(\mathbf{q}_n) \times \\ \times \delta \omega_{k_1}(\mathbf{q}_1) \dots \delta \omega_{k_n}(\mathbf{q}_n) \overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n), \quad (4.19)$$

де  $\delta E_{ii}$  — середнє значення оператора  $\delta H_{ii}$ . Термодинамічний потенціал (4.19) можна переписати так:

$$\Omega = \sum_{j=1}^{N_{\text{ion}}} \frac{\mathbf{P}_j^2}{2M} + \Omega_{\text{jell}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^{N_{\text{ion}}} \left( \frac{(\mathcal{Z}e)^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + V^{\text{ind}}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) \right) + \\ + \sum_{n>2}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{i_1, \dots, i_n=1}^{N_{\text{ion}}} V(\mathbf{R}_{i_1}, \dots, \mathbf{R}_{i_n}), \\ \sum_{i,j=1}^{N_{\text{ion}}} V^{\text{ind}}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) = \left( \frac{N_{\text{ion}}}{V} \right)^2 \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \sum_{k_1, k_2} S_{k_1}(\mathbf{q}_1) S_{k_2}(\mathbf{q}_2) V_{k_1, k_2}^{\text{ind}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2), \\ V_{k_1, k_2}^{\text{ind}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = -\beta \omega_{k_1}(\mathbf{q}_1) \overline{\mathfrak{M}}_{k_1, k_2}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \omega_{k_2}(\mathbf{q}_2)$$

— фур'є-образ непрямої парної міжіонної взаємодії, яка спричинена опосередкованою взаємодією двох іонів через електронну підсистему,

$$\sum_{i_1, \dots, i_n=1}^{N_{\text{ion}}} V_{ii}^{\text{ind}}(\mathbf{R}_{i_1}, \dots, \mathbf{R}_{i_n}) = \\ = \left( \frac{N_{\text{ion}}}{V} \right)^n \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \sum_{k_1, \dots, k_n} S_{k_1}(\mathbf{q}_1) \dots S_{k_n}(\mathbf{q}_n) V_{k_1, \dots, k_n}^{\text{ind}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n),$$

$$V_{k_1, \dots, k_n}^{\text{ind}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = -\beta^{n-1} i^n \omega_{k_1}(\mathbf{q}_1) \dots \omega_{k_n}(\mathbf{q}_n) \overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n), \quad n > 2$$

— фур'є-образ  $n$ -частинкового потенціалу непрямої міжіонної взаємодії.

Розглянемо ефективний потенціал парної міжіонної взаємодії

$$V_{ii}^{\text{eff}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \frac{(\mathcal{Z}e)^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} + V_{ii}^{\text{ind}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2),$$

який в  $(\mathbf{q}, z)$ -представленні є таким:

$$V_{\text{ii}}^{\text{eff}}(\mathbf{q}, Z_1, Z_2) = \mathcal{Z}^2 \nu(\mathbf{q}, Z_1 - Z_2) + \\ + \frac{\beta}{SL^2} \int_{-L/2}^{+L/2} dz \int_{-L/2}^{+L/2} dz' w(\mathbf{q}, Z_1 - z) \overline{\mathfrak{M}}(\mathbf{q}, z, z') w(\mathbf{q}, z' - Z_2),$$

де використано властивість трансляційної інваріантності системи у площині поділу,

$$\overline{\mathfrak{M}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, z, z') = \sum_{k, k'} e^{ikz + ik'z'} \overline{\mathfrak{M}}_{k, k'}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2), \\ \overline{\mathfrak{M}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, z, z') \equiv \overline{\mathfrak{M}}(\mathbf{q}_1, z, z') \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, 0},$$

$w(\mathbf{q}, z)$  — двовимірний фур'є-образ псевдопотенціалу. Для двочастинкової кореляційної функції електронів  $\overline{\mathfrak{M}}$  у розділі 1 наведено інтегральне рівняння (1.27).

Чисельно розраховано ефективний потенціал парної міжйонної взаємодії

$$V_{\text{ii}}^{\text{eff}}(R_{\parallel}, Z_1, Z_2) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} dq q J_0(qR_{\parallel}) V_{\text{ii}}^{\text{eff}}(q, Z_1, Z_2),$$

для калію ( $r_s = 4.86a_B$ ) у границі низьких температур, використовуючи модель безмежного потенціального бар'єру (Д1.7) та поправку на локальне поле у формі (2.60) у таких випадках:

- 1) без врахування поправки поправки на локальне поле ( $\bar{\nu} = 0$ ) в інтегральному рівнянні (1.27);
- 2) з врахуванням поправки поправки на локальне поле в інтегральному рівнянні (1.27) у формі (2.60) з такими значеннями  $\xi$ :
  - (a)  $\xi = 1$  (апроксимація Хаббарда);
  - (b)  $\xi = 2$  (апроксимація Гелдарта та Воско);
  - (c)  $\xi = 1 + 2/(\pi \mathcal{K}_F a_B)$  (апроксимація Анімалу);
  - (d)  $\xi = 1 + 4/(\pi \mathcal{K}_F a_B)$  (апроксимація Шема).

Як модель локального псевдопотенціалу використано псевдопотенціал



$$w(r) = -\frac{\mathcal{Z}e^2}{r} + \frac{\mathcal{Z}e^2}{r} \left(1 + \frac{r a}{r_c}\right) e^{-\frac{r}{r_c}}, \quad (4.20)$$

з такими параметрами для калію (див. праці [358, 359]):

$$\mathcal{Z} = 1, \quad a = 2.671, \quad r_c = 0.689a_B.$$

Двовимірний фур'є-образ псевдопотенціалу Краско–Гурського є таким:

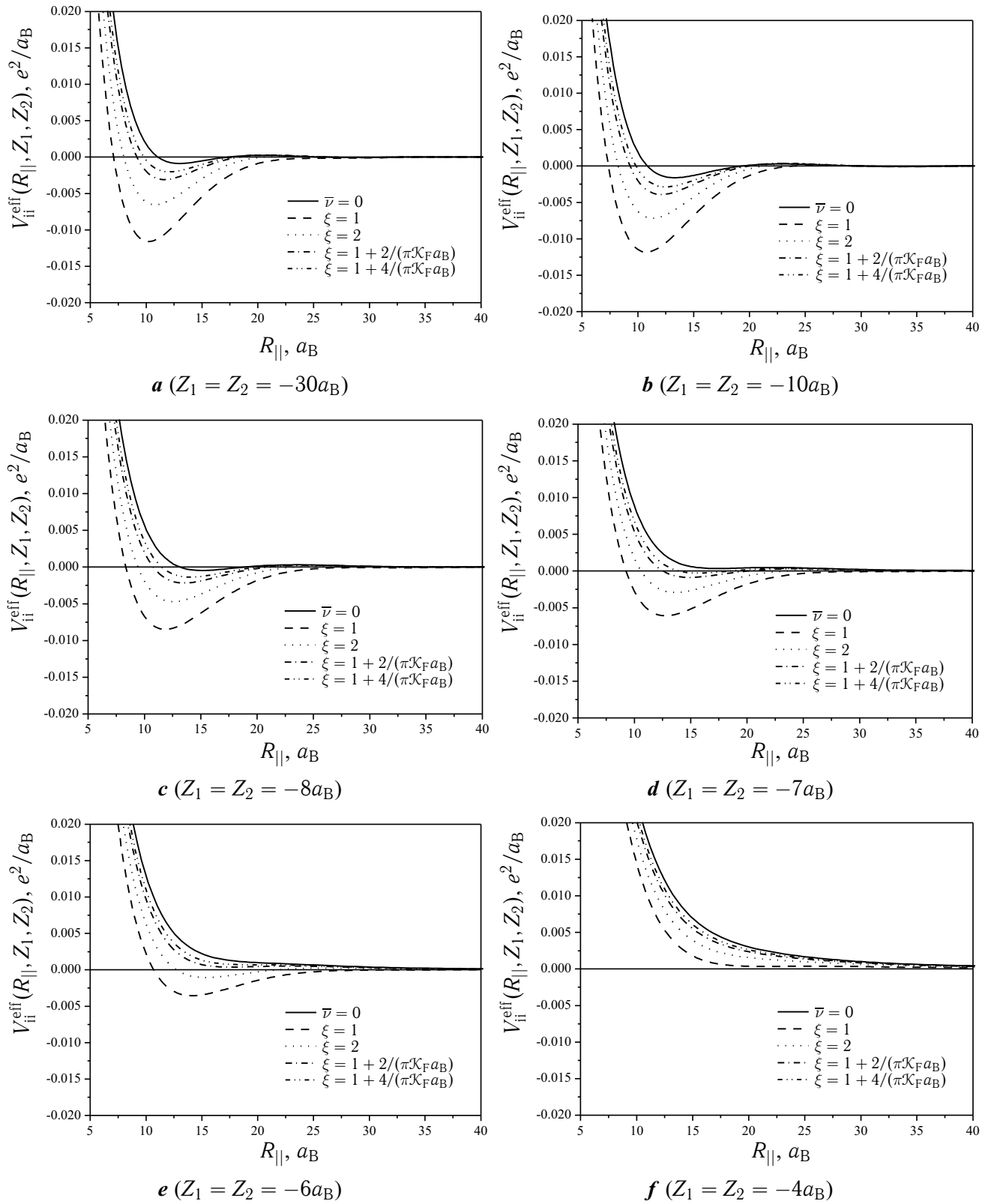
$$w(\mathbf{q}, z) = -\frac{2\pi\mathcal{Z}e^2}{q} e^{-q|z|} + 2\pi\mathcal{Z}e^2 \left[ \frac{a|z|}{1 + (qr_c)^2} + r_c \frac{1 + a + (qr_c)^2}{(1 + (qr_c)^2)^{3/2}} \right] e^{-\sqrt{1+(qr_c)^2} \frac{|z|}{r_c}}.$$

На рис. 4.1 подано залежність ефективного потенціалу парної міжіонної взаємодії від віддалі між іонами в площині поділу, нормальні до площини поділу координати іонів фіксовані та співпадають. У глибині металу (рис. 4.1a) спостерігається потенціальна яма, глибина та положення якої залежить від обраної апроксимації для поправки на локальне поле; на великих віддальх спостерігаються фріделівські осциляції [316–320]. З наближенням двох іонів до площини поділу потенціальна яма спершу поглиблюється (рис. 4.1b), потім — зменшується та зсувається праворуч (рис. 4.1c–d), а з подальшим наближенням потенціальна яма зникає (рис. 4.1e–f). Така немонотонна поведінка глибини потенціальної ями пов'язана з немотонністю унарної функції розподілу електронів (рис. 2.2), біля площини поділу є області з підвищеною та пониженою концентрацією електронів. Внаслідок цього індукована притягальна міжіонна взаємодія посилюється та послаблюється відповідно. При віддаленні електронів від площини поділу в сторону вакууму ефективний потенціал міжіонної взаємодії прямує до кулонівського потенціалу:

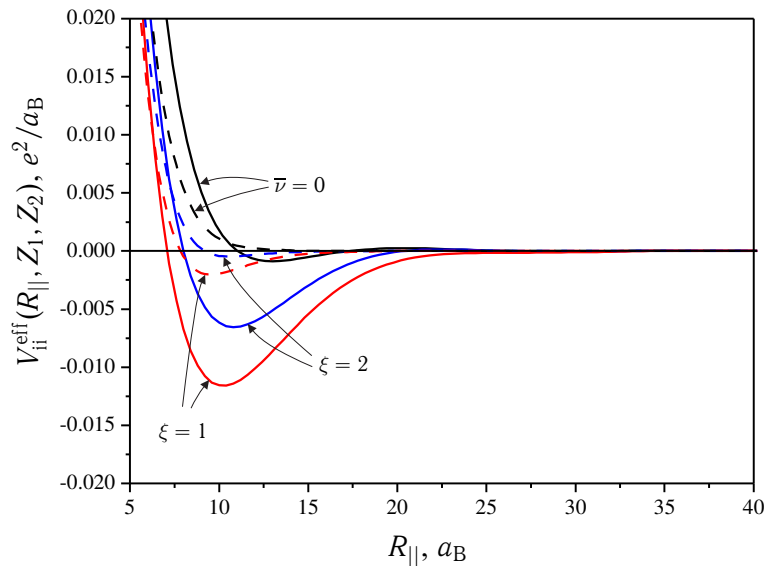
$$V_{ii}^{\text{eff}}(R_{||}, Z_1, Z_2) \approx \frac{(\mathcal{Z}e)^2}{\sqrt{R_{||}^2 + (Z_1 - Z_2)^2}}, \quad Z_1, Z_2 \rightarrow \infty.$$

З рис. 4.1 видно, що, як і для необмеженого металу [314, 315], ефективний потенціал міжіонної взаємодії є чутливим до вибору апроксимації для поправки на локальне поле. Поправка Хаббарда, як і в теорії необмеженого металу, спричинює найглибшу потенціальну яму, а наймілкішу — поправка Шема, решта розглянутих поправок забезпечують проміжні значення глибини потенціальних

ям. Врахування поправки на локальне поле призводить до значного поглиблення потенціальної ями, яка є у випадку наближення хаотичних фаз [314, 315].



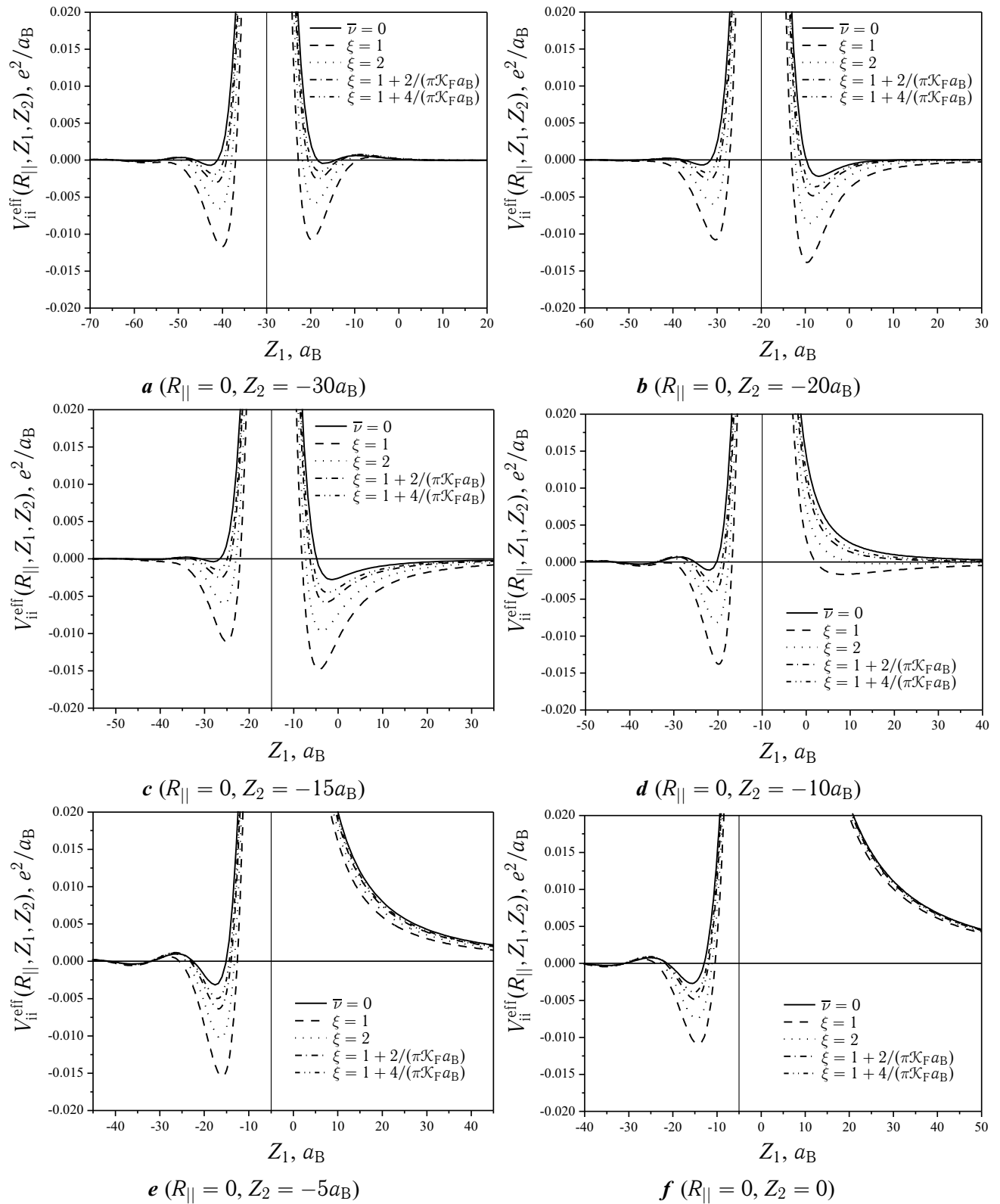
**Рис. 4.1.** Ефективний потенціал міжйонної взаємодії як функція міжйонної віддалі в площині поділу.



**Рис. 4.2.** Ефективний потенціал міжйонної взаємодії як функція міжйонної віддалі в площині поділу для  $Z_1 = Z_2 = -30a_B$ . Суцільні лінії — з врахуванням кулонівської взаємодії в хімічному потенціалі, штрихові лінії — без врахуванням кулонівської взаємодії в хімічному потенціалі.

Врахування кулонівської взаємодії в хімічному потенціалі також призводить до поглиблення та зсуву праворуч потенціальної ями ефективного потенціалу міжйонної взаємодії порівняно з розрахунками без її врахування. Зокрема, у наближенні хаотичних фаз без врахування кулонівської взаємодії в хімічному потенціалі в глибині металу потенціальна яма відсутня, тоді як її врахування призводить до виникнення ями (рис. 4.2).

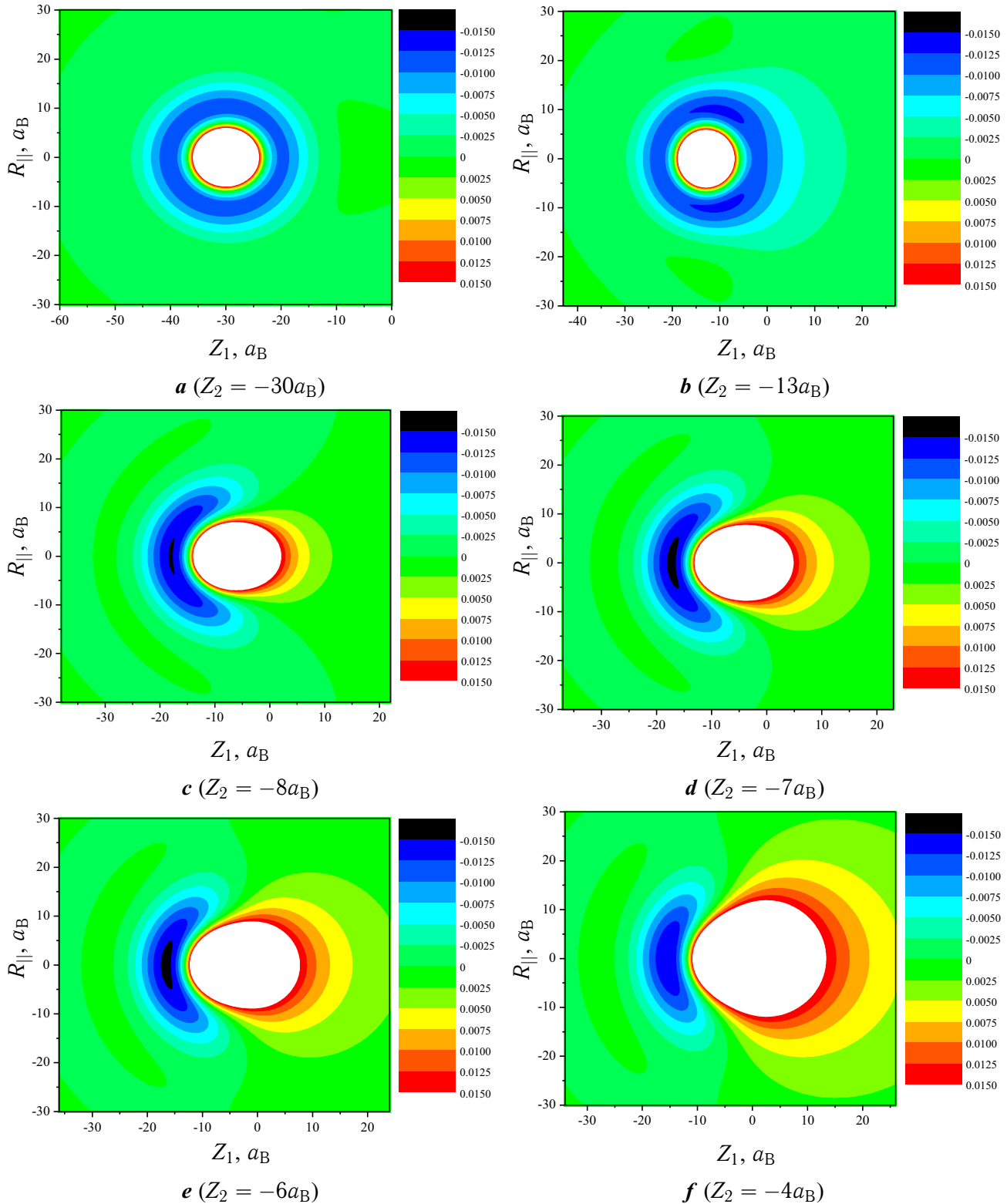
На рис. 4.3 показано залежність ефективного потенціалу міжйонної взаємодії від нормальної до площини поділу координати одного з іонів, інша — фіксована, віддаль між іонами в площині поділу дорівнює нулю. У глибині металу (рис. 4.3a) потенціальні ями ліворуч та праворуч є симетричними, на таких віддальх відсутній вплив площини поділу. З наближенням іона до площини поділу потенціальна яма праворуч спершу поглиблюється (рис. 4.3b, c), а потім — зменшується та зсувається праворуч (рис. 4.3d). При подальшому наближенні до площини поділу потенціальна яма праворуч зникає для усіх значень параметра  $\xi$  (рис. 4.3e–f). Лівіше від зафіксованого іона є більше електронів, екранування є сильніше, тому спостерігаються потенціальні ями та фріделівські осциляції.



**Рис. 4.3.** Ефективний потенціал міжйонної взаємодії як функція нормальної координати одного з іонів.

На рис. 4.4 подано результати чисельних розрахунків ефективного потенціалу міжйонної взаємодії як функції нормальної координати до площини поділу одного з іонів ( $Z_1$ ) та віддалі між іонами в площині поділу ( $R_{||}$ ), тоді як інший іон зафіксований. Чисельні розрахунки виконані для  $\xi = 1$  (апроксимація

Хаббарда). На рис. 4.4а зображено ефективний потенціал міжйонної взаємодії коли один з іонів знаходиться глибоко в металі, тобто за відсутності впливу площини поділу. З цього рисунка видно, ефективний потенціал міжйонної взаємодії є аксіально симетричним. Це саме було видно і з рис. 4.1а та 4.3а.



**Рис. 4.4.** Ефективний потенціал міжйонної взаємодії як функція міжйонної віддалі в площині поділу та нормальної координати одного з іонів.

Порушення аксіальної симетрії з наближенням іона до площини поділу добре видно з рис. 4.4b–f. З наближенням іона до площини поділу виникають дві глибші симетричні відносно прямої  $R_{||} = 0$  потенціальні ями (див. рис. 4.4b), тобто притягальна взаємодія між іонами в паралельній до площини поділу шарі є сильнішою, ніж між іонами з різних шарів. З наближенням іона до площини поділу ці дві ями зникають, натомість є глибока потенціальна яма ліворуч від фіксованого іона (рис. 4.4c). З подальшим наближенням іона до площини поділу ця яма поглиблюється (рис. 4.4d, e), а потім зменшується (рис. 4.4f). Така анізотропна поведінка ефективного потенціалу міжіонної взаємодії спричинює реконструкцію приповерхневих шарів металевої ґратки.

#### 4.4. Ефективний потенціал електрон–іонної взаємодії

Взаємодія між електроном та іоном, які знаходяться в металі, внаслідок екранування електронною підсистемою відрізняється від їхньої прямої взаємодії, яка у попередньому підрозділі описувалася псевдопотенціалом Краско–Гурського (4.20), тобто у матричному вигляді

$$\mathbf{w}^{\text{eff}} = \varepsilon^{-1} \mathbf{w},$$

де  $\mathbf{w} = \|\mathbf{w}(\mathbf{q}, \nu) \delta_{k_1+k_2,0}\|$  та  $\mathbf{w}^{\text{eff}} = \|\mathbf{w}_{k_1,k_2}^{\text{eff}}(\mathbf{q}, \nu)\|$  — матриці потенціалу електрон–іонної взаємодії та ефективного потенціалу електрон–іонної взаємодії відповідно. Використовуючи вираз (1.30) для оберненої матриці діелектричної проникності  $\varepsilon^{-1}$ , для ефективного потенціалу електрон–іонної взаємодії отримуємо такий вираз:

$$\mathbf{w}_{k_1,k_2}^{\text{eff}}(\mathbf{q}, \nu) = \mathbf{w}_{k_1}(\mathbf{q}) \delta_{k_1+k_2,0} + \nu_{k_1}(\mathbf{q}) \overline{\mathbf{m}}_{-k_1,-k_2}(\mathbf{q}, \nu) \mathbf{w}_{-k_2}(\mathbf{q})$$

або в  $(\mathbf{q}, z)$ -представленні

$$\begin{aligned} \mathbf{w}^{\text{eff}}(\mathbf{q}, z_1, Z_2) = & \mathbf{w}(\mathbf{q}, Z_1 - z_2) + \\ & + \frac{\beta}{SL^2} \int_{-L/2}^{+L/2} dz \int_{-L/2}^{+L/2} dz' \nu(\mathbf{q}, z_1 - z) \overline{\mathbf{m}}(\mathbf{q}, \nu, z, z') \mathbf{w}(\mathbf{q}, z' - Z_2), \end{aligned} \quad (4.21)$$

де двочастинкова кореляційна функція електронів  $\overline{\mathcal{M}}$  є розв'язком інтегрального рівняння (1.27).

Чисельно розраховано ефективний потенціал електрон–іонної взаємодії

$$w^{\text{eff}}(r_{\parallel}, z_1, Z_2) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} dq q J_0(qr_{\parallel}) w^{\text{eff}}(q, z_1, Z_2),$$

для калію ( $r_s = 4.86a_B$ ) у границі низьких температур, використовуючи локальний псевдопотенціал Краско–Гурського (4.20), модель безмежного потенціального бар'єру (Д1.7) та поправку на локальне поле у формі (2.60) у таких випадках:

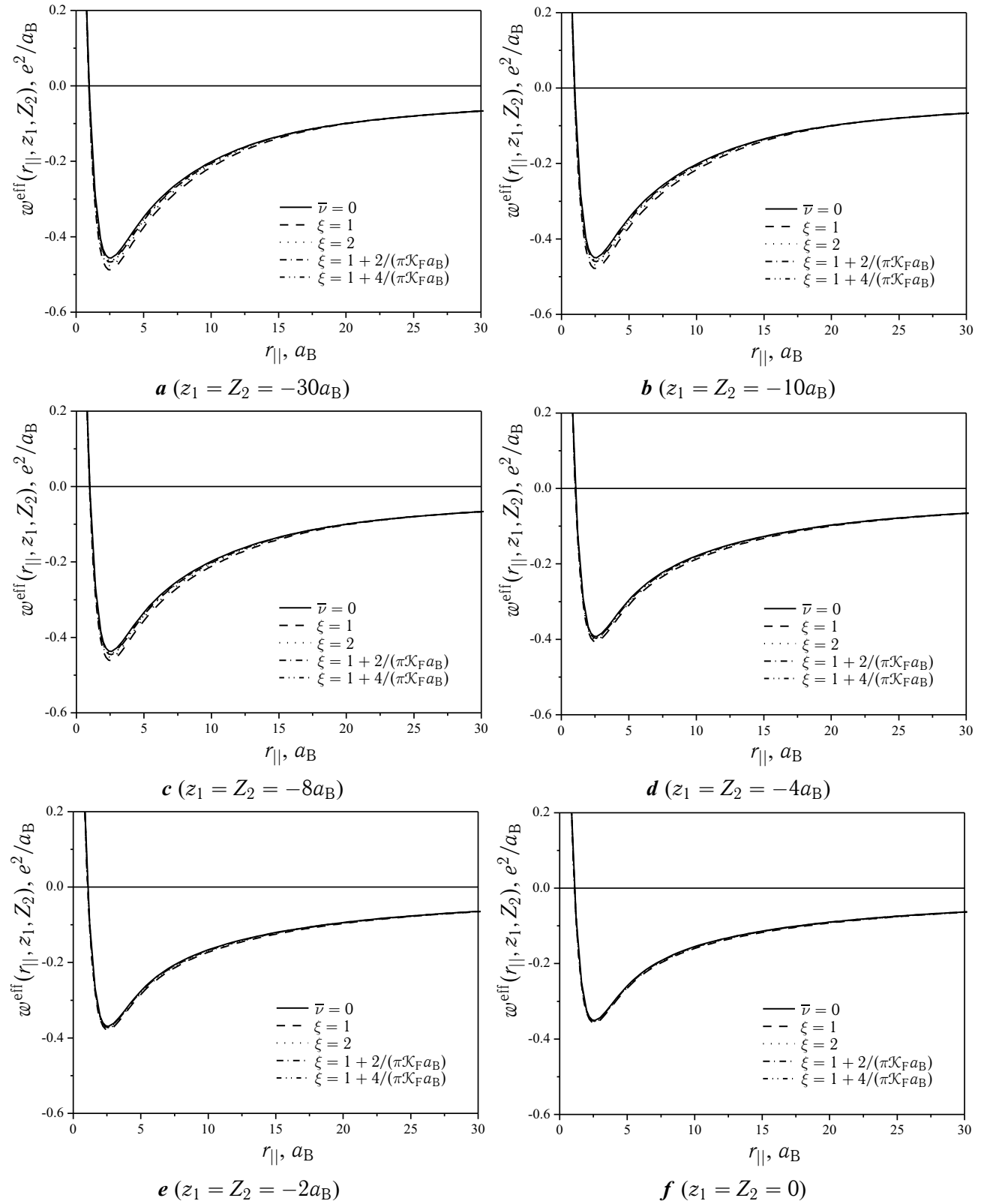
- 1) без врахування поправки поправки на локальне поле ( $\bar{\nu} = 0$ ) в інтегральному рівнянні (1.27);
- 2) з врахуванням поправки поправки на локальне поле в інтегральному рівнянні (1.27) у формі (2.60) з такими значеннями  $\xi$ :
  - (a)  $\xi = 1$  (апроксимація Хаббарда);
  - (b)  $\xi = 2$  (апроксимація Гелдарта та Воско);
  - (c)  $\xi = 1 + 2/(\pi\mathcal{K}_F a_B)$  (апроксимація Анімалу);
  - (d)  $\xi = 1 + 4/(\pi\mathcal{K}_F a_B)$  (апроксимація Шема).

На рис. 4.5 подано залежність ефективного потенціалу парної електрон–іонної взаємодії від віддалі між електроном та іоном у площині поділу, нормальні до площини поділу координати електрона та іона фіксовані і співпадають. У глибині металу (рис. 4.5a) спостерігається потенціальна яма, глибина якої залежить від обраної апроксимації для поправки на локальне поле. З наближенням електрона та іона до площини поділу потенціальна яма зменшується (рис. 4.5a–f), з подальшим їх віддаленням від площини поділу у вакуум ефективний потенціал електрон–іонної взаємодії прямує до потенціалу електрон–іонної взаємодії:

$$w^{\text{eff}}(r_{\parallel}, z_1, Z_2) \approx w(r_{\parallel}, z_1 - Z_2), \quad z_1, Z_2 \rightarrow \infty$$

Поправка Хаббарда, як і в теорії необмеженого металу, спричинює най-

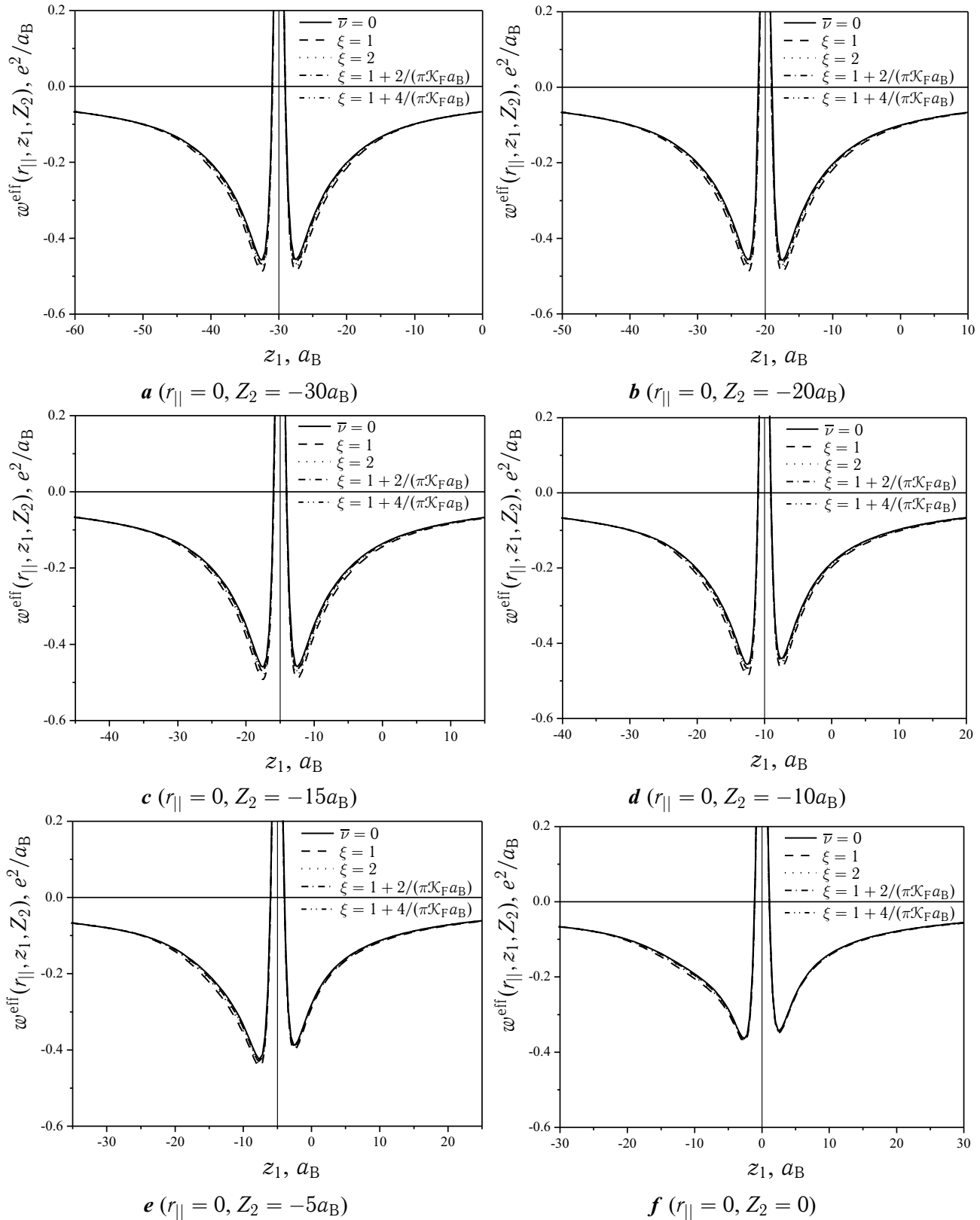
глибшу потенціальну яму, а наймілкішу — поправка Шема, решта розглянутих поправок забезпечують проміжні значення глибини потенціальних ям.



**Рис. 4.5.** Ефективний потенціал електрон–іонної взаємодії як функція віддалі від електрона до іона  $r_{\parallel}$  в площині поділу.

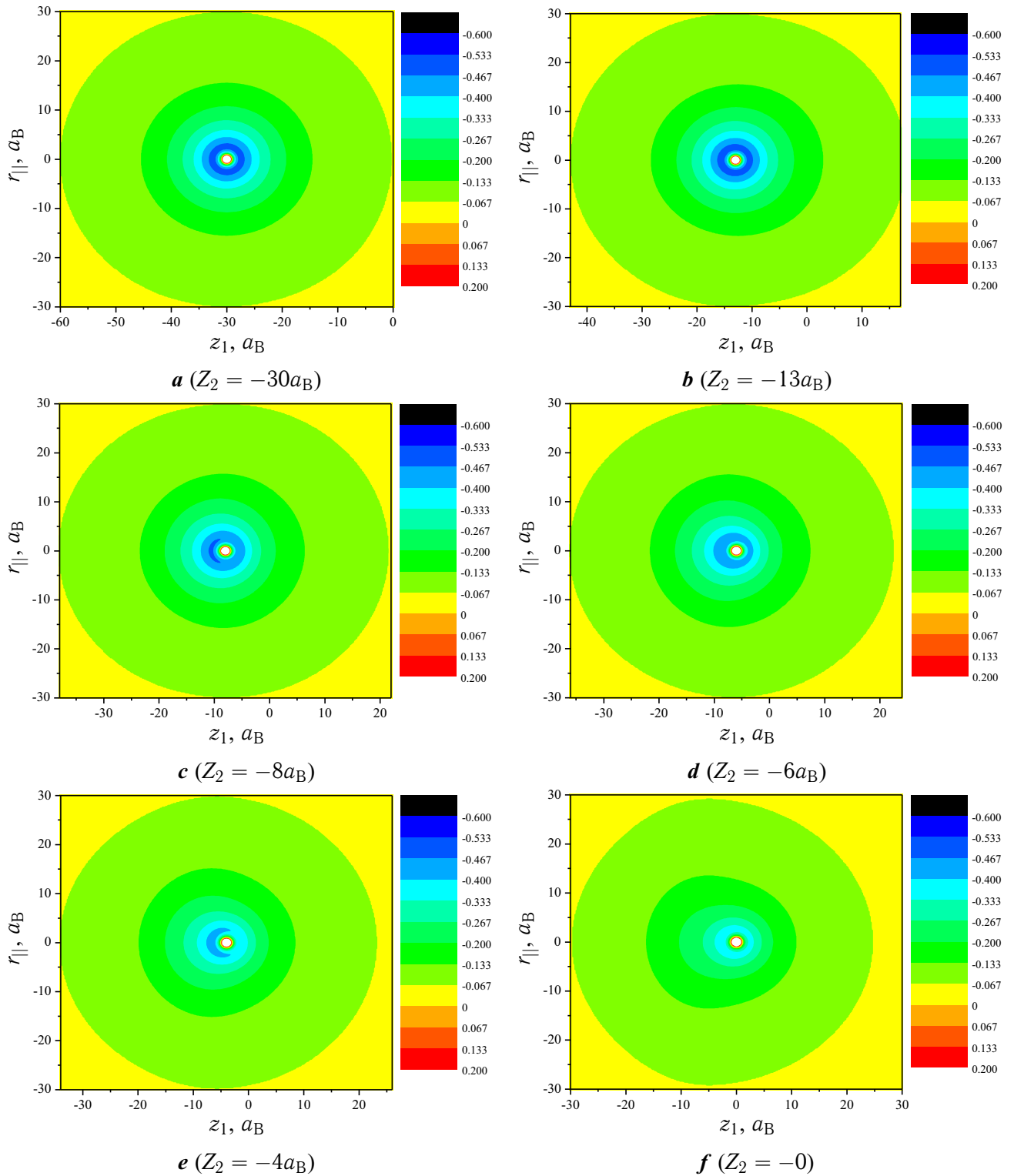
На рис. 4.6 подано залежність ефективного потенціалу міжіонної взаємодії від нормальної до площини поділу координати електрона, координата іона за-





**Рис. 4.6.** Ефективний потенціал електрон-іонної взаємодії як функція нормальної координати іона.

фіксована, віддаль між електрон та іоном в площині поділу дорівнює нулю. У глибині металу (рис. 4.6a) потенціальні ями ліворуч та праворуч є симетричними, на таких віддальх відсутній вплив площини поділу. З наближенням іона до площини поділу потенціальна яма праворуч зменшується (рис. 4.6b–f).



**Рис. 4.7.** Ефективний потенціал електрон-іонної взаємодії як функція міжіонної віддалі в площині поділу та нормальної координати іона.

З рис. 4.5, 4.6 видно, що ефективний потенціал електрон-іонної взаємодії є менш чутливим до вибору апроксимації для поправки на локальне поле, ніж ефективні потенціали міжелектронної та міжіонної взаємодій. Це є наслідком того, що індукована взаємодія між електроном та іоном є незначною у порівнянні з прямою електрон-іонною взаємодією.

На рис. 4.7 подано залежність ефективного потенціалу електрон-іонної взаємодії від нормальної до площини поділу координати електрона та віддалі між електроном та іоном в площині поділу, тоді як положення іона зафіксовано. Чисельні розрахунки виконані для  $\xi = 1$  (апроксимація Хаббарда). На рис. 4.7а зображено ефективний потенціал електрон-іонної взаємодії коли іон знаходиться глибоко в металі, тобто за відсутності впливу площини поділу. З цього рисунка видно, що ефективний потенціал міжіонної взаємодії є аксіально симетричним. Це саме було видно і з рис. 4.5а та рис. 4.6а. Порушення аксіальної симетрії з наближенням іона до площини поділу добре видно з рис. 4.7. З наближенням іона до площини поділу виникають яма праворуч зменшується, індукована взаємодія між електроном та іоном зменшується внаслідок зменшення концентрації електронів біля площини поділу.

#### 4.5. Функції розподілу електронів напівобмеженого металу

Розглянемо  $s$ -частинкову функцію розподілу електронів  $F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s)$  згідно з означенням Боголюбова [363, 368–370]

$$\frac{F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s)}{V^s} = \frac{\text{Sp}_{1,\dots,s} e^{-\beta(H-\mu N)}}{\text{Sp} e^{-\beta(H-\mu N)}}, \quad (4.22)$$

де операція  $\text{Sp}_{1,\dots,s}$  для довільного оператора  $A$  означена таким виразом:

$$\text{Sp}_{1,\dots,s} A = \int d\mathbf{r}_{s+1} \dots \int d\mathbf{r}_N \sum_f \phi_f^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) A(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \phi_f(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (4.23)$$

де  $\{\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\}$  — функції довільного повного набору.

Перейдемо в (4.22) до представлення взаємодії, що побудоване на основі гамільтоніана моделі напівобмеженого «желе»  $H_{\text{jell}}$ , яка відіграє роль базисної системи, та здійснимо такий ланцюжок перетворень:

$$\begin{aligned} \frac{F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s)}{V^s} &= \frac{\text{Sp}_{1,\dots,s} (e^{-\beta H'_{\text{jell}}} \mathcal{S}(\beta))}{\text{Sp} (e^{-\beta H'_{\text{jell}}} \mathcal{S}(\beta))} = \\ &= \frac{\text{Sp}_{1,\dots,s} e^{-\beta H'_{\text{jell}}}}{\text{Sp} e^{-\beta H'_{\text{jell}}}} \frac{\text{Sp} e^{-\beta H'_{\text{jell}}}}{\text{Sp} (e^{-\beta H'_{\text{jell}}} \mathcal{S}(\beta))} \frac{\text{Sp}_{1,\dots,s} (e^{-\beta H'_{\text{jell}}} \mathcal{S}(\beta))}{\text{Sp}_{1,\dots,s} e^{-\beta H'_{\text{jell}}}} = \end{aligned}$$

$$= \frac{F_s^{\text{jell}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s)}{V^s} \frac{\langle \mathcal{S}(\beta) \rangle_{\text{jell}}^{(s)}}{\langle \mathcal{S}(\beta) \rangle_{\text{jell}}}, \quad (4.24)$$

де використано таке означення  $s$ -частинкової функції розподілу електронів:

$$\frac{F_s^{\text{jell}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s)}{V^s} = \frac{\text{Sp}_{1,\dots,s} e^{-\beta H'_{\text{jell}}}}{\text{Sp} e^{-\beta H'_{\text{jell}}}}, \quad (4.25)$$

середнє  $\langle \mathcal{S}(\beta) \rangle_{\text{jell}}$  подано у вигляді (4.10), усереднення  $\langle \dots \rangle_{\text{jell}}^{(s)}$  означає таке:

$$\langle \dots \rangle_{\text{jell}}^{(s)} = \frac{\text{Sp}_{1,\dots,s} (e^{-\beta H'_{\text{jell}}} \dots)}{\text{Sp}_{1,\dots,s} e^{-\beta H'_{\text{jell}}}}.$$

Використавши вираз (4.9) для  $\mathcal{S}(\beta)$  та стандартну техніку розкладу за незвідними середніми (кумулянтами) [140–142, 147]), знаходимо

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{S}(\beta) \rangle_{\text{jell}}^{(s)} = \exp \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{\beta N_{\text{ion}}}{SL} \right)^n \frac{i^n}{n!} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \sum_{k_1, \dots, k_n} S_{k_1}(\mathbf{q}_1) \dots S_{k_n}(\mathbf{q}_n) \times \right. \\ \left. \times \sum_{l_1, \dots, l_n} \delta \omega_{k_1}^{l_1}(\mathbf{q}_1) \dots \delta \omega_{k_n}^{l_n}(\mathbf{q}_n) \overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}^{(s) l_1, \dots, l_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \right], \quad (4.26) \end{aligned}$$

де

$$\overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}^{(s) l_1, \dots, l_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = i^n \langle T \tilde{\rho}_{k_1}^{l_1}(\mathbf{q}_1, \nu = 0) \dots \tilde{\rho}_{k_n}^{l_n}(\mathbf{q}_n, \nu = 0) \rangle_{\text{jell}, c}^{(s)}$$

— незвідні середні (кумулянти)  $n$ -го порядку. Підставивши формули (4.10) та (4.26) у вираз (4.24), отримуємо  $s$ -частинкову функцію розподілу електронів у такому вигляді:

$$\begin{aligned} F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) = F_s^{\text{jell}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) \exp \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{\beta N_{\text{ion}}}{SL} \right)^n \frac{i^n}{n!} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \sum_{k_1, \dots, k_n} S_{k_1}(\mathbf{q}_1) \dots \times \right. \\ \left. \times S_{k_n}(\mathbf{q}_n) \sum_{l_1, \dots, l_n} \delta \omega_{k_1}^{l_1}(\mathbf{q}_1) \dots \delta \omega_{k_n}^{l_n}(\mathbf{q}_n) \Delta \overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}^{(s) l_1, \dots, l_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \right], \quad (4.27) \end{aligned}$$

де

$$\Delta \overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}^{(s) l_1, \dots, l_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = \overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}^{(s) l_1, \dots, l_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) - \overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}^{l_1, \dots, l_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n).$$

У разі локального модельного псевдопотенціалу вираз (4.27) набуває такого простішого вигляду:

$$F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) = F_s^{\text{jell}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) \exp \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{\beta N_{\text{ion}}}{SL} \right)^n \frac{i^n}{n!} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \sum_{k_1, \dots, k_n} S_{k_1}(\mathbf{q}_1) \dots \times \right.$$

$$\times S_{k_n}(\mathbf{q}_n) \delta\omega_{k_1}(\mathbf{q}_1) \dots \delta\omega_{k_n}(\mathbf{q}_n) \Delta\overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}^{(s)}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \Big], \quad (4.28)$$

де

$$\Delta\overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}^{(s)}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = \overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}^{(s)}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) - \overline{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n).$$

Формула (4.27) (або (4.28)) є точною та визначає  $s$ -частинкову функцію розподілу електронів у вигляді розвинення за степенями «різницевого потенціалу». Припускаючи, що він не є великим, обмежимося першим порядком та розглянемо унарну ( $s = 1$ ) функцію розподілу електронів. Тобто розподіл електронної густини запишемо так (врахувавши, що  $n(\mathbf{r}_1) = \frac{N}{SL} F_1(\mathbf{r}_1)$  та для плоскої поверхні  $n_{\text{jell}}(\mathbf{r}) \equiv n_{\text{jell}}(z) = \frac{N}{SL} F_1^{\text{jell}}(z)$ ):

$$n(\mathbf{r}_1) = n_{\text{jell}}(z_1) \exp \left[ i \frac{\beta N_{\text{ion}}}{SL} \sum_{\mathbf{q}_1} \sum_{k_1} S_{k_1}(\mathbf{q}_1) \sum_{l_1} \delta\omega_{k_1}^{l_1}(\mathbf{q}_1) \Delta\overline{\mathfrak{M}}_{k_1}^{(1)l_1}(\mathbf{q}_1) \right],$$

або у разі локального модельного псевдопотенціалу:

$$n(\mathbf{r}_1) = n_{\text{jell}}(z_1) \exp \left[ i \frac{\beta N_{\text{ion}}}{SL} \sum_{\mathbf{q}_1} \sum_{k_1} S_{k_1}(\mathbf{q}_1) \delta\omega_{k_1}(\mathbf{q}_1) \Delta\overline{\mathfrak{M}}_{k_1}^{(1)}(\mathbf{q}_1) \right]. \quad (4.29)$$

Для подальшого розгляду необхідно розрахувати середнє  $\Delta\overline{\mathfrak{M}}_{k_1}^{(1)l_1}(\mathbf{q}_1)$ .

**Розрахунок середнього типу  $\langle A \rangle_{\text{jell}}^{(1)}$ .** Розглянемо середнє  $\langle \dots \rangle_{\text{jell}}^{(1)}$  для довільного оператора  $A$

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_{\text{jell}}^{(1)} &= \frac{\text{Sp}_1 (e^{-\beta H'_{\text{jell}}} A)}{\text{Sp}_1 e^{-\beta H'_{\text{jell}}}} = \frac{\text{Sp} e^{-\beta H'_{\text{jell}}} \text{Sp}_1 (e^{-\beta H'_{\text{jell}}} A)}{\text{Sp}_1 e^{-\beta H'_{\text{jell}}} \text{Sp} e^{-\beta H'_{\text{jell}}}} = \\ &= \frac{SL}{F_1^{\text{jell}}(\mathbf{r}_1) N} \sum_{\kappa_1, \kappa_2} \psi_{\kappa_2}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{\kappa_1}(\mathbf{r}_1) \langle A a_{\kappa_2}^\dagger a_{\kappa_1} \rangle_{\text{jell}}, \end{aligned}$$

де використано означення  $s$ -частинкової функції розподілу електронів (4.25), операцію взяття «шпура без одного» (4.23) для  $s = 1$  та таке подання дельта-функції Дірака у представленні вторинного квантування:

$$\sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_i) = \sum_{\kappa_1, \kappa_2} \Psi_{\kappa_2}^*(\mathbf{r}_1) \Psi_{\kappa_1}(\mathbf{r}_1) a_{\kappa_2}^\dagger a_{\kappa_1}, \quad \kappa = (\mathbf{k}_{||}, \alpha), \quad (4.30)$$

де

$$\Psi_{\kappa}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} e^{i\mathbf{k}_{||}\mathbf{r}_{||}} \varphi_{\alpha}(z), \quad \mathbf{r} = (\mathbf{r}_{||}, z). \quad (4.31)$$

Врахувавши вираз для хвильової функції (4.31), отримуємо

$$F_1^{\text{jell}}(\mathbf{r}_1) \langle A \rangle_{\text{jell}}^{(1)} = \frac{L}{N} \sum_{\mathbf{k}_{||1}, \mathbf{k}_{||2}} \sum_{\alpha_1, \alpha_2} e^{i(\mathbf{k}_{||1} - \mathbf{k}_{||2}) \mathbf{r}_{||1}} \varphi_{\alpha_2}^*(z_1) \varphi_{\alpha_1}(z_1) \langle A a_{\alpha_2}^\dagger(\mathbf{k}_{||2}) a_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||1}) \rangle_{\text{jell}}.$$

Домноживши цей вираз на  $e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_{||1} + ikz_1}$  та проінтегрувавши за змінними  $\mathbf{r}_{||1}$  та  $z_1$ , отримуємо, що

$$\int d\mathbf{r}_{||1} \int dz_1 e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_{||1} + ikz_1} F_1^{\text{jell}}(\mathbf{r}_1) \langle A \rangle_{\text{jell}}^{(1)} = \frac{SL}{N} \langle A \rho_k(\mathbf{q}) \rangle_{\text{jell}}.$$

Домноживши цей вираз на  $e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_{||1} - ikz}$  та підсумувавши за  $\mathbf{q}$  та  $k$ , отримуємо

$$\langle A \rangle_{\text{jell}}^{(1)} = \frac{1}{N F_1^{\text{jell}}(\mathbf{r}_1)} \sum_{\mathbf{q}} \sum_k e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_{||1} - ikz} \langle A \rho_k(\mathbf{q}) \rangle_{\text{jell}}. \quad (4.32)$$

Отже, отримали правило розрахунку середніх типу  $\langle A \rangle_{\text{jell}}^{(1)}$ . Покладемо  $A = \rho_{k_1}(\mathbf{q}_1, \nu = 0)$ , тоді згідно з (4.32) отримуємо, що

$$\begin{aligned} \langle \rho_{k_1}(\mathbf{q}_1, \nu = 0) \rangle_{\text{jell}}^{(1)} &= \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\beta' \langle \rho_{k_1}(\mathbf{q}_1, \beta') \rangle_{\text{jell}}^{(1)} = \\ &= \frac{1}{N F_1^{\text{jell}}(\mathbf{r}_1)} \sum_{\mathbf{q}_2} \sum_{k_2} e^{-i\mathbf{q}_2 \mathbf{r}_{||1} - ik_2 z_1} \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\beta' \langle T \rho_{k_1}(\mathbf{q}_1, \beta') \rho_{k_2}(\mathbf{q}_2, \beta) \rangle_{\text{jell}}^{(1)} = \\ &= \frac{1}{i^2 N F_1^{\text{jell}}(\mathbf{r}_1)} e^{i\mathbf{q}_1 \mathbf{r}_{||1}} \sum_{k_2} e^{-ik_2 z_1} \overline{\mathfrak{M}}_{k_1, k_2}(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1). \end{aligned}$$

Підставивши цей вираз у формулу (4.29), отримуємо розподіл електронної густини в такому вигляді:

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}_1) = n_{\text{jell}}(z_1) \exp \left[ \frac{\beta}{SL n_{\text{jell}}(z_1)} \sum_{j=1}^{N_{\text{ion}}} \sum_{\mathbf{q}_1} e^{i\mathbf{q}_1(\mathbf{r}_{||1} - \mathbf{R}_{||j})} \times \right. \\ \left. \times \int_{-\infty}^{+\infty} dz \delta\omega(\mathbf{q}_1, Z_j - z) \overline{\mathfrak{M}}(\mathbf{q}_1, z, z_1) \right], \quad (4.33) \end{aligned}$$

де  $\overline{\mathfrak{M}}(\mathbf{q}_1, z, z_1) = \sum_{k, k_1} e^{-ikz - ik_1 z_1} \overline{\mathfrak{M}}_{k, k_1}(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1)$ .

Отже, як видно з (4.33), задача розрахунку структурної функції розподілу електронів звелася до розрахунку двочастинкової кореляційної функції, яка задовольняє інтегральне рівняння (1.27):

$$\overline{\mathfrak{M}}(\mathbf{q}, z_1, z_2) = \mathfrak{M}^0(\mathbf{q}, z_1, z_2) +$$

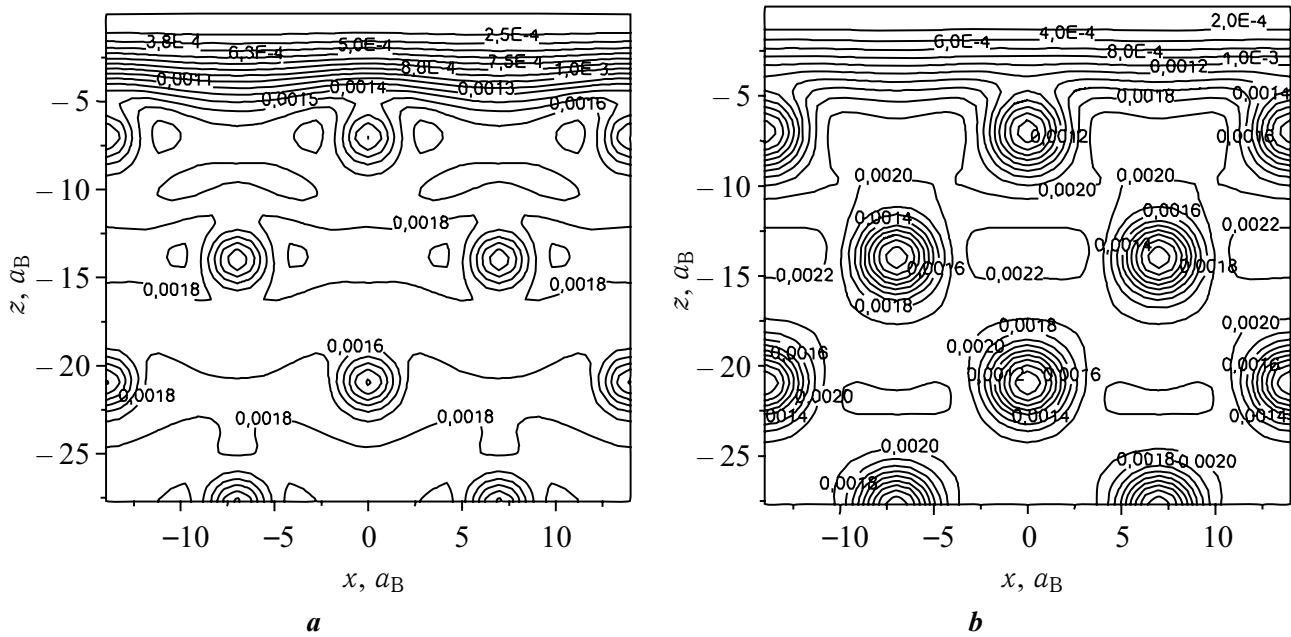
$$+ \frac{\beta}{SL^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \mathfrak{M}^0(\mathbf{q}, z_1, z) (\nu(\mathbf{q}, z - z') - \bar{\nu}(\mathbf{q}, z - z')) \bar{\mathfrak{M}}(\mathbf{q}, z', z_2),$$

де  $\mathfrak{M}^0(\mathbf{q}, z_1, z_2) \equiv \mathfrak{M}^0(\mathbf{q}, \nu = 0, z_1, z_2)$  — двочастинкова кореляційна функція невзаємодіючого електронного газу.

**Результати чисельних розрахунків функції розподілу електронів.** У наближенні хаотичних фаз чисельно розраховано розподіл електронної густини за низьких температур для моделі безмежного потенціального бар'єра (Д1.7), моделюючи електрон-іонний потенціал псевдопотенціалом Краско-Гурського (4.20) [358, 359] та псевдопотенціалом «зникаючого ядра» [361, 362, 371]

$$w(r) = -\frac{Ze^2}{R} \left\{ \frac{R}{r} \left[ 1 - \left( 1 + \beta \frac{r}{R} \right) e^{-\frac{\alpha r}{R}} \right] - A e^{-\frac{r}{R}} \right\}, \quad (4.34)$$

де  $\beta = (\alpha^3 - 2\alpha)/[4(\alpha^2 - 1)]$ ,  $A = \alpha^2/2 - \alpha\beta$ .



**Рис. 4.8.** Переріз електронної густини калію [110] для  $y = 0$ .

На рис. 4.8 подано переріз електронної густини  $n(\mathbf{r})$  калію ( $Z = 1$ ) для  $y = 0$ . На рис. 4.8a зображено результати обчислень розподілу електронної густини з використанням псевдопотенціалу Краско-Гурського (4.20) з параметрами  $a = 2.671$  та  $r_c = 0.689a_B$ , а на рис. 4.8b — із використанням псевдопотенціалу (4.34) з параметрами  $\alpha = 2.086$  та  $R = 0.745a_B$ . Останній іонний шар знаходиться в точці  $z = -d\sqrt{2}/2$ , де  $d$  — період ґратки,  $d = 9.8771a_B$ . Електронну

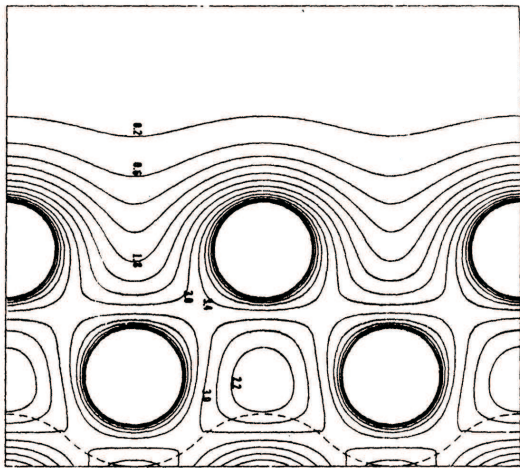




На рис. 4.10 подано переріз електронної густини  $n(\mathbf{r})$  алюмінію ( $Z = 3$ ) для  $y = 3.8280a_B$ . На рис. 4.10а подано результати обчислень розподілу електронної густини з використанням псевдопотенціалу Краско–Гурського (4.20) з параметрами  $a = 3.61085$  та  $r_c = 0.514a_B$ , а на рис. 4.10b — із використанням псевдопотенціалу (4.34) з параметрами  $\alpha = 3.633$  та  $R = 0.334a_B$ . Останній іонний шар знаходиться в точці  $z = -d/2$ , де  $d$  — період ґратки,  $d = 7.6559a_B$ .

На рис. 4.11 подано переріз електронної густини  $n(\mathbf{r})$  алюмінію для  $y = 3.8280a_B$ , який отриманий у праці [372] (зауважимо, що електронна густина не є нормованою).

Як видно з рис. 4.8–4.10 результати чисельних розрахунків електронної густини для модельних псевдопотенціалів Краско–Гурського (4.20) і псевдопотенціалу (4.34) якісно відрізняються в області між іонами ґратки. Це слід було очікувати, аналізуючи вирази (4.20) та (4.34) для цих моделей. Модель (4.34), на відміну від моделі Краско–Гурського, дозволяє якісно враховувати відмінність електронної структури іона ґратки від воднево-подібної [358, 359], що особливо важливо для металів з більшим за одиницю зарядом іона ґратки  $Z$ .



**Рис. 4.11.** Переріз електронної густини для алюмінію згідно з працею [372] для  $y = 3.8280a_B$ .

Для обох моделей електрон–іонної взаємодії результати чисельного розрахунку електронної густини показують, що вплив поверхні поділу «метал–вакуум» стає нехтовно малий для віддалей від поверхні поділу (в глибину металу), які перевищують  $1.5d$ , де  $d$  — період іонної ґратки металу.

Порівняння розрахованої електронної густини алюмінію (див. рис. 4.10) з результатами розрахунків [372] (рис. 4.11) показує, що врахування міжелектронної взаємодії призводить до якісної зміни поведінки електронної густини в міжіонній області (з’являються «острівки» по-

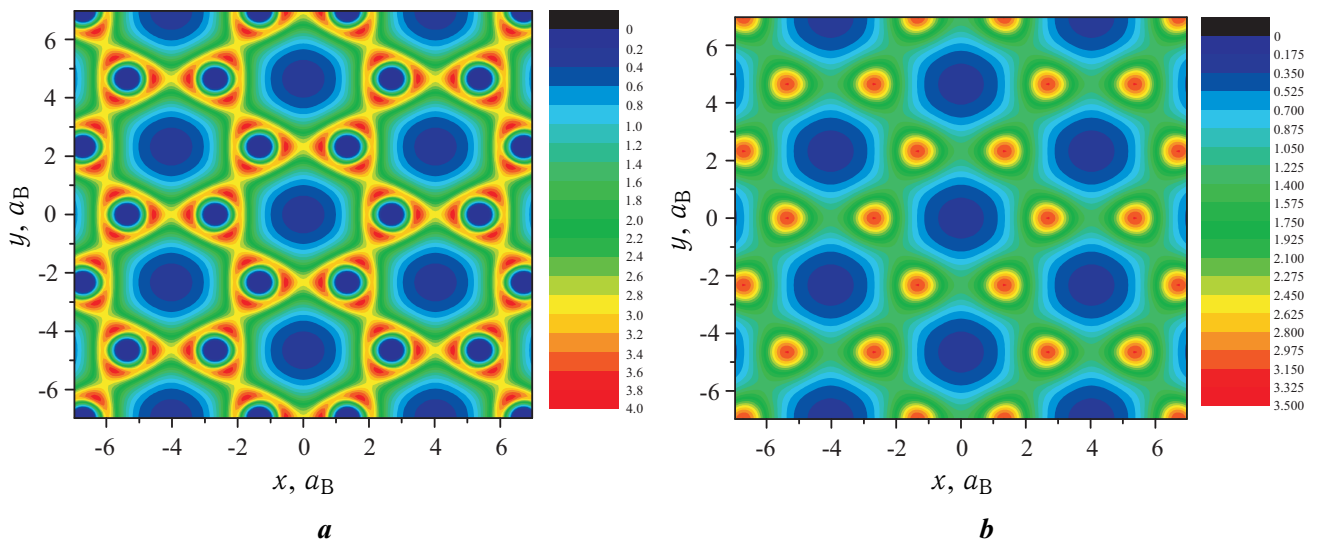
стійної концентрації). Такі «острівки» відсутні в розрахунках [372], де ефектами міжелектронної взаємодії знехтували. Ці ефекти міжелектронної взаємодії помітно проявляються для алюмінію, де концентрація вільних електронів є більша, ніж у натрію та калію. Поверхня поділу згладжує поведінку електронної густини, що і фізично зрозуміло: біля поверхні концентрація електронів є нижча, що призводить до зменшення впливу електронних кореляцій.

Отримані результати для електронної густини  $n(\mathbf{r})$  є важливими для знаходження розподілу електростатичного потенціалу та розподілу напруженості електричного поля біля поверхні металу.

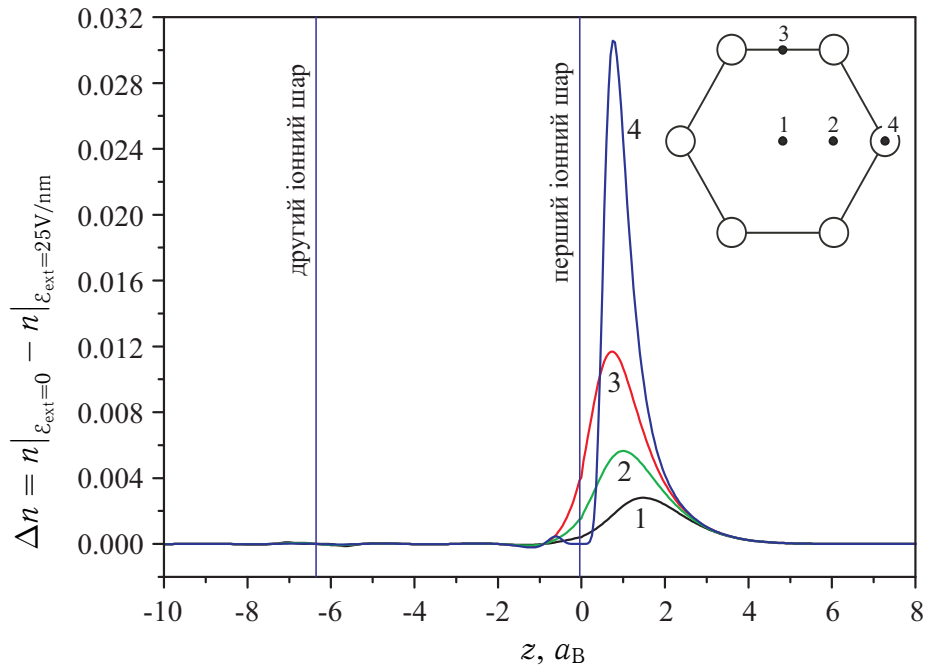
Чисельно розраховано розподіл електронної густини поверхні [0001] вуглецю, оскільки такий матеріал широко використовується для вирощування нанотрубок. Як модельний псевдопотенціал взято локальний псевдопотенціал [356, 357]

$$w(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \left( A_0 + \frac{Ze^2}{r} \right) e^{-\frac{r}{R_0}}$$

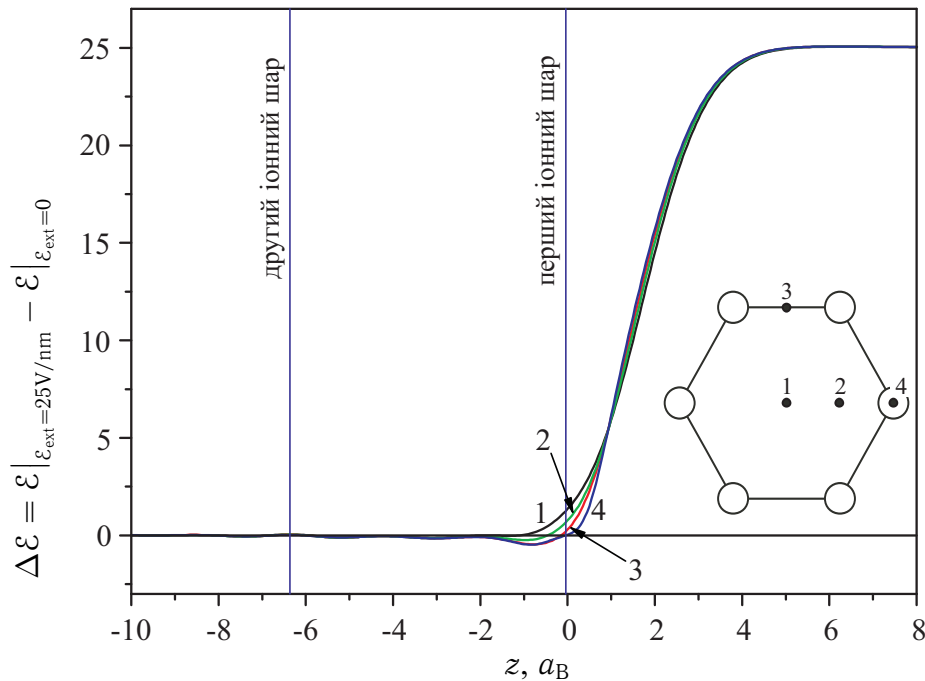
з такими параметрами для вуглецю:  $Z = 4$ ,  $A_0 = 13.875$ ,  $R_0 = 0.298a_B$ . Поверхневий потенціал  $V_{\text{surf}}(z)$  змодельовано лінійним потенціалом (Д1.9), який дозволяє врахувати присутність зовнішнього постійного електричного поля з напруженістю  $\mathcal{E}_{\text{ext}}$ .



**Рис. 4.12.** Розподіл електронної густини  $n(x, y, z)$  вуглецю [0001] за відсутності зовнішнього електричного поля ( $\mathcal{E}_{\text{ext}} = 0$ ) як функція координат  $x$  та  $y$ . Нормальна до поверхні поділу координата зафіксована:  $z = Z_{\text{ion}}^1$ , де  $Z_{\text{ion}}^1 = 0$  — нормальна координата першого іонного шару (a),  $z = 1a_B$  — (b).



**Рис. 4.13.** Розподіл різниці електронних густин ( $\Delta n = n|_{\varepsilon_{\text{ext}}=0} - n|_{\varepsilon_{\text{ext}}=25\text{V/nm}}$ ) вуглецю [0001] за відсутності зовнішнього електричного поля та у його присутності з напруженістю  $\varepsilon_{\text{ext}} = 25\text{V/nm}$  як функція нормальній до поверхні поділу координати  $z$ . Інші координати  $x$  та  $y$  зафіксовано як показано на рисунку.



**Рис. 4.14.** Розподіл напруженості ефективного зовнішнього електричного поля, тобто різниця напруженостей електричного поля при включенні зовнішнього поля ( $\varepsilon_{\text{ext}} = 25\text{V/nm}$ ) та при його виключенні як функція нормальній до поверхні поділу координати  $z$ . Інші координати  $x$  та  $y$  зафіксовано як показано на рисунку.

Результати чисельних розрахунків розподілу електронної густини подано на рис. 4.12–4.13. На рис. 4.12а зображено розподіл електронної густини за відсутності зовнішнього електричного поля як функції координат  $x$  та  $y$ . Переріз

виконано по першому іонному шару ( $z = Z_{\text{ion}}^1 = 0$ ). З цього рисунка видно, що найбільша електронна густина є поблизу іонів, а у міжвузлях та дуже близько до іонів концентрація електронів є значно меншою. Це забезпечує стабільність іонної ґратки. Така ж картина спостерігається і на рис. 4.12b, де показано розподіл електронної густини за відсутності зовнішнього електричного поля як функція координат  $x$  та  $y$ , переріз виконано для  $z = Z_{\text{ion}}^1 = 1a_B$ , тобто на  $1a_B$  вище за перший іонний шар.

На рис. 4.13 подано розподіл різниці електронних густин ( $\Delta n = n|_{\mathcal{E}_{\text{ext}}=0} - n|_{\mathcal{E}_{\text{ext}}=25\text{V/nm}}$ ) за відсутності зовнішнього електричного поля та у його присутності з напруженістю  $\mathcal{E}_{\text{ext}} = 25\text{V/nm}$  як функції нормальної до поверхні поділу координати  $z$ , а інші координати  $x$  та  $y$  зафіксовано як показано на цьому рисунку. З нього видно, що зовнішнє постійне електричне поле збурює електронну підсистему на віддаль до  $2a_B$  у глибину та до  $5a_B$  у вакуум за першим іонним шаром. Вплив зовнішнього електричного поля на другий іонний шар практично відсутній.

На основі розрахованого розподілу електронної густини розраховано напруженість ефективного зовнішнього електричного поля, як різниці напруженостей електричного поля при включенні зовнішнього поля ( $\mathcal{E}_{\text{ext}} = 25\text{V/nm}$ ) та при його виключенні як функція нормальної до поверхні поділу координати  $z$ . Результати цього розрахунку подано на рис. 4.14. Як видно з цього рисунка, зовнішнє електростатичне поле ефективно екранується електронною підсистемою. Зовнішнє поле проникає на глибину до  $4a_B$ , а починає спадати на віддаль  $4.5a_B$  перед першим іонним шаром.

#### 4.6. Висновки

У цьому розділі розвинуто теорію напівобмеженого металу з урахуванням дискретності іонної підсистеми. Модель напівобмеженого «желе» використано як базисну систему для побудови теорії збурень за степенями «різницевого потенціалу». Можливість врахування нелокального псевдопотенціалу є головною новизною цієї теорії. У частковому випадку локального псевдопотенціала

лу розвинута теорія співпадає з теорією Каїма. Це дає можливість розглядати структурно-залежні вклади до енергії електронної підсистеми за рахунок непрямої взаємодії іонів через неоднорідну електронну підсистему, взаємодії іонних груп з неоднорідною електронною підсистемою. Це є важливим для розуміння формування статичної структури металу поблизу поверхні, для дослідження міжіонних взаємодій та динаміки іонів, які є поблизу поверхні, для розуміння впливу поверхневої структури на поверхневу енергію і т.д.

У загальному, структурнозалежні вклади в енергію електронної підсистеми виражаються через  $s$ -частинкові матриці густини електронів. Але у разі локального псевдопотенціалу достатньо знати лише їх діагональні елементи, тобто функції розподілу електронів. Отже, нелокальність псевдопотенціалу призводить до необхідності розглядати недіагональні елементи матриці густини електронів.

Отримано загальний вираз для ефективних потенціалів парної міжіонної взаємодії та електрон-іонної взаємодії, чисельно розраховано їх для калію з використанням псевдопотенціалу Краско-Гурського та різних наближень для двочастинкової кореляційної функції електронів і різних апроксимацій для поправки на локальне поле. Виявлено, що як і для необмеженого металу, ефективний потенціал міжіонної взаємодії є чутливим до вибору апроксимації для поправки на локальне поле. Біля поверхні металу спостерігається порушення аксіальної симетрії ефективного потенціалу міжіонної взаємодії, а саме: змінюються глибина та розташування потенціальної ями, розпад потенціальної ями на дві, а також її зникнення. Це призводить до перебудови приповерхневих шарів металевої ґратки.

Отримано загальний вираз для  $s$ -частинкової функції розподілу електронів та чисельно розраховано розподіл електронної густини (унарну функції розподілу) в наближенні хаотичних фаз для калію, натрію та алюмінію, використовуючи різні форми псевдопотенціалу. Виявлено, що вплив площини поділу на розподіл електронної густини стає нехтовно малим для віддалей від поверхні

поділу, які перевищують півтори періода ґратки металу. Чисельно розраховано розподілу електронної густини (унарної функції розподілу) в наближенні хаотичних фаз для вуглецю за відсутності зовнішнього постійного електричного поля та у його присутності. Також розраховано розподіл ефективного зовнішнього електричного поля. Виявлено, що зовнішнє постійне електричне поле ефективно екранується електронною підсистемою, починає спадати на відстанях  $4.5a_B$  перед першим іонним шаром та проникає на глибину до  $4a_B$ .

## РОЗДІЛ 5

### ЕЛЕКТРОННІ НЕРІВНОВАЖНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛЕВИХ ПІДКЛАДІВ З ВРАХУВАННЯМ СТРУКТУРИ ГРАТКИ

У цьому розділі отримано вирази для нерівноважного статистичного оператора у гауссівському та наступному за ним наближеннях за динамічними електронними кореляціями при розрахунку квазірівноважної статистичної суми, що дає можливість вийти за межі лінійного наближення за просторовим градієнтом від електрохімічного потенціалу. У відповідних наближеннях для нерівноважного статистичного оператора отримано узагальнені рівняння переносу для нерівноважного середнього значення густини електронів.

За допомогою нерівноважного статистичного оператора Зубарева описано електродифузійні процеси в електронній підсистемі напівобмеженого металу. Наближено розраховано нерівноважний статистичний оператор у гауссівському та наступному за ним наближеннях за електронними кореляціями та отримано відповідні рівняння переносу. Розглянуто опис електро-в'язко-еластичних процесів електронної підсистеми напівобмеженого металу в наближенні локального псевдопотенціалу. Отримано нелінійні рівняння гідродинаміки в'язко-еластичного опису електронної підсистеми напівобмеженого металу.

Основні результати цього розділу опубліковано у працях [373–376].

#### 5.1. Електродифузійні процеси

Для опису електродифузійних процесів в електронній підсистемі напівобмеженого металу за основний параметр скороченого опису вибрано середнє значення оператора густини кількості електронів  $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle^t$ , яке пов'язане з відповідним неоднорідним електричним полем

$$\nabla \mathbf{E}(\mathbf{r}; t) = e \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle^t,$$

де

$$\langle \dots \rangle^t = \text{Sp} (\dots \rho(t)), \quad (5.1)$$

$\rho(t)$  — нерівноважний статистичний оператор, який задовольняє рівняння Ліувілля з гамільтоніаном (4.6) у випадку локального псевдопотенціалу. Враховуючи геометрію моделі, значенню  $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle^t$  відповідає середнє  $\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t$ , де  $\rho_k(\mathbf{q})$  — змішане фур'є-представлення локальної густини кількості електронів (1.11). Для знаходження нерівноважного статистичного оператора  $\rho(t)$  використовуємо метод нерівноважного статистичного оператора Зубарєва [18, 24]:

$$\rho(t) = \varepsilon \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} e^{iL_N(t'-t)} \rho_{\text{rel}}(t') dt', \quad (5.2)$$

де  $\varepsilon \rightarrow +0$  після переходу до термодинамічної границі,  $iL_N$  — оператор Ліувілля, що відповідає гамільтоніану (4.6),  $\rho_{\text{rel}}(t)$  — релевантний (квазірівноважний) статистичний оператор, що визначається методом Гіббса за фіксованих значень параметра скороченого опису  $\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t$  та збереженні умови нормування  $\text{Sp} \rho_{\text{rel}}(t) = 1$ , і є таким:

$$\rho_{\text{rel}}(t) = \exp \left\{ -\Phi(t) - \beta \left( H - \frac{1}{SL} \sum_{\mathbf{q}, k} \tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t) \rho_k(\mathbf{q}) \right) \right\},$$

де  $\Phi(t) = \ln Z(t)$  — функціонал Масьє–Планка,  $Z(t)$  — статистична сума квазірівноважного статистичного оператора:

$$Z(t) = \text{Sp} \exp \left\{ -\beta \left( H - \frac{1}{SL} \sum_{\mathbf{q}, k} \tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t) \rho_k(\mathbf{q}) \right) \right\},$$

$\mu_k(\mathbf{q}; t)$  — фур'є-образ хімічного потенціалу електронів,  $\varphi_k(\mathbf{q}; t)$  — фур'є-образ локального електричного потенціалу,  $\tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t) = \mu_k(\mathbf{q}; t) + e\varphi_k(\mathbf{q}; t)$  — фур'є-образ електрохімічного потенціалу електронів, який визначається умовою самоузгодження

$$\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t = \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle_{\text{rel}}^t \quad (5.3)$$

та такими термодинамічними співвідношеннями:

$$\frac{\delta \Phi(t)}{\delta \tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t)} = \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t, \quad (5.4)$$



$$\frac{\delta S(t)}{\delta \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t} = -\mu_k(\mathbf{q}; t),$$

$$\frac{\delta S(t)}{\delta \langle e\rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t} = -\varphi_k(\mathbf{q}; t),$$

де  $S(t)$  — нерівноважна ентропія, яка визначена за Гіббсом,

$$\begin{aligned} S(t) &= -\text{Sp} (\rho_{\text{rel}}(t) \ln \rho_{\text{rel}}(t)) = -\langle \ln \rho_{\text{rel}}(t) \rangle = \\ &= \Phi(t) + \beta \left( \langle H \rangle^t - \sum_{\mathbf{q}, k} \tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t) \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t \right) = \\ &= \ln Z(t) + \beta \left( \langle H \rangle^t - \sum_{\mathbf{q}, k} \mu_k(\mathbf{q}; t) \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t - \sum_{\mathbf{q}, k} \varphi_k(\mathbf{q}; t) \langle e\rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t \right), \end{aligned} \quad (5.5)$$

$\langle e\rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t = e \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t$  — нерівноважне середнє значення густини заряду електронів. Зі структури нерівноважної ентропії випливає, що процеси переносу в системі зумовлюються градієнтами локальних значень хімічного та електричного потенціалів.

Ввівши оператор ентропії

$$\hat{S}(t) = \ln Z(t) + \beta \left( H - \frac{1}{SL} \sum_{\mathbf{q}, k} \tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t) \rho_k(\mathbf{q}) \right), \quad (5.6)$$

нерівноважний статистичний оператор можна записати у такому вигляді:

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \varepsilon \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} e^{iL_N(t'-t)} e^{-\hat{S}(t')} dt' = \\ &= \rho_{\text{rel}}(t) + \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} e^{iL_N(t'-t)} \int_0^1 d\tau \rho_{\text{rel}}^\tau(t') \left( \frac{\partial}{\partial t'} + iL_N \right) \hat{S}(t') \rho_{\text{rel}}^{1-\tau}(t') dt', \end{aligned}$$

Для розкриття структури оператора ентропії необхідно розрахувати статистичну суму  $Z(t)$  квазірівноважного статистичного оператора. Враховуючи структуру гамільтоніана (4.6), статистичну суму  $Z(t)$  можна подати так [23]:

$$\begin{aligned} Z(t) = \text{Sp} \exp \left\{ -\beta \left( H_0 - \frac{1}{2S} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \nu(\mathbf{q}, 0) + \frac{1}{2SL} \sum_{\mathbf{q}, k} \nu_k(\mathbf{q}) \rho_k(\mathbf{q}) \rho_{-k}(-\mathbf{q}) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2SL} \sum_{\mathbf{q}, k} B(\mathbf{q}, k; t) \rho_{-k}(-\mathbf{q}) \right) \right\}, \end{aligned}$$

де  $B(\mathbf{q}, k; t) = N_{\text{ion}} S_k(\mathbf{q}) \delta \omega_k(\mathbf{q}) - \tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t)$ ,  $\delta \omega_k(\mathbf{q}) = -\mathcal{Z} \nu_k(\mathbf{q}) (1 - \delta_{\mathbf{q}, 0}) + e f_k(\mathbf{q})$ ,

$H_0$  — гамільтоніан моделі невзаємодіючого напівобмеженого «желе» (1.12).

Виділивши гамільтоніан моделі «желе»  $H_{\text{jell}}$  (1.8) як систему відліку, статистичну суму  $Z(t)$  можна подати у такому вигляді:

$$Z(t) = Z_{\text{jell}} \Delta Z(t),$$

де  $Z_{\text{jell}} = \text{Sp} e^{-\beta H_{\text{jell}}}$  — статистична сума моделі напівобмеженого «желе» [140, 148],

$$\begin{aligned} \Delta Z(t) &= \frac{1}{Z_{\text{jell}}} \text{Sp} (e^{-\beta H_{\text{jell}}} \mathcal{S}(\beta; t)) = \langle \mathcal{S}(\beta; t) \rangle_{\text{jell}}, \\ \langle \dots \rangle_{\text{jell}} &= \frac{1}{Z_{\text{jell}}} \text{Sp} (e^{-\beta H_{\text{jell}}} \dots), \\ \mathcal{S}(\beta; t) &= T \exp \left\{ -\frac{1}{SL} \int_0^\beta d\beta' \sum_{\mathbf{q}, k} B(\mathbf{q}, k; t) \rho_{-k}(-\mathbf{q}, \beta') \right\}, \\ \rho_k(\mathbf{q}, \beta') &= e^{\beta' H_{\text{jell}}} \rho_k(\mathbf{q}) e^{-\beta' H_{\text{jell}}}. \end{aligned}$$

Використавши кумулянтне розвинення,  $\Delta Z(t)$  можна записати так:

$$\begin{aligned} \Delta Z(t) = \exp \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \left( \frac{\beta}{SL} \right)^n \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \sum_{k_1, \dots, k_n} B(\mathbf{q}_1, k_1; t) \dots \times \right. \\ \left. \times B(\mathbf{q}_n, k_n; t) \mathfrak{M}_{k_1, \dots, k_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \right], \end{aligned}$$

де

$$\mathfrak{M}_{k_1, \dots, k_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = i^n \langle T \rho_{k_1}(\mathbf{q}_1, 0) \dots \rho_{k_n}(\mathbf{q}_n, 0) \rangle_{\text{jell}, c} \quad (5.7)$$

—  $n$ -частинкова незвідна кореляційна функція електронів, яке розраховується за допомогою рівноважного статистичного оператора напівобмеженого металу в межах моделі «желе» [140, 148].

У гауссівському наближенні  $\Delta Z(t)$  має такий вигляд:

$$\Delta Z^G(t) = \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\beta}{SL} \right)^2 \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \sum_{k_1, k_2} B(\mathbf{q}_1, k_1; t) B(\mathbf{q}_2, k_2; t) \mathfrak{M}_{k_1, k_2}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \right] \quad (5.8)$$

і виражається через двочастинкову кореляційну функцію електронів напівобмеженого «желе» [140, 148]. Використовуючи означення  $s$ -частинкових функцій розподілу електронів (4.22) [23, 140, 148], отримуємо квазірівноважні  $s$ -

частинкові функції розподілу електронів:

$$F_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n; t) = F_s^{\text{jell}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \exp \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \left( \frac{\beta}{SL} \right)^n \times \right. \\ \left. \times \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \sum_{k_1, \dots, k_n} B(\mathbf{q}_1, k_1; t) \dots B(\mathbf{q}_n, k_n; t) \Delta \mathfrak{M}_{k_1, \dots, k_n}^{(s)}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \right], \quad (5.9)$$

де

$$\Delta \mathfrak{M}_{k_1, \dots, k_n}^{(s)}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = \mathfrak{M}_{k_1, \dots, k_n}^{(s)}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) - \mathfrak{M}_{k_1, \dots, k_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n).$$

Співвідношення (5.9) дає зв'язок між квазірівноважними функціями розподілу та електрохімічним потенціалом  $\tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t)$  через незвідні кореляційні функції моделі напівобмеженого «желе». Враховуючи вираз для  $\Delta Z(t)$  (5.8),  $\ln Z(t)$  запишемо у такому вигляді:

$$\ln Z(t) = \ln Z_{\text{jell}} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \left( \frac{\beta}{SL} \right)^n \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \sum_{k_1, \dots, k_n} B(\mathbf{q}_1, k_1; t) \dots B(\mathbf{q}_n, k_n; t) \mathfrak{M}_{k_1, \dots, k_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n), \quad (5.10)$$

де  $\ln Z_{\text{jell}}$  можна розрахувати у різних наближеннях за електронними кореляціями [140, 148]. На основі виразів (5.10) та (5.6) отримуємо нерівноважний статистичний оператор у загальній формі:

$$\rho(t) = \rho_{\text{rel}}(t) + \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} e^{iL_N(t'-t)} \left[ \frac{i^n}{n!} \left( \frac{\beta}{SL} \right)^n \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \sum_{k_1, \dots, k_n} \times \right. \\ \left. \times \frac{\partial}{\partial t'} (B(\mathbf{q}_1, k_1; t') \dots B(\mathbf{q}_n, k_n; t')) \mathfrak{M}_{k_1, \dots, k_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \right] \rho_{\text{rel}}(t') - \\ - \frac{1}{SL} \sum_{\mathbf{q}, k} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} e^{iL_N(t'-t)} \int_0^1 d\tau \rho_{\text{rel}}^{\tau}(t') \dot{\rho}_k(\mathbf{q}) \rho_{\text{rel}}^{1-\tau}(t') \tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t') dt', \quad (5.11)$$

де  $\dot{\rho}_k(\mathbf{q}) = iL_N \rho_k(\mathbf{q})$ . Отриманий вираз є сумою недисипативної та дисипативної частин. Перша відповідає оператору  $\rho_{\text{rel}}(t)$ , а дисипативна частина описується доданками, які містять похідні за часом від функцій  $B(\mathbf{q}, k; t')$  та мікроскопічні потоки  $\dot{\rho}_k(\mathbf{q})$ . Причому, похідну  $\frac{\partial}{\partial t'} B(\mathbf{q}, k; t')$  можна подати так:

$$\frac{\partial}{\partial t'} B(\mathbf{q}, k; t') = \frac{\partial}{\partial t'} (N_{\text{ion}} S_k(\mathbf{q}) \delta \omega_k(\mathbf{q}) - \tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t')) =$$

$$= -\frac{\partial \tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t')}{\partial t'} = -\frac{\delta \tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t')}{\delta \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^{t'}} \frac{\partial \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^{t'}}{\partial t'},$$

де

$$\frac{\delta \tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t')}{\delta \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^{t'}} = -(\rho_k(\mathbf{q}) | \rho_{-k}(-\mathbf{q}))_{\text{rel}}^{-1}, \quad (5.12)$$

$$(\rho_k(\mathbf{q}) | \rho_{-k}(-\mathbf{q}))_{\text{rel}}^{-1} = \int_0^1 \left\langle (\rho_k(\mathbf{q}) - \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle_{\text{rel}}^{t'}) (\rho_{-k}(-\mathbf{q}; \tau) - \langle \rho_{-k}(-\mathbf{q}; \tau) \rangle_{\text{rel}}^{t'}) \right\rangle_{\text{rel}}^{t'} d\tau \quad (5.13)$$

— квантова квазірівноважна кореляційна функція,

$$\rho_k(\mathbf{q}; \tau) = \rho_{\text{rel}}^{\tau}(t') \rho_k(\mathbf{q}) \rho_{\text{rel}}^{-\tau}(t').$$

З врахуванням (5.12) похідну за часом від  $B(\mathbf{q}, k; t')$  можна записати так:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t'} B(\mathbf{q}, k; t') &= (\rho_k(\mathbf{q}) | \rho_{-k}(-\mathbf{q}))_{\text{rel}}^{-1} \frac{\partial \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t}{\partial t'} = \\ &= (\rho_k(\mathbf{q}) | \rho_{-k}(-\mathbf{q}))_{\text{rel}}^{-1} \langle \dot{\rho}_k(\mathbf{q}) \rangle^t. \end{aligned}$$

Отже, нерівноважний статистичний оператор (5.11) є функціоналом парних квазірівноважних кореляційних функцій (5.13), рівноважних кореляційних функцій (5.7), середніх значень параметрів скороченого опису  $\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t$  та мікроскопічних потоків  $\dot{\rho}(\mathbf{q})$  електронної підсистеми напівобмеженого металу. Для повноти опису необхідно за допомогою нерівноважного статистичного оператора (5.11) отримати рівняння переносу для  $\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t$ . Виходячи зі структури  $\rho(t)$ , можна відзначити, що такі рівняння будуть нелінійними, параметр  $\tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t)$  у цих рівняннях необхідно знайти за допомогою умов самоузгодження (5.3).

**Наближення Гаусса.** Тут розглянуто гауссівське наближення (5.8), у межах якого отримано нерівноважний статистичний оператор та рівняння переносу для  $\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t$ . Для оператора ентропії (5.5), враховуючи вираз (5.8), отримуємо, що

$$\hat{S}^{(G)}(t) = \ln Z_{\text{jell}} + \beta \left( H - \sum_{\mathbf{q}, k} \tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t) \rho_k(\mathbf{q}) \right) -$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{1}{2} \left( \frac{\beta}{SL} \right)^2 \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \sum_{k_1, k_2} \left( N_{\text{ion}} S_{k_1}(\mathbf{q}_1) \delta \omega_{k_1}(\mathbf{q}_2) - \tilde{\mu}_{k_1}(\mathbf{q}_1; t) \right) \times \\
& \times \left( N_{\text{ion}} S_{k_2}(\mathbf{q}_2) \delta \omega_{k_2}(\mathbf{q}_2) - \tilde{\mu}_{k_2}(\mathbf{q}_2; t) \right) \mathfrak{M}_{k_1, k_2}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2). \quad (5.14)
\end{aligned}$$

Для виключення з цього рівняння параметра  $\tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t)$  використовуємо термодинамічне співвідношення (5.4)

$$\frac{\delta \Phi^{(\text{G})}(t)}{\delta \tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t)} = \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t,$$

з якого отримуємо, що

$$\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t = \left( \frac{\beta}{SL} \right)^2 \sum_{\mathbf{q}', k'} (\bar{S}_{k'}(\mathbf{q}') - \tilde{\mu}_{k'}(\mathbf{q}'; t)) \mathfrak{M}_{k', k}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) \bar{S}_k(\mathbf{q}), \quad (5.15)$$

де  $\bar{S}_k(\mathbf{q}) = N_{\text{ion}} S_k(\mathbf{q}) \delta \omega_k(\mathbf{q})$ .

Із виразу (5.15) знаходимо фур'є-образ електрохімічного потенціалу електронів

$$\tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t) = \bar{S}_k(\mathbf{q}) - \left( \frac{\beta}{SL} \right)^{-2} \sum_{\mathbf{q}', k'} \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t \bar{S}_{k'}^{-1}(\mathbf{q}') \mathfrak{M}_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}). \quad (5.16)$$

де  $\mathfrak{M}_{k, k'}^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{q}')$  — обернена матриця до матриці  $\mathfrak{M}_{k, k'}(\mathbf{q}, \mathbf{q}')$ ,

$$\sum_{\mathbf{q}'', k''} \mathfrak{M}_{k, k''}^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'') \mathfrak{M}_{k'', k'}(\mathbf{q}'', \mathbf{q}') = \delta_{k, k'} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'}.$$

З виразу (5.16) видно, що фур'є-образ електрохімічного потенціалу у гауссівському наближенні виражається через структурний фактор іонної підсистеми та фур'є-компоненти локальної частини псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії. Часова залежність описується середнім нерівноважним значенням густини електронів, який перенормованим через структурний фактор іонної підсистеми, псевдопотенціал та обернену матрицю двочастинкової кореляційної функції електронів. Підставляючи (5.16) у вираз для функціоналу Мас'є-Планка, знаходимо, що

$$\begin{aligned}
\Phi^{(\text{G})}(t) &= \ln Z^{(\text{G})}(t) = \ln Z_{\text{jell}} - \\
& - \frac{1}{2} \left( \frac{\beta}{SL} \right)^{-2} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \sum_{k_1, k_2} \langle \rho_{k_1}(\mathbf{q}_1) \rangle^t \bar{S}_{k_1}^{-1}(\mathbf{q}_1) \mathfrak{M}_{k_1, k_2}^{-1}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \bar{S}_{k_2}^{-1}(\mathbf{q}_2) \langle \rho_{k_2}(\mathbf{q}_2) \rangle^t.
\end{aligned}$$

Отже, вираз для оператора ентропії (5.14) набуває такого вигляду:

$$\begin{aligned} \hat{S}^{(G)}(t) = & \ln Z_{\text{jell}} - \\ & - \frac{1}{2} \left( \frac{\beta}{SL} \right)^{-2} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \sum_{k_1, k_2} \langle \rho_{k_1}(\mathbf{q}_1) \rangle^t \bar{S}_{k_1}^{-1}(\mathbf{q}_1) \mathfrak{M}_{k_1, k_2}^{-1}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \bar{S}_{k_2}^{-1}(\mathbf{q}_2) \langle \rho_{k_2}(\mathbf{q}_2) \rangle^t + \\ & + \beta \left[ H - \sum_{\mathbf{q}, k} \left( \bar{S}_k(\mathbf{q}) - \left( \frac{\beta}{SL} \right)^{-2} \sum_{\mathbf{q}', k'} \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t \bar{S}_{k'}^{-1}(\mathbf{q}') \mathfrak{M}_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) \right) \rho_k(\mathbf{q}) \right]. \end{aligned}$$

Для отримання рівнянь переносу для  $\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t$  замість нерівноважного статистичного оператора у вигляді (5.11) використовуємо нерівноважний статистичний оператор з врахуванням проектування, що дає можливість виключити часові похідні від термодинамічних параметрів [18, 23, 24]:

$$\rho(t) = \rho_{\text{rel}}(t) - \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t-t')} T_{\text{rel}}(t; t') (1 - P_{\text{rel}}(t')) iL_N \rho(t') dt', \quad (5.17)$$

де

$$T_{\text{rel}}(t, t') = \exp_+ \left\{ - \int_{t'}^t (1 - P_{\text{rel}}(t'')) iL_N dt'' \right\}$$

— узагальнений оператор еволюції з врахуванням проектування,  $P_{\text{rel}}(t'')$  — узагальнений оператор проектування Кавасакі–Гантона, який залежить від квазірівноважного статистичного оператора  $\rho_{\text{rel}}(t)$ . У цьому випадку  $P_{\text{rel}}(t)$  має такий вигляд:

$$P_{\text{rel}}(t) \rho' = \left( \rho_{\text{rel}}(t) - \sum_{\mathbf{q}, k} \frac{\delta \rho_{\text{rel}}(t)}{\delta \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t} \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t \right) \text{Sp } \rho' + \sum_{\mathbf{q}, k} \frac{\delta \rho_{\text{rel}}(t)}{\delta \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t} \text{Sp } (\rho_k(\mathbf{q}) \rho') \quad (5.18)$$

з такими операторними властивостями:

$$P_{\text{rel}}(t) \rho(t) = \rho_{\text{rel}}(t), \quad P_{\text{rel}}(t) \rho_{\text{rel}}(t) = \rho_{\text{rel}}(t), \quad P_{\text{rel}}(t) P_{\text{rel}}(t') = P_{\text{rel}}(t).$$

Для розрахунку нерівноважного статистичного оператора згідно з (5.17) у гауссівському наближенні для  $\rho_{\text{rel}}(t)$  насамперед необхідно розрахувати оператор проектування Кавасакі–Гантона. Оскільки

$$\rho_{\text{rel}}^{(G)}(t) = \exp \left\{ - \ln Z_{\text{jell}} + \right.$$

$$+ \frac{1}{2} \left( \frac{\beta}{SL} \right)^{-2} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \sum_{k_1, k_2} \langle \rho_{k_1}(\mathbf{q}_1) \rangle^t \bar{S}_{k_1}^{-1}(\mathbf{q}_1) \mathfrak{M}_{k_1, k_2}^{-1}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \bar{S}_{k_2}^{-1}(\mathbf{q}_2) \langle \rho_{k_2}(\mathbf{q}_2) \rangle^t -$$

$$- \beta \left[ H - \sum_{\mathbf{q}, k} \left( \bar{S}_k(\mathbf{q}) - \left( \frac{\beta}{SL} \right)^{-2} \sum_{\mathbf{q}', k'} \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t \bar{S}_{k'}^{-1}(\mathbf{q}') \mathfrak{M}_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) \right) \rho_k(\mathbf{q}) \right] \Big\}$$

та

$$\frac{\delta \rho_{\text{rel}}^{(G)}(t)}{\delta \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t} = -\beta \left( \frac{\beta}{SL} \right)^{-2} \sum_{\mathbf{q}', k'} (\rho_{k'}(\mathbf{q}', \tau) - \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t \bar{S}_{k'}^{-1}(\mathbf{q}')) \times$$

$$\times \mathfrak{M}_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) \bar{S}_k^{-1}(\mathbf{q}) \rho_{\text{rel}}^{(G)}(t),$$

то для проекційного оператора Кавасакі–Гантона знаходимо, що

$$P_{\text{rel}}^{(G)}(t) \rho' = \left[ \rho_{\text{rel}}^{(G)}(t) + \beta \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \sum_{k, k'} \left( \frac{\beta}{SL} \right)^{-2} (\rho_{k'}(\mathbf{q}', \tau) - \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t \bar{S}_{k'}^{-1}(\mathbf{q}')) \times \right.$$

$$\times \mathfrak{M}_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) \bar{S}_k^{-1}(\mathbf{q}) \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t \rho_{\text{rel}}^{(G)}(t) \Big] \text{Sp } \rho' -$$

$$- \beta \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \sum_{k, k'} \left( \frac{\beta}{SL} \right)^{-2} (\rho_{k'}(\mathbf{q}', \tau) - \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t \bar{S}_{k'}^{-1}(\mathbf{q}')) \times$$

$$\times \mathfrak{M}_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) \bar{S}_k^{-1}(\mathbf{q}) \text{Sp } (\rho_k(\mathbf{q}) \rho') \rho_{\text{rel}}^{(G)}(t). \quad (5.19)$$

Тоді, враховуючи (5.19), отримуємо, що

$$iL_N \rho_{\text{rel}}(t) = \sum_{\mathbf{q}, k} W(k, \mathbf{q}; t) \int_0^1 \rho_{\text{rel}}^\tau(t) \dot{\rho}_k(\mathbf{q}) \rho_{\text{rel}}^{1-\tau}(t) d\tau, \quad (5.20)$$

де

$$W(k, \mathbf{q}; t) = \beta \left[ \bar{S}_k(\mathbf{q}) - \left( \frac{\beta}{SL} \right)^{-2} \sum_{\mathbf{q}', k'} \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t \bar{S}_{k'}^{-1}(\mathbf{q}') \mathfrak{M}_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) \right]. \quad (5.21)$$

Для нерівноважного статистичного оператора отримуємо такий вираз:

$$\rho(t) = \rho_{\text{rel}}^{(G)}(t) - \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T_{\text{rel}}^{(G)}(t, t') \left( \sum_{\mathbf{q}, k} W(k, \mathbf{q}; t') \int_0^1 \rho_{\text{rel}}^\tau(t') \dot{\rho}_k(\mathbf{q}) \rho_{\text{rel}}^{1-\tau}(t') d\tau - \right.$$

$$- \left( \frac{\beta}{SL} \right)^{-2} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}''} \sum_{k, k', k''} \delta \rho_k(\mathbf{q}, \tau; t') \mathfrak{M}_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) \bar{S}_k^{-1}(\mathbf{q}) \times$$

$$\times \Phi_{\rho_J}(k', \mathbf{q}', k'', \mathbf{q}''; t') W(k'', \mathbf{q}''; t') \rho_{\text{rel}}(t') \Big) dt',$$

де

$$\delta\rho_k(\mathbf{q}, \tau; t') = \int_0^1 \rho_{\text{rel}}^\tau(t') \rho_k(\mathbf{q}) \rho_{\text{rel}}^{-\tau}(t') d\tau - \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t \bar{S}_k^{-1}(\mathbf{q}),$$

$$\Phi_{\rho J}(k', \mathbf{q}', k'', \mathbf{q}''; t') = \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') | \dot{\rho}_{k''}(\mathbf{q}''; \tau) \rangle_{\text{rel}}^{t'}$$

— часові квазірівноважні кореляційні функції. З вигляду нерівноважного статистичного оператора видно, що він є функціоналом мікроскопічних потоків  $\dot{\rho}_k(\mathbf{q})$ , спостережуваних величин  $\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t$  та квазірівноважних і рівноважних кореляційних функцій електронної підсистеми напівобмеженого металу. За допомогою нього отримуємо рівняння переносу для  $\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t$  у такому вигляді:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t &= \langle \dot{\rho}_k(\mathbf{q}) \rangle^t - \sum_{\mathbf{q}', k'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} D_{JJ}^{(G)}(k, \mathbf{q}; k', \mathbf{q}'; t, t') W(k', \mathbf{q}; t') dt' + \\ &+ \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{q}'', \mathbf{q}'''} \sum_{k', k'', k'''} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \langle \dot{\rho}_k(\mathbf{q}) T_{\text{rel}}^{(G)}(t, t') \delta\rho_{k'}(\mathbf{q}; \tau) \rangle_{\text{rel}}^{t'} \times \\ &\times \mathfrak{M}_{-k', -k''}^{-1}(-\mathbf{q}', -\mathbf{q}'') \bar{S}_{k''}^{-1}(\mathbf{q}'') \Phi_{\rho J}(k'', \mathbf{q}'', k''', \mathbf{q}'''; t') W(k''', \mathbf{q}'''; t') dt', \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} D_{JJ}^{(G)}(k, \mathbf{q}; k', \mathbf{q}'; t, t') &= \langle \dot{\rho}_k(\mathbf{q}) T_{\text{rel}}^{(G)}(t, t') \dot{\rho}_{k'}(\mathbf{q}; \tau) \rangle_{\text{rel}}^{t'} = \\ &= k \mathbf{q} \langle \mathbf{J}_k(\mathbf{q}) T_{\text{rel}}^{(G)}(t, t') \mathbf{J}_{k'}(\mathbf{q}'; \tau) \rangle_{\text{rel}}^{t'} \mathbf{q}' k' = \\ &= k \mathbf{q} \tilde{D}_{JJ}^{(G)}(k, \mathbf{q}; k', \mathbf{q}'; t, t') \mathbf{q}' k', \end{aligned}$$

$\mathbf{J}_k(\mathbf{q})$  — фур'є-образ мікроскопічного потоку електронів,  $\tilde{D}_{JJ}^{(G)}(k, \mathbf{q}; k', \mathbf{q}'; t, t')$  — узагальнений коефіцієнт дифузії електронів напівобмеженого металу.

**Наближення третіх незвідних середніх.** Розглянемо наступне за гауссівським наближення для квазірівноважної статистичної суми чи функціоналу Мас'є–Планка (5.10). У такому разі для оператора ентропії отримуємо, що

$$\hat{S}^{(G+1)}(t) = \ln Z_{\text{jell}} + \beta \left( H - \sum_{\mathbf{q}, k} \tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t) \rho_k(\mathbf{q}) \right) - \quad (5.22)$$



$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2}\left(\frac{\beta}{SL}\right)^2 \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \sum_{k_1, k_2} B(\mathbf{q}_1, k_1; t) B(\mathbf{q}_2, k_2; t) \mathfrak{M}_{k_1, k_2}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) - \\
& -\frac{i}{3!}\left(\frac{\beta}{SL}\right)^3 \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} \sum_{k_1, k_2, k_3} B(\mathbf{q}_1, k_1; t) B(\mathbf{q}_2, k_2; t) B(\mathbf{q}_3, k_3; t) \mathfrak{M}_{k_1, k_2, k_3}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3).
\end{aligned}$$

Для виключення з цього рівняння параметра  $\tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t)$  знову використовуємо термодинамічне співвідношення (5.4):

$$\frac{\delta \Phi^{(G+1)}(t)}{\delta \tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t)} = \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t,$$

з якого отримуємо таке рівняння для визначення  $\tilde{\mu}_{k_i}(\mathbf{q}_1; t)$ :

$$\begin{aligned}
\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t = & -\left(\frac{\beta}{SL}\right)^2 \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \sum_{k_1, k_2} (\hat{S}_{k_1}(\mathbf{q}_1) - \tilde{\mu}_{k_1}(\mathbf{q}_1; t)) \hat{S}_{k_2}(\mathbf{q}_2) \mathfrak{M}_{k_1, k_2}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) - \\
& -\frac{i}{3!}\left(\frac{\beta}{SL}\right)^3 \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} \sum_{k_1, k_2, k_3} (\hat{S}_{k_1}(\mathbf{q}_1) - \tilde{\mu}_{k_1}(\mathbf{q}_1; t)) \times \\
& \times (\hat{S}_{k_2}(\mathbf{q}_2) - \tilde{\mu}_{k_2}(\mathbf{q}_2; t)) \hat{S}_{k_3}(\mathbf{q}_3) \mathfrak{M}_{k_1, k_2, k_3}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3).
\end{aligned}$$

Отримане рівняння є квадратичним за функціями  $\tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t)$ . Для того, щоб його наближено розв'язати, замінімо у правій частині квадратичної форми одне із  $\tilde{\mu}_{k_i}(\mathbf{q}_i; t)$  його значенням, яке знайдене у гауссівському наближенні (5.16), тоді отримуємо таке лінійне рівняння для функції  $\tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t)$ :

$$\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t = -\left(\frac{\beta}{SL}\right)^2 \sum_{\mathbf{q}', k'} (\bar{S}_{k'}(\mathbf{q}') - \tilde{\mu}_{k'}(\mathbf{q}'; t)) G_{k', k}(\mathbf{q}', \mathbf{q}; t), \quad (5.23)$$

де

$$\begin{aligned}
G_{k_1, k_2}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; t) = & \bar{S}_{k_2}(\mathbf{q}_2) \mathfrak{M}_{k_1, k_2}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) + \\
& + \frac{i}{2SL} \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{q}''} \sum_{k', k''} \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t \bar{S}_{k'}^{-1}(\mathbf{q}') \mathfrak{M}_{k', k_2}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}_2) \bar{S}_{k_3}(\mathbf{q}_3) \mathfrak{M}_{k_1, k_2, k''}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}''). \quad (5.24)
\end{aligned}$$

Функція  $G_{k_1, k_2}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; t)$  залежить від часу через спостережувані величини  $\langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t$ , а також залежить від структурного фактора іонної підсистеми  $S_{k'}(\mathbf{q}')$ , фур'є-образу локальної частини псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії  $\delta \omega_k(\mathbf{q})$ , парних  $\mathfrak{M}_{k', k_2}(\mathbf{q}', \mathbf{q}_2)$  та трійних  $\mathfrak{M}_{k_1, k_2, k''}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}'')$  незвідних кореляційних функцій електронів. У правій частині виразу (5.24) у другому доданку міститься перенормовані потрійні електронні кореляції через парні.

Із виразу (5.23) для фур'є-образу хімічного потенціалу електронів знахо-

ДИМО, ЩО

$$\tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t) = \bar{S}_k(\mathbf{q}) - \left(\frac{\beta}{SL}\right)^{-2} \sum_{\mathbf{q}', k'} \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t G_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}; t), \quad (5.25)$$

де  $G_{k_1, k_2}^{-1}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; t)$  — обернена матриця до матриці  $G_{k_1, k_2}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; t)$ ,

$$\sum_{\mathbf{q}'', k''} G_{k_1, k''}^{-1}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}''; t) G_{k'', k_2}(\mathbf{q}'', \mathbf{q}_2; t) = \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \delta_{k_1, k_2}.$$

Тоді оператор ентропії (5.22) з врахуванням (5.25), переписується так:

$$\begin{aligned} \hat{S}^{(G+1)}(t) = & \ln Z_{\text{jell}} - \frac{1}{2} \left(\frac{\beta}{SL}\right)^{-2} \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{q}''} \sum_{k', k''} \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t \bar{G}_{k', k''}^{(2)}(\mathbf{q}', \mathbf{q}''; t) \langle \rho_{k''}(\mathbf{q}'') \rangle^t + \\ & + \frac{i}{3!} \left(\frac{\beta}{SL}\right)^{-3} \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{q}'', \mathbf{q}'''} \sum_{k', k'', k'''} \bar{G}_{k', k'', k'''}^{(3)}(\mathbf{q}', \mathbf{q}'', \mathbf{q}'''; t) \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t \langle \rho_{k''}(\mathbf{q}'') \rangle^t \langle \rho_{k'''}(\mathbf{q}''') \rangle^t + \\ & + \beta \left[ H - \sum_{\mathbf{q}, k} \left( \bar{S}_k(\mathbf{q}) - \left(\frac{\beta}{SL}\right)^{-2} \sum_{\mathbf{q}', k'} \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t G_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; t) \right) \rho_k(\mathbf{q}) \right], \end{aligned}$$

де

$$\bar{G}_{k', k''}^{(2)}(\mathbf{q}', \mathbf{q}''; t) = \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \sum_{k_1, k_2} G_{k', k_1}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}_1; t) \mathfrak{M}_{k_1, k_2}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) G_{k_2, k''}^{-1}(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}''; t),$$

$$\begin{aligned} \bar{G}_{k', k'', k'''}^{(3)}(\mathbf{q}', \mathbf{q}'', \mathbf{q}'''; t) = & \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} \sum_{k_1, k_2, k_3} G_{k', k_1}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}_1; t) G_{k'', k_2}^{-1}(\mathbf{q}'', \mathbf{q}_2; t) \times \\ & \times G_{k''', k_3}^{-1}(\mathbf{q}''', \mathbf{q}_3; t) \mathfrak{M}_{k_1, k_2, k_3}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3). \end{aligned}$$

У цих функціях враховане динамічне перенормування парних  $\mathfrak{M}_{k', k_2}(\mathbf{q}', \mathbf{q}_2)$  та трійних  $\mathfrak{M}_{k_1, k_2, k_3}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3)$  незвідних кореляційних функцій електронів через функції (5.24). Врахувавши оператор ентропії (5.22), квазірівноважний статистичний оператор подамо у такому вигляді:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{rel}}^{(G+1)}(t) = & \exp \left\{ -\ln Z_{\text{jell}} + \frac{1}{2} \left(\frac{\beta}{SL}\right)^{-2} \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{q}''} \sum_{k', k''} \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t \bar{G}_{k', k''}^{(2)}(\mathbf{q}', \mathbf{q}''; t) \langle \rho_{k''}(\mathbf{q}'') \rangle^t + \right. \\ & + \frac{i}{3!} \left(\frac{\beta}{SL}\right)^{-3} \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{q}'', \mathbf{q}'''} \sum_{k', k'', k'''} \bar{G}_{k', k'', k'''}^{(3)}(\mathbf{q}', \mathbf{q}'', \mathbf{q}'''; t) \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t \langle \rho_{k''}(\mathbf{q}'') \rangle^t \langle \rho_{k'''}(\mathbf{q}''') \rangle^t - \\ & \left. - \beta \left[ H - \sum_{\mathbf{q}, k} \left( \bar{S}_k(\mathbf{q}) - \left(\frac{\beta}{SL}\right)^{-2} \sum_{\mathbf{q}', k'} \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t G_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; t) \right) \rho_k(\mathbf{q}) \right] \right\}, \quad (5.26) \end{aligned}$$

де індекс «(G + 1)» означає третій порядок за спостережуваними параметрами у квазірівноважному статистичному операторі. Він враховує крім парної ще

кубічну залежність від параметрів скороченого опису  $\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t$  із динамічними перенормуваннями у функціях  $\bar{G}_{k',k''}^{(2)}(\mathbf{q}', \mathbf{q}''; t)$  та  $\bar{G}_{k',k'',k'''}^{(3)}(\mathbf{q}', \mathbf{q}'', \mathbf{q}'''; t)$ . Оскільки

$$iL_N \rho_{\text{rel}}^{(G+1)}(t) = \sum_{\mathbf{q}, k} W^{(G+1)}(k, \mathbf{q}; t) \int_0^1 (\rho_{\text{rel}}^{(G+1)})^\tau(t) \dot{\rho}_k(\mathbf{q}) (\rho_{\text{rel}}^{(G+1)})^{1-\tau}(t) d\tau,$$

де

$$\begin{aligned} W^{(G+1)}(k, \mathbf{q}; t) &= \beta \tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t) = \\ &= \beta \left[ \bar{S}_k(\mathbf{q}) - \left( \frac{\beta}{SL} \right)^{-2} \sum_{\mathbf{q}', k'} \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t G_{k',k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}; t) \right], \end{aligned}$$

то нерівноважний статистичний оператор у наближенні (5.26) записується так:

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \rho_{\text{rel}}^{(G+1)}(t) - \sum_{\mathbf{q}, k} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T_{\text{rel}}^{(G+1)}(t, t') (1 - P_{\text{rel}}^{(G+1)}(t')) \times \\ &\times \int_0^1 d\tau (\rho_{\text{rel}}^{(G+1)})^\tau(t') \dot{\rho}_k(\mathbf{q}) (\rho_{\text{rel}}^{(G+1)})^{1-\tau}(t') W^{(G+1)}(k, \mathbf{q}; t') dt', \end{aligned}$$

де  $P_{\text{rel}}^{(G+1)}(t')$  — проекційний оператор Кавасакі–Гантона та відповідний оператор еволюції  $T_{\text{rel}}^{(G+1)}(t, t')$ , які розраховуються із квазірівноважним статистичним оператором (5.26), причому  $P_{\text{rel}}^{(G+1)}(t')$  є таким:

$$\begin{aligned} P_{\text{rel}}^{(G+1)}(t) \rho' &= \left[ \rho_{\text{rel}}^{(G+1)}(t) - \right. \\ &- \frac{i}{2} \left( \frac{\beta}{SL} \right)^{-5} \sum_{\mathbf{q}, k} \left( \beta \rho_{k'}(\mathbf{q}', \tau) G_{k',k}^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; t) - \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t \bar{G}_{k',k}^{(2)}(\mathbf{q}', \mathbf{q}; t) \right) \times \\ &\times \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{q}''} \sum_{k', k''} \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t \langle \rho_{k''}(\mathbf{q}'') \rangle^t \bar{G}_{k',k'',k}^{(3)}(\mathbf{q}', \mathbf{q}'', \mathbf{q}; t) \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t \rho_{\text{rel}}^{(G+1)}(t) \left. \right] \text{Sp } \rho' + \\ &+ \frac{i}{2} \left( \frac{\beta}{SL} \right)^{-5} \sum_{\mathbf{q}, k} \left( \beta \rho_{k'}(\mathbf{q}', \tau) G_{k',k}^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; t) - \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t \bar{G}_{k',k}^{(2)}(\mathbf{q}', \mathbf{q}; t) \right) \times \\ &\times \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{q}''} \sum_{k', k''} \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t \langle \rho_{k''}(\mathbf{q}'') \rangle^t \bar{G}_{k',k'',k}^{(3)}(\mathbf{q}', \mathbf{q}'', \mathbf{q}; t) \text{Sp } (\rho_k(\mathbf{q}) \rho') \rho_{\text{rel}}^{(G+1)}(t). \end{aligned}$$

Порівняно з результатом дії оператора  $P_{\text{rel}}^{(G)}(t)$  у гауссівському наближенні (5.19), оператор  $P_{\text{rel}}^{(G+1)}(t)$  містить вже третій порядок за параметрами скороченого опису. За допомогою нерівноважного статистичного оператора (5.26)

отримуємо рівняння переносу для  $\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t$  у такому вигляді:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t &= \langle \dot{\rho}_k(\mathbf{q}) \rangle^t - \sum_{\mathbf{q}', k'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} D_{JJ}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}; k', \mathbf{q}'; t, t') W^{(G+1)}(k', \mathbf{q}'; t') dt' + \\ &+ \sum_{\mathbf{q}', k'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \left\langle \dot{\rho}_k(\mathbf{q}) T_{\text{rel}}^{(G)}(t, t') P_{\text{rel}}^{(G+1)}(t') \dot{\rho}_{k'}(\mathbf{q}'; \tau) \right\rangle^{t'} W^{(G+1)}(k', \mathbf{q}'; t') dt', \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} D_{JJ}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}; k', \mathbf{q}'; t, t') &= \left\langle \dot{\rho}_k(\mathbf{q}) T_{\text{rel}}^G(t, t') \dot{\rho}_{k'}(\mathbf{q}', \tau) \right\rangle^{t'} = \\ &= k \mathbf{q} \cdot \left\langle \mathbf{J}_k(\mathbf{q}) T_{\text{rel}}^G(t, t') \mathbf{J}_{k'}(\mathbf{q}'; \tau) \right\rangle^{t'} \cdot \mathbf{q}' k' = \\ &= k \mathbf{q} \cdot \tilde{D}_{JJ}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}; k', \mathbf{q}'; t, t') \cdot \mathbf{q}' k', \end{aligned}$$

$\tilde{D}_{JJ}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}; k', \mathbf{q}'; t, t')$  — узагальнений коефіцієнт дифузії електронів напівобмеженого металу, який розраховується з квазірівноважним статистичним оператором (5.26) у наближенні трійних кореляцій.

Отже, розраховано квазірівноважну статистичну суму напівобмеженого металу в гауссівському та наступному за ним наближеннях за кореляціями. У цих наближеннях розраховано нерівноважний статистичний оператор системи та побудовано рівняння переносу для нерівноважного середнього значення густини кількості електронів. Показано, що вже у гауссівському наближенні рівняння переносу є нелінійними та враховують динамічне екранування. Однак, розглянута електродифузійна модель електронної підсистеми напівобмеженого металу має свої обмеження, оскільки не враховує закони збереження густин імпульсу та енергії. У наступному підрозділі розглянуто в'язко-еластичну модель електронної підсистеми напівобмеженого металу, яка враховує закон збереження густини імпульсу.

## 5.2. В'язко-еластичні процеси

Для опису електро-в'язко-еластичних процесів в електронній підсистемі напівобмеженого металу за основні параметри скороченого опису вибрано середні значення операторів густини електронів  $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle^t$  та густини їх імпуль-

су  $\langle \mathbf{p}(\mathbf{r}) \rangle^t$ , які пов'язані з відповідними неоднорідними електричним та магнітним полями:

$$\begin{aligned}\nabla \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle^t &= e \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle^t, \\ \nabla \times \langle \mathbf{H}(\mathbf{r}) \rangle^t &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle^t + \frac{4\pi e}{c m} \langle \mathbf{p}(\mathbf{r}) \rangle^t,\end{aligned}\tag{5.27}$$

де середнє  $\langle \dots \rangle^t$  означене формулою (5.1).

Квазірівноважний статистичний оператор  $\rho_{\text{rel}}(t)$  визначаємо з принципу максимуму інформаційної ентропії Гіббса за фіксованих значень параметрів скороченого опису  $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle^t$  та  $\langle \mathbf{p}(\mathbf{r}) \rangle^t$  і збереження умови нормування  $\text{Sp } \rho_{\text{rel}}(t) = 1$ . У такому разі його можна подати так:

$$\begin{aligned}\rho_{\text{rel}}(t) &= \exp \left\{ -\Phi(t) - \beta \left[ H - \frac{1}{SL} \sum_{\mathbf{q}, k} (\bar{\mu}_k(\mathbf{q}; t) \rho_k(\mathbf{q}) + \mathbf{A}_k(\mathbf{q}; t) \mathbf{p}_k(\mathbf{q})) \right] \right\}, \\ \Phi(t) &= \ln \text{Sp} \exp \left\{ -\beta \left[ H - \frac{1}{SL} \sum_{\mathbf{q}, k} (\bar{\mu}_k(\mathbf{q}; t) \rho_k(\mathbf{q}) + \mathbf{A}_k(\mathbf{q}; t) \mathbf{p}_k(\mathbf{q})) \right] \right\},\end{aligned}$$

де  $\mu_k(\mathbf{q}; t)$  — фур'є-образ хімічного потенціалу,  $\varphi_k(\mathbf{q}; t)$  — фур'є-образ локального електричного потенціалу,  $\bar{\mu}_k(\mathbf{q}; t) = \mu_k(\mathbf{q}; t) + e\varphi_k(\mathbf{q}; t)$  — фур'є-образ електрохімічного потенціалу електронів,  $\mathbf{A}_k(\mathbf{q}; t) = \mathbf{v}_k(\mathbf{q}; t) - \frac{1}{c} \mathbf{a}_k(\mathbf{q}; t)$ ,  $\mathbf{v}_k(\mathbf{q}; t)$  — фур'є-образ середньої швидкості електронів,  $\mathbf{a}_k(\mathbf{q}; t)$  — фур'є-образ векторного потенціалу  $\mathbf{a}(\mathbf{r}; t)$  електромагнітного поля:

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{H}(\mathbf{r}) \rangle^t &= \nabla \times \mathbf{a}(\mathbf{r}, t), \\ \langle \mathbf{E}^t(\mathbf{r}) \rangle^t &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{a}(\mathbf{r}, t),\end{aligned}$$

де  $\langle \mathbf{E}^t(\mathbf{r}) \rangle^t$  — тангенціальна складова електричного поля, фур'є-образ електрохімічного потенціалу  $\bar{\mu}_k(\mathbf{q}; t)$  визначається із умови самоузгодження

$$\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t = \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle_{\text{rel}}^t$$

та термодинамічних співвідношень

$$\begin{aligned}\frac{\delta \Phi(t)}{\delta \frac{\beta}{SL} \bar{\mu}_k(\mathbf{q}; t)} &= \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t, \\ \frac{\delta S(t)}{\delta \langle \rho_k(\mathbf{q}; t) \rangle^t} &= -\frac{\beta}{SL} \mu_k(\mathbf{q}; t), \quad \frac{\delta S(t)}{\delta \langle e \rho_k(\mathbf{q}; t) \rangle^t} = -\frac{\beta}{SL} \varphi_k(\mathbf{q}; t)\end{aligned}$$

за фіксованих значень  $\langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}; t) \rangle^t$ , де  $S(t)$  — визначена за Гіббсом нерівноважна

ентропія

$$\begin{aligned}
 S(t) &= -\text{Sp} (\rho_{\text{rel}}(t) \ln \rho_{\text{rel}}(t)) = -\langle \ln \rho_{\text{rel}}(t) \rangle = \\
 &= \Phi(t) + \beta \left[ \langle H \rangle^t - \frac{1}{SL} \sum_{\mathbf{q}, k} (\bar{\mu}_k(\mathbf{q}; t) \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle_{\text{rel}}^t + \mathbf{A}_k(\mathbf{q}; t) \langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle_{\text{rel}}^t) \right] = \\
 &= \ln Z(t) + \beta \left[ \langle H \rangle^t - \frac{1}{SL} \sum_{\mathbf{q}, k} (\bar{\mu}_k(\mathbf{q}; t) \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t + \mathbf{A}_k(\mathbf{q}; t) \langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle^t) \right], \quad (5.28)
 \end{aligned}$$

причому

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta \Phi(t)}{\delta \frac{\beta}{SL} \mathbf{A}_k(\mathbf{q}; t)} &= \langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle^t, \\
 \frac{\delta S(t)}{\delta \langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle^t} &= -\frac{\beta}{SL} \langle \mathbf{v}_k(\mathbf{q}) \rangle^t, \quad \frac{\delta S(t)}{\delta \langle \frac{1}{c} \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle^t} = -\frac{\beta}{SL} \mathbf{a}_k(\mathbf{q}; t).
 \end{aligned}$$

У виразі (5.28)  $Z(t)$  є статистичною сумою квазірівноважного статистичного оператора

$$Z(t) = \text{Sp} \exp \left\{ -\beta \left[ H - \frac{1}{SL} \sum_{\mathbf{q}, k} (\bar{\mu}_k(\mathbf{q}; t) \rho_k(\mathbf{q}) + \mathbf{A}_k(\mathbf{q}; t) \mathbf{p}_k(\mathbf{q})) \right] \right\}. \quad (5.29)$$

Для розкриття структури проекційного оператора Кавасакі–Гантона, визначення нерівноважних параметрів  $\bar{\mu}_k(\mathbf{q}; t)$ ,  $\mathbf{A}_k(\mathbf{q}; t)$ , а, отже, і отримання нерівноважного статистичного оператора  $\rho(t)$  необхідно розрахувати квазірівноважну статистичну суму (5.29). У праці [23] для електродифузійного опису, коли параметром скороченого опису було середнє значення оператора густини електронів  $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle^t$ , запропоновано підхід з виділенням моделі «желе» як системи відліку. Такий підхід використаємо для розрахунку  $Z(t)$  (5.29). Застосувавши метод функціонального інтегрування та виділивши модель «желе» як систему відліку, статистичну суму  $Z(t)$  запишемо так:

$$Z(t) = Z_{\text{jell}} \Delta Z(t). \quad (5.30)$$

де  $Z_{\text{jell}} = \text{Sp} e^{-\beta H_{\text{jell}}}$  — статистична сума напівобмеженого «желе» [23, 24], що відповідає стану рівноваги,

$$\begin{aligned}
 \Delta Z(t) &= \frac{1}{Z_{\text{jell}}} \text{Sp} (e^{-\beta H_{\text{jell}}} \mathcal{S}(\beta; t)) = \langle \mathcal{S}(\beta; t) \rangle_{\text{jell}}, \\
 \langle \dots \rangle_{\text{jell}} &= \frac{1}{Z_{\text{jell}}} \text{Sp} (e^{-\beta H_{\text{jell}}} \dots),
 \end{aligned}$$

$$S(\beta; t) = T \exp \left\{ -\frac{1}{SL} \int_0^\beta d\beta' \sum_{\mathbf{q}, k} \tilde{B}(\mathbf{q}, k; t) \tilde{W}_k^{(+)}(\mathbf{q}; \beta') \right\},$$

$$\tilde{C}(\mathbf{q}, k; t) = \begin{pmatrix} B_k(\mathbf{q}; t) \\ \mathbf{A}_k(\mathbf{q}; t) \end{pmatrix}$$

— вектор-стовпець,  $B_k(\mathbf{q}; t) = N_{\text{ion}} S_k(\mathbf{q}) \delta \omega_k(\mathbf{q}) - \bar{\mu}_k(\mathbf{q}; t)$ ,

$$\tilde{W}_k^{(+)}(\mathbf{q}; \beta) = (\rho_k(\mathbf{q}; \beta), \mathbf{p}_k(\mathbf{q}; \beta))$$

— вектор-стрічка,  $\rho_k(\mathbf{q}, \beta') = e^{\beta' H_{\text{jell}}} \rho_k(\mathbf{q}) e^{-\beta' H_{\text{jell}}}$ .

Використавши кумулянтне розвинення,  $\Delta Z(t)$  можна подати у такому вигляді:

$$\Delta Z(t) = \exp \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \left( \frac{\beta}{SL} \right)^n \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \sum_{k_1, \dots, k_n} \tilde{C}(\mathbf{q}_1, k_1; t) \dots \times \right. \\ \left. \times \tilde{C}(\mathbf{q}_n, k_n; t) \tilde{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n; \beta) \right], \quad (5.31)$$

де

$$\tilde{\mathfrak{M}}_{k_1, \dots, k_n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n; \beta) = i^n \langle T \tilde{W}_{k_1}(\mathbf{q}_1; \beta) \dots \tilde{W}_{k_n}(\mathbf{q}_n; \beta) \rangle_{\text{jell}, c}$$

— матриці незвідних середніх флуктуацій операторів густини електронів, густини їх імпульсу, які розраховуються за допомогою рівноважного статистичного оператора напівобмеженого металу в межах моделі «желе» [23, 24, 140, 148].

Зокрема, матриця других незвідних середніх є такою:

$$\tilde{\mathfrak{M}}_{k_1, k_2}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \beta) = \begin{bmatrix} \mathfrak{M}_{k_1, k_2}^{\rho \rho}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \beta) & \mathfrak{M}_{k_1, k_2}^{\rho \mathbf{p}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \beta) \\ \mathfrak{M}_{k_1, k_2}^{\mathbf{p} \rho}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \beta) & \mathfrak{M}_{k_1, k_2}^{\mathbf{p} \mathbf{p}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \beta) \end{bmatrix}, \quad (5.32)$$

де

$$\mathfrak{M}_{k_1, k_2}^{\rho \rho}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \beta) = \langle \rho_{k_1}(\mathbf{q}_1; \beta) \rho_{k_2}(\mathbf{q}_2; \beta) \rangle_{\text{jell}} - \langle \rho_{k_1}(\mathbf{q}_1; \beta) \rangle_{\text{jell}} \langle \rho_{k_2}(\mathbf{q}_2; \beta) \rangle_{\text{jell}},$$

$$\mathfrak{M}_{k_1, k_2}^{\rho \mathbf{p}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \beta) = \langle \rho_{k_1}(\mathbf{q}_1; \beta) \mathbf{p}_{k_2}(\mathbf{q}_2; \beta) \rangle_{\text{jell}} - \langle \rho_{k_1}(\mathbf{q}_1; \beta) \rangle_{\text{jell}} \langle \mathbf{p}_{k_2}(\mathbf{q}_2; \beta) \rangle_{\text{jell}},$$

$$\mathfrak{M}_{k_1, k_2}^{\mathbf{p} \mathbf{p}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \beta) = \langle \mathbf{p}_{k_1}(\mathbf{q}_1; \beta) \mathbf{p}_{k_2}(\mathbf{q}_2; \beta) \rangle_{\text{jell}} - \langle \mathbf{p}_{k_1}(\mathbf{q}_1; \beta) \rangle_{\text{jell}} \langle \mathbf{p}_{k_2}(\mathbf{q}_2; \beta) \rangle_{\text{jell}},$$

причому  $\langle \mathbf{p}_{k_i}(\mathbf{q}_i; \beta) \rangle_{\text{jell}} = 0$ , оскільки усереднення оператора густини імпульсу

виконується за рівноважним статистичним оператором. З цієї ж причини і

$$\langle \rho_{k_1}(\mathbf{q}_1; \beta) \mathbf{p}_{k_2}(\mathbf{q}_2; \beta) \rangle_{\text{jell}} = \langle \mathbf{p}_{k_1}(\mathbf{q}_1; \beta) \rho_{k_2}(\mathbf{q}_2; \beta) \rangle_{\text{jell}} = 0,$$

тому матриця (5.32) є діагональною:

$$\widetilde{\mathfrak{M}}_{k_1, k_2}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \beta) = \begin{bmatrix} \mathfrak{M}_{k_1, k_2}^{\rho \rho}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \beta) & 0 \\ 0 & \mathfrak{M}_{k_1, k_2}^{\mathbf{p} \mathbf{p}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \beta) \end{bmatrix}.$$

Враховуючи це,  $\Delta Z(t)$  у наближенні Гаусса можна подати так:

$$\Delta Z^G(t) = \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\beta}{SL} \right)^2 \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \sum_{k_1, k_2} \left\{ B_{k_1}(\mathbf{q}_1; t) B_{k_2}(\mathbf{q}_2; t) \mathfrak{M}_{k_1, k_2}^{\rho \rho}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \beta) + \right. \right. \\ \left. \left. + \mathbf{A}_{k_1}(\mathbf{q}_1; t) \mathbf{A}_{k_2}(\mathbf{q}_2; t) \mathfrak{M}_{k_1, k_2}^{\mathbf{p} \mathbf{p}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \beta) \right\} \right]. \quad (5.33)$$

У цьому наближенні оператор густини електронів та оператор густини їх імпульсу не корельовані в сенсі парних рівноважних кореляційних функцій. Далі отримано нерівноважний статистичний оператор у гауссівському наближенні.

**Наближення Гаусса.** Для розрахунку нерівноважного статистичного оператора у гауссівському наближенні, врахувавши (5.33), релевантний статистичний оператор  $\rho_{\text{rel}}(t)$  запишемо у такому вигляді:

$$\rho_{\text{rel}}^{(G)}(t) = \exp \{ -\widehat{S}^{(G)}(t) \}, \quad (5.34)$$

де

$$\widehat{S}^{(G)}(t) = \ln Z_{\text{jell}} + \beta \left[ H - \frac{1}{SL} \sum_{\mathbf{q}, k} (\bar{\mu}_k(\mathbf{q}; t) \rho_k(\mathbf{q}) + \mathbf{A}_k(\mathbf{q}; t) \mathbf{p}_k(\mathbf{q})) \right] - \\ - \frac{1}{2} \left( \frac{\beta}{SL} \right)^2 \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \sum_{k_1, k_2} \left( B_{k_1}(\mathbf{q}_1; t) B_{k_2}(\mathbf{q}_2; t) \mathfrak{M}_{k_1, k_2}^{\rho \rho}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) + \right. \\ \left. + \mathbf{A}_{k_1}(\mathbf{q}_1; t) \mathbf{A}_{k_2}(\mathbf{q}_2; t) \mathfrak{M}_{k_1, k_2}^{\mathbf{p} \mathbf{p}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \right) \quad (5.35)$$

— оператор ентропії. Для виключення з цього рівняння параметра  $\bar{\mu}_k(\mathbf{q}; t)$  використаємо термодинамічне співвідношення

$$\frac{\delta \Phi^{(G)}(t)}{\delta \frac{\beta}{SL} \bar{\mu}_k(\mathbf{q}; t)} = \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t,$$

з якого отримуємо, що

$$\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t = \frac{\beta}{SL} \sum_{\mathbf{q}', k'} (\bar{S}_{k'}(\mathbf{q}') - \bar{\mu}_{k'}(\mathbf{q}'; t)) \mathfrak{M}_{k', k}^{\rho \rho}(\mathbf{q}', \mathbf{q}), \quad (5.36)$$



де  $\bar{S}_k(\mathbf{q}) = N_{\text{ion}} S_k(\mathbf{q}) \delta \omega_k(\mathbf{q})$ .

Із (5.36) знаходимо фур'є-компоненту електрохімічного потенціалу

$$\bar{\mu}_k(\mathbf{q}; t) = \bar{S}_k(\mathbf{q}) - \left( \frac{\beta}{SL} \right)^{-1} \sum_{\mathbf{q}', k'} \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t [\mathfrak{M}^{\rho\rho}]_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}), \quad (5.37)$$

де  $[\mathfrak{M}^{\rho\rho}]_{k_1, k_2}^{-1}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$  — обернена матриця до матриці  $\mathfrak{M}_{k_1, k_2}^{\rho\rho}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$ ,

$$\sum_{\mathbf{q}'', k''} [\mathfrak{M}^{\rho\rho}]_{k, k''}^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'') \mathfrak{M}_{k'', k'}^{\rho\rho}(\mathbf{q}'', \mathbf{q}') = \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \delta_{k, k'},$$

З виразу (5.37) видно, що фур'є-образ електрохімічного потенціалу у гауссівському наближенні виражається через структурний фактор іонної підсистеми та фур'є-образ локальної частини псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії. Часова залежність описується середнім нерівноважним значенням густини електронів, різницеvim потенціалом  $\delta \omega_k(\mathbf{q})$  та функцією  $[\mathfrak{M}^{\rho\rho}]_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q})$ , яка є оберненою до парного незвідного середнього значення флуктуацій густини електронів. Подібно із (5.35) виключається параметр  $\mathbf{A}_k(\mathbf{q}; t)$ , використавши таке термодинамічне співвідношення у гауссівському наближенні:

$$\frac{\delta \Phi^{(G)}(t)}{\delta \frac{\beta}{SL} \mathbf{A}_k(\mathbf{q}; t)} = \langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle^t,$$

звідси отримуємо, що

$$\langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle^t = - \frac{\beta}{SL} \sum_{\mathbf{q}', k'} \mathbf{A}_{k'}(\mathbf{q}') \mathfrak{M}_{k', k}^{p p}(-\mathbf{q}', -\mathbf{q}). \quad (5.38)$$

Із (5.38) для фур'є-образу параметра  $\mathbf{A}_k(\mathbf{q}; t)$  знаходимо, що

$$\mathbf{A}_k(\mathbf{q}; t) = - \left( \frac{\beta}{SL} \right)^{-1} \sum_{\mathbf{q}', k'} \langle \mathbf{p}_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t [\mathfrak{M}^{p p}]_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}), \quad (5.39)$$

де  $[\mathfrak{M}^{p p}]_{k', k''}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}'')$  — обернена матриця до матриці  $\mathfrak{M}_{k', k''}^{p p}(\mathbf{q}', \mathbf{q}'')$ ,

$$\sum_{\mathbf{q}'', k''} [\mathfrak{M}^{p p}]_{k, k''}^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'') \mathfrak{M}_{k'', k'}^{p p}(\mathbf{q}'', \mathbf{q}') = \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \delta_{k, k'},$$

Часова залежність параметра  $\mathbf{A}_k(\mathbf{q}; t)$  описується середнім значенням оператора густини імпульсу, яке перенормоване через функцію  $[\mathfrak{M}^{p p}]_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q})$ , що є оберненою до парного незвідного середнього від флуктуацій оператора густини імпульсу електронів. Враховуючи вирази (5.37) та (5.39), оператор ентропії

набуває такого вигляду:

$$\begin{aligned}
 \widehat{S}^{(G)}(t) = & \ln Z_{\text{jell}} - \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \sum_{k_1, k_2} \left[ \langle \rho_{k_1}(\mathbf{q}_1) \rangle^t [\mathfrak{M}^{\rho\rho}]_{k_1, k_2}^{-1}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \langle \rho_{k_2}(\mathbf{q}_2) \rangle^t + \right. \\
 & \left. + \langle \mathbf{p}_{k_1}(\mathbf{q}_1) \rangle^t [\mathfrak{M}^{pp}]_{k_1, k_2}^{-1}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \langle \mathbf{p}_{k_2}(\mathbf{q}_2) \rangle^t \right] + \\
 & + \beta \left[ H - \frac{1}{SL} \sum_{\mathbf{q}, k} \left( \bar{S}_k(\mathbf{q}) - \left( \frac{\beta}{SL} \right)^{-1} \sum_{\mathbf{q}', k'} \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t [\mathfrak{M}^{\rho\rho}]_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) \right) \rho_k(\mathbf{q}) + \right. \\
 & \left. + \frac{1}{SL} \left( \frac{\beta}{SL} \right)^{-1} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \sum_{k, k'} \langle \mathbf{p}_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t [\mathfrak{M}^{pp}]_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \right]. \quad (5.40)
 \end{aligned}$$

Для розрахунку нерівноважного статистичного оператора (5.2) у гауссівському наближенні з врахуванням (5.34), (5.40) необхідно розкрити структуру проекційного оператора Кавасакі–Гантона (5.18), дію його та оператора Ліувілля на  $\rho_{\text{rel}}^{(G)}(t)$ . Врахувавши вирази (5.34), (5.40) та

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta \rho_{\text{rel}}^{(G)}(t)}{\delta \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t} &= - \sum_{\mathbf{q}', k'} (\rho_{k'}(\mathbf{q}'; \tau; t) - \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t) [\mathfrak{M}^{\rho\rho}]_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) \rho_{\text{rel}}^{(G)}(t), \\
 \frac{\delta \rho_{\text{rel}}^{(G)}(t)}{\delta \langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle^t} &= - \sum_{\mathbf{q}', k'} (\mathbf{p}_{k'}(\mathbf{q}'; \tau; t) - \langle \mathbf{p}_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t) [\mathfrak{M}^{pp}]_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) \rho_{\text{rel}}^{(G)}(t),
 \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned}
 \rho_{k'}(\mathbf{q}'; \tau; t) &= \int_0^1 d\tau (\rho_{\text{rel}}^{(G)}(t))^\tau \rho_{k'}(\mathbf{q}') (\rho_{\text{rel}}^{(G)}(t))^{-\tau}, \\
 \mathbf{p}_{k'}(\mathbf{q}'; \tau; t) &= \int_0^1 d\tau (\rho_{\text{rel}}^{(G)}(t))^\tau \mathbf{p}_{k'}(\mathbf{q}') (\rho_{\text{rel}}^{(G)}(t))^{-\tau},
 \end{aligned}$$

для проекційного оператора Кавасакі–Гантона знаходимо, що

$$\begin{aligned}
 P_{\text{rel}}^{(G)}(t) \rho' = & \left\{ \rho_{\text{rel}}^{(G)}(t) + \right. \\
 & + \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \sum_{k, k'} (\rho_{k'}(\mathbf{q}'; \tau, t) - \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t) [\mathfrak{M}^{\rho\rho}]_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t \rho_{\text{rel}}^{(G)}(t) \text{Sp } \rho' + \\
 & + \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \sum_{k, k'} (\mathbf{p}_{k'}(\mathbf{q}'; \tau, t) - \langle \mathbf{p}_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t) [\mathfrak{M}^{pp}]_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) \langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle^t \rho_{\text{rel}}^{(G)}(t) \text{Sp } \rho' - \\
 & - \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \sum_{k, k'} (\rho_{k'}(\mathbf{q}'; \tau, t) - \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t) [\mathfrak{M}^{\rho\rho}]_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) \text{Sp}(\rho_k(\mathbf{q}) \rho') \rho_{\text{rel}}^{(G)}(t) -
 \end{aligned}$$

$$- \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \sum_{k, k'} (\mathbf{p}_{k'}(\mathbf{q}'; \tau, t) - \langle \mathbf{p}_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t) [\mathfrak{M}^{pp}]_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) \text{Sp}(\mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rho') \Big\} \rho_{\text{rel}}^{(\text{G})}(t). \quad (5.41)$$

Дію оператора Ліувілля на  $\rho_{\text{rel}}^{(\text{G})}(t)$ , враховуючи (5.39), можна подати так:

$$\begin{aligned} iL_N \rho_{\text{rel}}^{(\text{G})}(t) = & \sum_{\mathbf{q}, k} W_{\rho \rho}^{(\text{G})}(k, \mathbf{q}; t) \int_0^1 d\tau (\rho_{\text{rel}}^{(\text{G})}(t))^\tau \dot{\rho}_k(\mathbf{q}) (\rho_{\text{rel}}^{(\text{G})}(t))^{-\tau} - \\ & - \sum_{\mathbf{q}, k} W_{\mathbf{p} \mathbf{p}}^{(\text{G})}(k, \mathbf{q}; t) \int_0^1 d\tau (\rho_{\text{rel}}^{(\text{G})}(t))^\tau \dot{\mathbf{p}}_k(\mathbf{q}) (\rho_{\text{rel}}^{(\text{G})}(t))^{-\tau}, \end{aligned} \quad (5.42)$$

де

$$\begin{aligned} W_{\rho \rho}^{(\text{G})}(k, \mathbf{q}; t) &= \frac{\beta}{SL} \bar{\mu}_k(\mathbf{q}; t) = \\ &= \frac{\beta}{SL} \left( \bar{\mathcal{S}}_k(\mathbf{q}) - \left( \frac{\beta}{SL} \right)^{-1} \sum_{\mathbf{q}', k'} \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t [\mathfrak{M}^{\rho \rho}]_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}) \right), \\ W_{\mathbf{p} \mathbf{p}}^{(\text{G})}(k, \mathbf{q}; t) &= \sum_{\mathbf{q}', k'} \langle \mathbf{p}_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t [\mathfrak{M}^{pp}]_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}), \\ \dot{\rho}_k(\mathbf{q}) &= iL_N \rho_k(\mathbf{q}), \quad \dot{\mathbf{p}}_k(\mathbf{q}) = iL_N \mathbf{p}_k(\mathbf{q}), \end{aligned}$$

Тоді, врахувавши вирази (5.41) та (5.42), для нерівноважного статистичного оператора отримуємо, що

$$\begin{aligned} \rho(t) = & \rho_{\text{rel}}^{(\text{G})}(t) - \sum_{\mathbf{q}, k} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T_{\text{rel}}^{(\text{G})}(t, t') \times \\ & \times \left\{ \int_0^1 d\tau (\rho_{\text{rel}}^{(\text{G})}(t'))^\tau I_{\rho}^{(\text{G})}(k, \mathbf{q}; t') (\rho_{\text{rel}}^{(\text{G})}(t'))^{1-\tau} W_{\rho \rho}^{(\text{G})}(k, \mathbf{q}; t') + \right. \\ & \left. + \int_0^1 d\tau (\rho_{\text{rel}}^{(\text{G})}(t'))^\tau I_{\mathbf{p}}^{(\text{G})}(k, \mathbf{q}; t') (\rho_{\text{rel}}^{(\text{G})}(t'))^{1-\tau} W_{\mathbf{p} \mathbf{p}}^{(\text{G})}(k, \mathbf{q}; t') \right\} dt', \end{aligned} \quad (5.43)$$

де

$$\begin{aligned} I_{\rho}^{(\text{G})}(k, \mathbf{q}; t') &= (1 - \mathcal{P}^{(\text{G})}(t')) iL_N \rho_k(\mathbf{q}), \\ I_{\mathbf{p}}^{(\text{G})}(k, \mathbf{q}; t') &= (1 - \mathcal{P}^{(\text{G})}(t')) iL_N \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \end{aligned}$$

— узагальнені потоки,  $\mathcal{P}^{(\text{G})}(t)$  — проекційний оператор типу Морі, дія якого на оператор є такою:

$$\mathcal{P}^{(G)}(t)\hat{A} = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \sum_{k, k'} \left\{ \delta \rho_{k'}(\mathbf{q}'; t) [\mathfrak{M}^{\rho\rho}]_{k', k''}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}'') \langle \rho_{k''}(\mathbf{q}'') \hat{A} \rangle_G^t + \right. \\ \left. + \delta \mathbf{p}_{k'}(\mathbf{q}'; t) [\mathfrak{M}^{pp}]_{k', k''}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}'') \langle \mathbf{p}_{k''}(\mathbf{q}'') \hat{A} \rangle_G^t \right\},$$

де

$$\langle \dots \rangle_G^t = \text{Sp} \left( \dots \rho_{\text{rel}}^{(G)}(t) \right), \\ \delta \rho_{k'}(\mathbf{q}'; t) = \rho_{k'}(\mathbf{q}') - \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t, \\ \delta \mathbf{p}_{k'}(\mathbf{q}'; t) = \mathbf{p}_{k'}(\mathbf{q}') - \langle \mathbf{p}_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t.$$

Причому, розкриваючи дію оператора  $\mathcal{P}^{(G)}(t')$  на  $iL_N \rho_k(\mathbf{q})$ , можна показати, що  $I_\rho^{(G)}(k, \mathbf{q}; t') = 0$ . Згідно з (5.43) нерівноважний статистичний оператор у гауссівському наближенні для  $\rho_{\text{rel}}^{(G)}(t)$  є функціоналом спостережуваних величин  $\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t$ ,  $\langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle^t$  та узагальнених потоків густини імпульсу  $I_\rho^{(G)}(k, \mathbf{q}; t')$ .

За допомогою нерівноважного статистичного оператора (5.43) для  $\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t$  та  $\langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle^t$  отримуємо такі рівняння переносу:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t + i k \mathbf{q} \frac{1}{m} \langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle^t = 0, \quad (5.44)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle^t + \sum_{\mathbf{q}', k'} \langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \dot{\rho}_{k'}(\mathbf{q}') \rangle_G^t W_{\rho\rho}^{(G)}(k', \mathbf{q}'; t) - \\ - \sum_{\mathbf{q}', k'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{\rho\rho}^{(G)}(k, \mathbf{q}; k', \mathbf{q}'; t, t') W_{\rho\rho}^{(G)}(k', \mathbf{q}'; t') dt' = 0, \quad (5.45)$$

де

$$\varphi_{\rho\rho}^{(G)}(k, \mathbf{q}; k', \mathbf{q}'; t, t') = \text{Sp} \left( I_\rho^{(G)}(k, \mathbf{q}; t) T_{\text{rel}}^{(G)}(t, t') \times \right. \\ \left. \times \int_0^1 d\tau (\rho_{\text{rel}}^{(G)}(t'))^\tau I_\rho^{(G)}(k', \mathbf{q}'; t') (\rho_{\text{rel}}^{(G)}(t'))^{1-\tau} \right) \quad (5.46)$$

— узагальнена функція пам'яті, яка описує дисипативні процеси. Тут враховано, що

$$\langle \dot{\mathbf{p}}_k(\mathbf{q}) \rangle_G^t = - \sum_{\mathbf{q}', k'} \langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \dot{\rho}_{k'}(\mathbf{q}') \rangle_G^t W_{\rho\rho}^{(G)}(k', \mathbf{q}'; t). \quad (5.47)$$

Вираз (5.46) є часовою кореляційною функцією узагальнених потоків

оператора густини імпульсу, усереднення в якій виконується із квазірівноважним статистичним оператором  $\rho_{\text{rel}}^{(\text{G})}(t)$  у гауссівському наближенні. Вираз  $\dot{\mathbf{p}}_k(\mathbf{q}) = iL_N \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) = i\mathbf{k} \mathbf{q} : \overset{\leftrightarrow}{T}_k(\mathbf{q})$  визначає оператор тензора в'язких напружень електронної підсистеми. Це означає, що узагальнена функція пам'яті (5.46) визначає узагальнений коефіцієнт в'язкості електронної підсистеми:

$$\varphi_{\mathbf{p}\mathbf{p}}^{(\text{G})}(k, \mathbf{q}; k', \mathbf{q}'; t, t') = -k \mathbf{q} : \eta^{(\text{G})}(k, \mathbf{q}; k', \mathbf{q}'; t, t') : k' \mathbf{q}'.$$

Зауважимо, що система рівнянь (5.44), (5.45) буде мати таку ж структуру і для слабонерівноважних процесів, але лише з єдиною заміною у відповідних усередненнях:  $\rho_{\text{rel}}^{(\text{G})}(t) \rightarrow \rho_0$ , тобто

$$\rho_{\text{rel}}^0(t) = \rho_0 \left\{ 1 + \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \sum_{k, k'} \left[ \delta \rho_{k'}(\mathbf{q}', t) [\widetilde{\mathfrak{M}}^{\rho\rho}]_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \rho_k(\mathbf{q}) \rho_0^{-\tau} + \right. \right. \\ \left. \left. + \delta \mathbf{p}_{k'}(\mathbf{q}', t) [\widetilde{\mathfrak{M}}^{pp}]_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rho_0^{-\tau} \right] \right\},$$

де  $\rho_0$  — рівноважний статистичний оператор системи.

Далі розглянуто наступне за гауссівським наближення для квазірівноважної статистичної суми, коли враховуються статичні кореляції між оператором густини електронів та оператором густини їх імпульсу на рівні рівноважних середніх моментів третього порядку.

**Наближення третіх незвідних середніх. Нелінійні рівняння гідродинаміки в'язко-еластичного опису.** Згідно з (5.30), (5.31), релевантний статистичний оператор  $\rho_{\text{rel}}(t)$  у наближенні третіх кумулянтних середніх має такий вигляд:

$$\rho_{\text{rel}}^{(\text{G}+1)}(t) = \exp \{ -\hat{S}^{(\text{G}+1)}(t) \}, \quad (5.48)$$

де

$$\hat{S}^{(\text{G}+1)}(t) = \ln Z_{\text{jell}} + \quad (5.49) \\ + \beta \left[ H - \frac{1}{SL} \sum_{\mathbf{q}, k} (\bar{\mu}_k(\mathbf{q}; t) \rho_k(\mathbf{q}) + A_k(\mathbf{q}; t) \mathbf{p}_k(\mathbf{q})) \right] - \Phi^{(\text{G}+1)}(t),$$

$$\begin{aligned}
\Phi^{(G+1)}(t) = & \frac{1}{2} \left( \frac{\beta}{SL} \right)^2 \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \sum_{k_1, k_2} \left[ B_{k_1}(\mathbf{q}_1; t) \mathfrak{M}_{k_1, k_2}^{\rho \rho}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) B_{k_2}(\mathbf{q}_2; t) + \right. \\
& \left. + \mathbf{A}_{k_1}(\mathbf{q}_1; t) \mathfrak{M}_{k_1, k_2}^{\rho \rho}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \mathbf{A}_{k_2}(\mathbf{q}_2; t) \right] + \\
& + \frac{i}{3!} \left( \frac{\beta}{SL} \right)^3 \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} \sum_{k_1, k_2, k_3} \left[ B_{k_1}(\mathbf{q}_1; t) B_{k_2}(\mathbf{q}_2; t) B_{k_3}(\mathbf{q}_3; t) \mathfrak{M}_{k_1, k_2, k_3}^{\rho \rho \rho}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) + \right. \\
& \left. + 3 \mathbf{A}_{k_1}(\mathbf{q}_1; t) \mathfrak{M}_{k_1, k_2, k_3}^{\rho \rho \rho}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) \mathbf{A}_{k_2}(\mathbf{q}_2; t) B_{k_3}(\mathbf{q}_3; t) \right]. \quad (5.50)
\end{aligned}$$

Для того, щоб отримати явний вигляд нерівноважного статистичного оператора та рівнянь переносу у наближенні (5.48) необхідно виключити параметри  $\bar{\mu}_k(\mathbf{q}; t)$  та  $\mathbf{A}_k(\mathbf{q}; t)$  із виразу (5.49). Як і у випадку гауссівського наближення, для цього використовуємо такі термодинамічні співвідношення:

$$\frac{\delta \Phi^{(G+1)}(t)}{\delta \frac{\beta}{SL} \bar{\mu}_k(\mathbf{q}; t)} = \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t, \quad (5.51)$$

$$\frac{\delta \Phi^{(G+1)}(t)}{\delta \frac{\beta}{SL} \mathbf{A}_k(\mathbf{q}; t)} = \langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle^t. \quad (5.52)$$

Враховавши структуру  $\Phi^{(G+1)}(t)$  у виразі для  $\hat{S}^{(G+1)}(t)$ , із (5.51) отримуємо таке рівняння для визначення електрохімічного потенціалу електронної підсистеми напівобмеженого металу:

$$\begin{aligned}
\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t = & \frac{\beta}{SL} \sum_{\mathbf{q}_1, k_1} B_{k_1}(\mathbf{q}_1; t) \mathfrak{M}_{k_1, k}^{\rho \rho}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}) + \\
& + \frac{i}{2!} \left( \frac{\beta}{SL} \right)^2 \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \sum_{k_1, k_2} \left[ B_{k_1}(\mathbf{q}_1; t) \mathfrak{M}_{k_1, k_2, k}^{\rho \rho \rho}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}) B_{k_2}(\mathbf{q}_2; t) - \right. \\
& \left. - 3 \mathbf{A}_{k_1}(\mathbf{q}_1; t) \mathfrak{M}_{k_1, k_2, k}^{\rho \rho \rho}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}) \mathbf{A}_{k_2}(\mathbf{q}_2; t) \right], \quad (5.53)
\end{aligned}$$

а для визначення  $\mathbf{A}_k(\mathbf{q}; t)$  із (5.52) знаходимо таке рівняння:

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle^t = & - \frac{\beta}{SL} \sum_{\mathbf{q}_1, k_1} \mathbf{A}_{k_1}(\mathbf{q}_1; t) \mathfrak{M}_{k_1, k}^{\rho \rho}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}) - \\
& - i \left( \frac{\beta}{SL} \right)^2 \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \sum_{k_1, k_2} \mathbf{A}_{k_1}(\mathbf{q}_1; t) \mathfrak{M}_{k_1, k_2, k}^{\rho \rho \rho}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}) B_{k_2}(\mathbf{q}_2; t). \quad (5.54)
\end{aligned}$$

Далі застосуємо наближення [375], яке полягає в лінеаризації рівнянь (5.53), (5.54) з використанням значень  $\bar{\mu}_k(\mathbf{q}; t)$  (5.37) та  $\mathbf{A}_k(\mathbf{q}; t)$  (5.39) у гауссівському

наближенні. Тоді із (5.54) отримуємо, що

$$\langle p_k(q) \rangle^t = -\frac{\beta}{SL} \sum_{q_1, k_1} A_{k_1}(q_1; t) G_{k_1, k}^{(3)}(q_1, q; t), \quad (5.55)$$

$$G_{k_1, k}^{(3)}(q_1, q; t) = \mathfrak{M}_{k_1, k}^{p p}(q_1, q) + \\ + i \sum_{q', q_2} \sum_{k', k_2} \langle \rho_{k'}(q'; t) \rangle^t [\mathfrak{M}^{\rho \rho}]_{k', k_2}^{-1}(q', q_2) \mathfrak{M}_{k_1, k_2, k}^{p p \rho}(q_1, q_2, q). \quad (5.56)$$

Із співвідношення (5.55) отримуємо, що

$$A_{k_1}(q_1; t) = -\left(\frac{\beta}{SL}\right)^{-1} \sum_{q', k'} \langle p_{k'}(q') \rangle^t [G^{(3)}]_{k', k_1}^{-1}(q', q_1; t), \quad (5.57)$$

де  $[G^{(3)}]_{k_1, k}^{-1}(q_1, q; t)$  — обернена матриця до матриці  $G_{k_1, k}^{(3)}(q_1, q; t)$ ,

$$\sum_{q'', k''} [G^{(3)}]_{k', k''}^{-1}(q', q''; t) G_{k'', k_1}^{(3)}(q'', q_1; t) = \delta_{q', q_1} \delta_{k', k_1}.$$

Використавши (5.57) з врахуванням лінеаризації (5.53), рівняння для визначення  $\bar{\mu}_k(q; t)$  подамо у такому вигляді:

$$\langle \rho_k(q) \rangle^t = \frac{\beta}{SL} \sum_{q', k'} (\bar{S}_{k'}(q') - \bar{\mu}_{k'}(q'; t)) \mathfrak{M}_{k', k}^{\rho \rho}(q', q) + \\ + i \frac{\beta}{SL} \sum_{q_1, q_2, q'} \sum_{k_1, k_2, k'} \langle \rho_{k'}(q') \rangle^t [\mathfrak{M}^{\rho \rho}]_{k', k_1}^{-1}(q', q_1) \times \\ \times (\bar{S}_{k_2}(q_2) - \bar{\mu}_{k_2}(q_2; t)) \mathfrak{M}_{k_1, k_2, k}^{\rho \rho \rho}(q_1, q_2, q) - \\ - \frac{3i}{2!} \sum_{q', q''} \sum_{k', k''} \langle p_{k'}(q') \rangle^t K_{k', k'', k}^{p p \rho}(q', q'', q) \langle p_{k''}(q'') \rangle^t, \quad (5.58)$$

де

$$K_{k', k'', k}^{p p \rho}(q', q'', q) = \sum_{q_1, q_2} \sum_{k_1, k_2} [G^{(3)}]_{k', k_1}^{-1}(q', q_1; t) \mathfrak{M}_{k_1, k_2, k}^{p p \rho}(q_1, q_2, q) [G^{(3)}]_{k_2, k''}^{-1}(q_2, q''; t)$$

— функція, що враховує складне перенормування кумулянтного середнього «імпульс–імпульс–густина». Вираз (5.58) перепишемо, виділивши доданок із  $\bar{\mu}_k(q; t)$ :

$$\langle \rho_k(q) \rangle^t = \frac{\beta}{SL} G_k^{(1)}(q) - \frac{\beta}{SL} \sum_{q', k'} \bar{\mu}_{k'}(q'; t) G_{k', k}^{(2)}(q', q; t) - \\ - \frac{3i}{2!} \sum_{q', q''} \sum_{k', k''} \langle p_{k'}(q') \rangle^t K_{k', k'', k}^{p p \rho}(q', q'', q), \quad (5.59)$$

де

$$G_k^{(1)}(q) = \sum_{q', k'} \left( \bar{S}_{k'}(q') \mathfrak{M}_{k', k}^{\rho \rho}(q', q) + \right. \\ \left. + i \sum_{q_1, q_2} \sum_{k_1, k_2} \langle \rho_{k'}(q') \rangle^t [\mathfrak{M}^{\rho \rho}]_{k', k_1}^{-1}(q', q_1) \bar{S}_{k_2}(q_2) \mathfrak{M}_{k_1, k_2, k}^{\rho \rho}(q_1, q_2, q) \right),$$

$$G_{k', k}^{(2)}(q', q; t) = \mathfrak{M}_{k', k}^{\rho \rho}(q', q) + \\ + \sum_{q_1, q_2} \sum_{k_1, k_2} \langle \rho_{k'}(q') \rangle^t [\mathfrak{M}^{\rho \rho}]_{k', k_1}^{-1}(q', q_1) \mathfrak{M}_{k_1, k_2, k}^{\rho \rho}(q_1, q_2, q).$$

Із (5.59) отримуємо, що

$$\bar{\mu}_k(q; t) = - \left( \frac{\beta}{SL} \right)^{-1} \sum_{q', k'} \left( \langle \rho_{k'}(q') \rangle^t - \frac{\beta}{SL} G_{k'}^{(1)}(q') \right) [G^{(2)}]_{k', k}^{-1}(q', q; t) + \\ + \frac{3i}{2!} \left( \frac{\beta}{SL} \right)^{-1} \sum_{q', q''} \sum_{k', k''} \langle p_{k'}(q') \rangle^t \bar{K}_{k', k'', k}^{\rho \rho \rho}(q', q'', q; t) \langle p_{k''}(q'') \rangle^t, \quad (5.60)$$

де  $[G^{(2)}]_{k_2, k}^{-1}(q_2, q; t)$  — обернена матриця до матриці  $G_{k', k}^{(2)}(q', q; t)$ ,

$$\sum_{q'', k''} [G^{(2)}]_{k', k''}^{-1}(q', q''; t) G_{k'', k_1}^{(2)}(q'', q_1; t) = \delta_{q', q_1} \delta_{k', k_1},$$

$$\bar{K}_{k', k'', k}^{\rho \rho \rho}(q', q'', q; t) = \sum_{q_1, k_1} K_{k', k'', k_1}^{\rho \rho \rho}(q', q'', q_1; t) [G^{(2)}]_{k_1, k}^{-1}(q_1, q; t).$$

Тоді з врахуванням (5.60) та (5.57) оператор ентропії  $\hat{S}^{(G+1)}(t)$  (5.49) можна записати у такому вигляді:

$$\hat{S}^{(G+1)}(t) = \ln Z_{\text{jell}} + \beta H + \\ + \sum_{q, k} \left[ \sum_{q', k'} \left( \langle \rho_{k'}(q') \rangle^t - \frac{\beta}{SL} G_{k'}^{(1)}(q') \right) [G^{(2)}]_{k', k}^{-1}(q', q; t) \rho_k(q) - \right. \\ \left. - \frac{3i}{2!} \sum_{q', q''} \sum_{k', k''} \langle p_{k'}(q') \rangle^t \bar{K}_{k', k'', k}^{\rho \rho \rho}(q', q'', q; t) \langle p_{k''}(q'') \rangle^t \rho_k(q) \right] - \\ - \Phi^{(G+1)}(t),$$

де  $\Phi^{(G+1)}(t)$ , згідно з (5.50), (5.57) та (5.60), буде функцією високого порядку за параметрами скороченого опису  $\langle \rho_k(q) \rangle^t$ ,  $\langle p_k(q) \rangle^t$ , включаючи шостий за  $\langle p_k(q) \rangle^t$  і його структура є важливою для розрахунку проекційного оператора Кавасакі–Гантона (5.18) у доданках із  $\delta \rho_{\text{rel}}^{(G+1)}(t) / \delta \langle \rho_k(q) \rangle^t$ ,  $\delta \rho_{\text{rel}}^{(G+1)}(t) / \delta \langle p_k(q) \rangle^t$ .



Далі врахувавши, що

$$\begin{aligned} iL_N \rho_{\text{rel}}^{(G+1)}(t) = & \sum_{\mathbf{q}, k} \int_0^1 d\tau (\rho_{\text{rel}}^{(G+1)}(t))^\tau \dot{\rho}_k(\mathbf{q}) (\rho_{\text{rel}}^{(G+1)}(t))^{1-\tau} W_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}; t) - \\ & - \sum_{\mathbf{q}, k} \int_0^1 d\tau (\rho_{\text{rel}}^{(G+1)}(t))^\tau \dot{\mathbf{p}}_k(\mathbf{q}) (\rho_{\text{rel}}^{(G+1)}(t))^{1-\tau} W_{\mathbf{p}\mathbf{p}}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}; t), \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned} W_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}; t) = & \sum_{\mathbf{q}', k'} \left( \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t - \frac{\beta}{SL} G_{k'}^{(1)}(\mathbf{q}') \right) [G^{(2)}]_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}; t) - \\ & - \frac{3i}{2!} \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{q}''} \sum_{k', k''} \langle \mathbf{p}_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t \bar{K}_{k', k'', k}^{\mathbf{p}\mathbf{p}\rho}(\mathbf{q}', \mathbf{q}'', \mathbf{q}; t) \langle \mathbf{p}_{k''}(\mathbf{q}'') \rangle^t, \\ W_{\mathbf{p}\mathbf{p}}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}; t) = & \sum_{\mathbf{q}', k'} \langle \mathbf{p}_{k'}(\mathbf{q}') \rangle^t [G^{(3)}]_{k', k}^{-1}(\mathbf{q}', \mathbf{q}; t), \end{aligned}$$

згідно з (5.17) отримуємо нерівноважний статистичний оператор у такому вигляді:

$$\begin{aligned} \rho(t) = & \rho_{\text{rel}}^{(G+1)}(t) - \sum_{\mathbf{q}, k} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T_{\text{rel}}^{(G+1)}(t, t') (1 - \mathcal{P}_{\text{rel}}^{(G+1)}(t')) \times \\ & \times \left[ \int_0^1 d\tau (\rho_{\text{rel}}^{(G+1)}(t'))^\tau \dot{\rho}_k(\mathbf{q}) (\rho_{\text{rel}}^{(G+1)}(t'))^{1-\tau} W_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}; t') + \right. \\ & \left. + \int_0^1 d\tau (\rho_{\text{rel}}^{(G+1)}(t'))^\tau \dot{\mathbf{p}}_k(\mathbf{q}) (\rho_{\text{rel}}^{(G+1)}(t'))^{1-\tau} W_{\mathbf{p}\mathbf{p}}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}; t) \right] dt', \end{aligned}$$

за допомогою якого рівняння переносу для параметрів скороченого опису

$\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t$  та  $\langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle^t$  запишемо так:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t = & \langle \dot{\rho}_k(\mathbf{q}) \rangle_{(G+1)}^t - \\ & - \sum_{\mathbf{q}', k'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \Phi_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t') W_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}; t') dt' - \\ & - \sum_{\mathbf{q}', k'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \Phi_{\rho\mathbf{p}}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t') W_{\mathbf{p}\mathbf{p}}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}; t') dt', \quad (5.61) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle^t = \langle \dot{\mathbf{p}}_k(\mathbf{q}) \rangle_{(G+1)}^t -$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_{\mathbf{q}', k'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \Phi_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t') W_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}; t') dt' - \\
& - \sum_{\mathbf{q}', k'} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \Phi_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t') W_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}; t') dt', \quad (5.62)
\end{aligned}$$

де  $\langle \dots \rangle_{(G+1)}^t = \text{Sp}(\dots \rho_{\text{rel}}^{(G+1)}(t))$ ,  $\Phi_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t')$ ,  $\Phi_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t')$ ,  $\Phi_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t')$ ,  $\Phi_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t')$  — узагальнені ядра переносу, які описують дифузійні, в'язко-дифузійні та в'язкі процеси для електронної підсистеми напівобмеженого металу. Зокрема, ядра переносу  $\Phi_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t')$  та  $\Phi_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t')$  є такими:

$$\begin{aligned}
\Phi_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t') &= \left\langle \dot{\rho}_k(\mathbf{q}) T_{\text{rel}}^{(G+1)}(t, t') (1 - \mathcal{P}_q^{(G+1)}(t')) \times \right. \\
&\quad \times \left. \int_0^1 d\tau (\rho_{\text{rel}}^{(G+1)}(t'))^\tau \dot{\rho}_{k'}(\mathbf{q}') (\rho_{\text{rel}}^{(G+1)}(t'))^{-\tau} \right\rangle_{(G+1)}^{t'} = \\
&= k \mathbf{q} \cdot D^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t') \cdot k' \mathbf{q}', \\
\Phi_{\rho\rho}^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t') &= \left\langle \dot{\rho}_k(\mathbf{q}) T_{\text{rel}}^{(G+1)}(t, t') (1 - \mathcal{P}_{\text{rel}}^{(G+1)}(t')) \times \right. \\
&\quad \times \left. \int_0^1 d\tau (\rho_{\text{rel}}^{(G+1)}(t'))^\tau \dot{\rho}_{k'}(\mathbf{q}') (\rho_{\text{rel}}^{(G+1)}(t'))^{-\tau} \right\rangle_{(G+1)}^{t'} = \\
&= k \mathbf{q} : \eta^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t') : k' \mathbf{q}',
\end{aligned}$$

де  $D^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t')$ ,  $\eta^{(G+1)}(k, \mathbf{q}, k', \mathbf{q}'; t, t')$  — коефіцієнти нелінійної дифузії та нелінійної в'язкості електронної підсистеми напівобмеженого металу. Узагальнені рівняння переносу (5.61) та (5.62), як і нерівноважний статистичний оператор, є сильно нелінійними порівняно із рівняннями переносу (5.44) та (5.45), що відповідають гауссівському наближенню для  $\rho_{\text{rel}}^{(G)}(t)$ .

Отже, для опису в'язко-еластичних процесів для електронної підсистеми напівобмеженого металу застосовано метод нерівноважного статистичного оператора, коли параметрами скороченого опису є нерівноважне середнє значення густини електронів та густини їх імпульсу. Для такої системи методом функціонального інтегрування розраховано квазірівноважну статистичну суму

у випадку локального псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії в металі у гауссівському та наступному за ним наближеннях за динамічними електронними кореляціями. На основі них отримано вирази для нерівноважного статистичного оператора у гауссівському та наступному за ним наближеннях за динамічними електронними кореляціями, що дає можливість вийти за межі лінійного наближення за градієнтами електрохімічного потенціалу та середньої густини швидкості електронів. У відповідних наближеннях для нерівноважного статистичного оператора отримано узагальнені рівняння переносу для нерівноважних середніх значень густин електронів та їх імпульсу, які можуть застосовуватись для опису сильно нерівноважних процесів для електронної підсистеми напівобмеженого металу. Узагальнені ядра переносу, що пов'язані, зокрема, з узагальненим коефіцієнтом в'язкості електронної підсистеми напівобмеженого металу, та входять у відповідні рівняння переносу розраховуються з квазірівноважним статистичним оператором у відповідних наближеннях: гауссівському (5.34) та наступному за ним (5.48). Важливим моментом у такому підході є те, що часові кореляційні функції, узагальнені ядра переносу розраховуються із квазірівноважним статистичним оператором у відповідному наближенні та є функціоналами спостережуваних величин  $\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t$ ,  $\langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle^t$  певного порядку. Окремий і важливий інтерес у такому підході становлять дослідження динамічного структурного фактора для нерівноважної електронної підсистеми напівобмеженого металу.

### 5.3. Висновки

Для опису електродифузійних процесів для електронної підсистеми напівобмеженого металу застосовано метод нерівноважного статистичного оператора, коли єдиним параметром скороченого опису є нерівноважне середнє значення густини електронів. Для такої системи розраховано квазірівноважну статистичну суму у разі локального псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії в металі у гауссівському та вищих наближеннях за динамічними електронними кореляціями. На основі них отримано вирази для нерівноважного статистично-

го оператора у гауссівському та наступному за ним наближеннях за динамічними електронними кореляціями, що дає можливість вийти за межі лінійного наближення за електрохімічним потенціалом. У відповідних наближеннях для нерівноважного статистичного оператора отримано узагальнені рівняння переносу (узагальнені рівняння дифузії) для нерівноважного середнього значення густини електронів, які можуть застосовуватись для опису сильно нерівноважних процесів для електронної підсистеми напівобмеженого металу. Узагальнені коефіцієнти дифузії електронів напівобмеженого металу, які входять у відповідні рівняння переносу, розраховуються з квазірівноважним статистичним оператором у гауссівському та наступному за ним наближеннях. Важливим моментом у такому підході є те, що часові кореляційні функції, узагальнені коефіцієнти дифузії розраховуються із релевантним (квазірівноважним) статистичним оператором у відповідному наближенні та є функціоналами спостережуваних величин  $\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t$  певного порядку.

Описано в'язко-еластичні процеси для електронної підсистеми напівобмеженого металу, застосували метод нерівноважного статистичного оператора, коли параметрами скороченого опису є нерівноважне середнє значення густини електронів та густини їх імпульсу. Розраховано квазірівноважну статистичну суму у разі локального псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії в металі та нерівноважний статистичний оператор у гауссівському та наступному за ним наближеннях за динамічними електронними кореляціями, що дає можливість вийти за межі лінійного наближення за градієнтами електрохімічного потенціалу та середньої густини швидкості електронів. Отримано узагальнені рівняння нелінійної гідродинаміки для нерівноважних середніх значень густин електронів та їх імпульсу, які можуть застосовуватись для опису сильно нерівноважних процесів для електронної підсистеми напівобмеженого металу. Узагальнені ядра переносу, що пов'язані, зокрема, з узагальненим коефіцієнтом в'язкості електронної підсистеми напівобмеженого металу, які входять у відповідні рівняння переносу, розраховуються з квазірівноважним статистичним

оператором у відповідних наближеннях: гауссівському (5.34) та наступному за ним (5.48). При цьому часові кореляційні функції, узагальнені ядра переносу розраховуються із релевантним (квазірівноважним) статистичним оператором у відповідних наближеннях і є функціоналами спостережуваних величин  $\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t$ ,  $\langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle^t$  певного порядку. У той же час нерівноважні середні  $\langle \rho_k(\mathbf{q}) \rangle^t$ ,  $\langle \mathbf{p}_k(\mathbf{q}) \rangle^t$  входять в усереднені рівняння Максвелла (5.27) і у такий спосіб отримано тісний зв'язок в'язко-еластичних процесів переносу із електромагнітними процесами.

## РОЗДІЛ 6

### НЕРІВНОВАЖНИЙ КВАНТОВО-СТАТИСТИЧНИЙ ОПИС РЕАКЦІЙНО-ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ У СТАТИСТИКАХ РЕНІ ТА ГІББСА

У цьому розділі розроблено один із підходів формулювання екстенсивної статистичної механіки нерівноважних процесів [63] на основі методу нерівноважного статистичного оператора Зубарева [18–21] та принципу максимуму ентропії Рені. Запропонований підхід застосовано до опису реакційно-дифузійних процесів у системі «метал–адсорбат–газ», на основі якого для випадку  $q = 1$ , що відповідає статистиці Гіббса, описано реакційно-дифузійні процеси в системі «метал–промотори–адсорбат–газ». За допомогою отриманого у цьому розділі нерівноважного статистичного оператора побудовано узагальнені рівняння переносу для в'язко-реакційно-дифузійної моделі системи «метал–промотори–адсорбат–газ», які детально проаналізовано у випадку слабонерівноважних процесів. У запропонованому підході отримано рівняння хімічних реакцій типу Кеттано.

На основі узагальнених рівнянь переносу обґрунтовано та побудовано математичну модель реакційно-дифузійних процесів для механізму Ленгмюра–Гіншелвуда на поверхні платинового каталізатора у разі двокомпонентної суміші частинок.

Запропоновано новий підхід для розрахунку площі поперечного перерізу розсіяння іонізованих атомів у полі вістря детектора, який полягає у поєднанні класичного опису процесу наближення атома до вістря та квантового опису процесу іонізації атома. Це дало змогу отримати співмірні з експериментальними даними значення площей поперечного перерізу розсіяння іонізованих атомів гелію для різних температур.

Основні результати цього розділу опубліковано у працях [377–379].

### 6.1. Нерівноважний статистичний оператор для системи «метал–адсорбат–газ»

У цьому підрозділі розвинуто статистичний підхід узгодженого опису реакційно-дифузійних процесів у системі «метал–адсорбат–газ» із використанням методу нерівноважного статистичного оператора Зубарева в статистиці Рені.

Для послідовного опису процесів взаємодії атомів газу з електронною підсистемою металу та адсорбованими на його поверхні атомами газу необхідно врахувати цілий ряд характерних особливостей, які пов'язані з ефектами екранування та поверхневою дифузією. Розглядаємо систему «метал–адсорбат–газ». Нехай під час взаємодії атомів (молекул) газу з поверхнею металу частина їх адсорбується,  $N_a$  — кількість неадсорбованих атомів (молекул),  $N_{\bar{a}}$  — кількість адсорбованих атомів (молекул) на поверхні металу. Підсистему атомів газу розглядаємо як класичну систему взаємодіючих частинок з гамільтоніаном

$$H_a = \sum_{j=1}^{N_a} \frac{P_j^2}{2M_a} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'=1}^{N_a} V_{aa}(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|),$$

де  $\mathbf{P}_j$  — імпульс атома (молекули) газу,  $M_a$  — його маса,  $\mathbf{R}_j$  — радіус–вектор  $j$ -го атома (молекули) газу,  $V_{aa}(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|)$  — парний потенціал взаємодії двох атомів (молекул) газу.

Атоми (молекули) газу взаємодіють з електронами підсистеми «метал–адсорбат», іонами металу та адсорбованими атомами. Цю частину енергії взаємодії позначимо  $H_a^{\text{int}}$ ,

$$H_a^{\text{int}} = \sum_{j=1}^{N_a} \sum_{i=1}^{N_e} V_{ae}(|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|) + \sum_{j=1}^{N_a} \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} V_{ai}(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|) + \sum_{j=1}^{N_a} \sum_{i=1}^{N_{\bar{a}}} V_{a\bar{a}}(|\mathbf{R}_j - \bar{\mathbf{R}}_i|),$$

де  $\mathbf{r}_i$  — радіус–вектор  $i$ -го електрона,  $\bar{\mathbf{R}}_i$  — радіус–вектор  $i$ -го адсорбованого на поверхні металу атома,  $V_{ae}$  — потенціал взаємодії електронів металу з атомами газу,  $V_{ai}$  — потенціал взаємодії атома газу з іоном металу,  $V_{a\bar{a}}$  — потенціал взаємодії атома газу з адсорбованим атомом (молекулою),  $N_e$  — загальна кількість

електронів,  $N_{\text{ion}}$  — кількість іонів металу.

Електрони системи «метал–адсорбат» взаємодіють між собою, з іонами металу з мікроскопічною густиною заряду  $\hat{\rho}_i(\mathbf{R})$ , іонами адсорбованих на поверхні металу атомів газу з густиною заряду  $\hat{\rho}_{\bar{a}}(\bar{\mathbf{R}})$ . Гамільтоніан електронної підсистеми складається з кінетичної енергії, енергії кулонівської міжелектронної взаємодії, потенціалів взаємодії електронів з іонами металу та адсорбованими атомами газу, тобто

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \int d\mathbf{R} \frac{e \hat{\rho}_i(\mathbf{R})}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \int d\bar{\mathbf{R}} \frac{e \hat{\rho}_{\bar{a}}(\bar{\mathbf{R}})}{|\mathbf{r}_i - \bar{\mathbf{R}}|}.$$

Крім цього, необхідно ще врахувати кінетичну енергію адсорбованих атомів газу на поверхні металу, потенціальну енергію взаємодії між адсорбованими атомами, потенціальну енергію міжіонної взаємодії та потенціальну енергію взаємодії між адсорбованими атомами газу та іонами металу:

$$H_i^{\text{int}} = -\frac{\hbar^2}{2M_{\bar{a}}} \sum_{j=1}^{N_{\bar{a}}} \Delta_j + \frac{1}{2} \int d\bar{\mathbf{R}} \int d\bar{\mathbf{R}}' \frac{\hat{\rho}_{\bar{a}}(\bar{\mathbf{R}}) \hat{\rho}_{\bar{a}}(\bar{\mathbf{R}}')}{|\bar{\mathbf{R}} - \bar{\mathbf{R}}'|} + \\ + \int d\bar{\mathbf{R}} \int d\mathbf{R}' \frac{\hat{\rho}_{\bar{a}}(\bar{\mathbf{R}}) \hat{\rho}_i(\mathbf{R}')}{|\bar{\mathbf{R}} - \mathbf{R}'|} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{R}' \frac{\hat{\rho}_i(\mathbf{R}) \hat{\rho}_i(\mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|}.$$

Отже, повний гамільтоніан системи має такий вигляд:

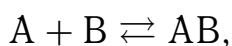
$$H = H_e + H_i^{\text{int}} + H_a + H_a^{\text{int}} + \sum_{\alpha=\{j,a,\bar{a}\}} \sum_{l=1}^{N_{\alpha}} U_{\alpha}(\mathbf{R}_f),$$

де  $U_{\alpha}(\mathbf{R}_f)$  — неоднорідний ефективний потенціал поверхні, що формується колективними ефектами в системі «метал–адсорбат–газ».

Узгоджений опис кінетики електронів металу та хімічних реакцій між адсорбованими на ній атомами вимагає врахування як ефектів екранування, так і поверхневої дифузії для адсорбованих атомів та дифузії газової фази. Зокрема, біля поверхні металу в неоднорідному електричному полі, що створюється електронами провідності та локалізованими електронами (наприклад,  $d$ -електронами перехідних металів) та іонами поверхні металу, молекули газу поляризуються та можуть зазнавати дисоціації, іонізації. Продукти дисоціації в кінцевому результаті адсорбуються на поверхні металу. Саме так протікає



дисоціація молекул газу в багатьох каталітичних реакціях [380–382]. Далі продукти дисоціації різних молекул, що адсорбовані на поверхні металу, вступають у хімічні реакції, енергетичний поріг яких значно нижчий за той, який є в об'ємних умовах без каталізатора. Після цього продукти реакцій десорбуються з поверхні. Сучасні каталітичні реакції на поверхні, як правило, бімолекулярні, тобто



хоча в процесі їх перебігу активну участь приймають електрони поверхні металу. Це проявляється через електрон–іон–молекулярні взаємодії.

Гамільтоніан системи «метал–адсорбат–газ» має такий вигляд [24]:

$$H = H' + H_{\text{reac}}, \quad H' = H_a + H_a^{\text{int}},$$

де  $H_a$  — гамільтоніан газової підсистеми, атоми (молекули) якої розглядаються класично,  $H_a^{\text{int}}$  — гамільтоніан, який описує взаємодії між атомами (молекулами) газу та адсорбованими на поверхні металу атомами,  $H_{\text{reac}}$  — гамільтоніан взаємодії для хімічних реакцій між адсорбованими атомами на поверхні металу такого типу:

$$H_{\text{reac}} = \sum_{\bar{a}, \bar{b}, \bar{a}', \bar{b}'} \left[ \langle \bar{a}', \bar{b}' | \Phi_{\text{reac}} | \bar{a}, \bar{b} \rangle \hat{q}_{\bar{a}'}^\dagger \hat{q}_{\bar{b}'}^\dagger \hat{q}_{\bar{a}} \hat{q}_{\bar{b}} + \langle \bar{a}', \bar{b}' | \Phi_{\text{reac}} | \bar{a}, \bar{b} \rangle^* \hat{q}_{\bar{a}}^\dagger \hat{q}_{\bar{b}}^\dagger \hat{q}_{\bar{a}'} \hat{q}_{\bar{b}'} \right] \quad (6.1)$$

з амплітудами реакцій  $\langle \bar{a}', \bar{b}' | \Phi_{\text{reac}} | \bar{a}, \bar{b} \rangle = \langle \bar{a}, \bar{b} | \Phi_{\text{reac}} | \bar{a}', \bar{b}' \rangle$  між реагентами  $A, B$  і продуктами реакцій  $AB$ , які вважаємо відомими з квантової механіки (надалі використовуються індекси  $\bar{a}, \bar{b}$  та  $\bar{a}', \bar{b}'$  для станів реагентів  $A, B$  (атомів або молекул) і для станів атомів у продуктах реакцій  $AB$ ). Тут  $\hat{q}_{\bar{a}'}^\dagger, \hat{q}_{\bar{b}'}^\dagger, \hat{q}_{\bar{a}}^\dagger, \hat{q}_{\bar{b}}^\dagger$  та  $\hat{q}_{\bar{a}'}, \hat{q}_{\bar{b}'}, \hat{q}_{\bar{a}}, \hat{q}_{\bar{b}}$  є операторами народження та знищення станів атомів  $\bar{a}', \bar{b}', \bar{a}$  і  $\bar{b}$  для молекул  $AB, A$  і  $B$ .

Для узгодженого опису атомних реакційно-дифузійних процесів у системі «метал–адсорбат–газ» за основні параметри скороченого опису обрано середні значення густин кількості неадсорбованих і адсорбованих на поверхні металу

атомів (молекул) газу [24]:

$$\langle \hat{n}_a(\mathbf{R}) \rangle^t = \text{Sp} (\hat{n}_a(\mathbf{R}) \rho(t)), \quad (6.2)$$

$$\langle \hat{n}_a^\nu(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t = \text{Sp} (\hat{n}_a^\nu(\bar{\mathbf{R}}) \rho(t)), \quad (6.3)$$

де  $\hat{n}_a(\mathbf{R}) = \sum_{j=1}^{N_a} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j)$  — мікроскопічна густина кількості атомів (молекул) газу,  $\hat{n}_a^\nu(\bar{\mathbf{R}})$  — оператор густини кількості атомів (молекул) газу, які адсорбовані у стані  $\nu$  на поверхні металу

$$\hat{n}_a^\nu(\bar{\mathbf{R}}) = \sum_{j=1}^{N_a} \hat{\psi}_{\nu j}^\dagger(\bar{\mathbf{R}}) \hat{\psi}_{\nu j}(\bar{\mathbf{R}}),$$

$\hat{\psi}_{\nu j}^\dagger(\bar{\mathbf{R}})$  та  $\hat{\psi}_{\nu j}(\bar{\mathbf{R}})$  — оператори народження та знищення адсорбованих атомів газу в стані  $\nu$  на поверхні металу, які задовольняють комутаційні співвідношення бозе-типу. Оскільки у цій моделі явно не розглядається поверхня каталізатора, то під станами  $\nu$  і  $\mu$  слід розуміти адсорбційні центри, в яких можуть перебувати атоми.

Крім того, за ще один параметр скороченого опису вибрано нерівноважну парну функцію розподілу адсорбованих атомів на поверхні металу

$$\langle \hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') \rangle^t = \text{Sp} (\hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') \rho(t)), \quad (6.4)$$

де  $\hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') = \hat{n}_{\bar{a}}^\nu(\bar{\mathbf{R}}) \hat{n}_{\bar{b}}^\mu(\bar{\mathbf{R}}')$ . Таке введення нерівноважної парної функції розподілу для адсорбованих атомів є розширенням кількості параметрів скороченого опису з метою опису хімічних реакцій та колективних ефектів на поверхні металу. Якщо між адсорбованими атомами виникає хімічний зв'язок, який стимульований поверхнею металу, то перейшовши від систем координат, що пов'язана з кожним атомом  $\hat{n}_{\bar{a}}^\nu(\bar{\mathbf{R}})$  та  $\hat{n}_{\bar{b}}^\mu(\bar{\mathbf{R}}')$ , до системи центрів мас, знайдемо координату  $L_{\bar{a}\bar{b}}$  молекули (кластера), що складається з двох атомів у станах  $\mu$  та  $\nu$ . Тоді  $\langle \hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') \rangle^t$  буде середньою густиною кількості молекул, які утворилися внаслідок хімічної реакції між адсорбованими атомами на поверхні металу. І навпаки, молекули, що складаються з двох атомів у станах  $\mu$  та  $\nu$  під дією неоднорідного електричного поля поверхні металу можуть спочатку дисоціювати на атоми, які далі адсорбуватимуться поверхнею металу. У тако-

му разі  $\langle \hat{G}_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') \rangle^t$  буде нерівноважною функцією розподілу адсорбованих атомів на поверхні металу. Згідно з (1.33) релевантний статистичний оператор для вибраного основного набору параметрів скороченого опису атомних реакційно-дифузійних процесів у системі «метал–адсорбат–газ» є таким:

$$\rho_{\text{rel}}(t) = \frac{1}{Z_{\text{R}}(t)} \left[ 1 - \frac{q-1}{q} \beta \left( \delta H(t) - \sum_a \int d\mathbf{R} \mu_a(\mathbf{R}; t) \delta \hat{n}_a(\mathbf{R}; t) - \right. \right. \\ \left. \left. - \sum_{\bar{a}} \sum_{\nu} \int d\bar{\mathbf{R}} \mu_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}; t) \delta \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}; t) - \right. \right. \\ \left. \left. - \sum_{\bar{a},\bar{b}} \sum_{\nu,\mu} \int d\bar{\mathbf{R}} \int d\bar{\mathbf{R}}' M_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t) \delta \hat{G}_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t) \right) \right]^{\frac{1}{q-1}}, \quad (6.5)$$

$$Z_{\text{R}}(t) = \text{Sp} \left[ 1 - \frac{q-1}{q} \beta \left( \delta H - \sum_a \int d\mathbf{R} \mu_a(\mathbf{r}; t) \delta \hat{n}_a(\mathbf{R}; t) - \right. \right. \\ \left. \left. - \sum_{\bar{a}} \sum_{\nu} \int d\bar{\mathbf{R}} \mu_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}; t) \delta \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}; t) - \right. \right. \\ \left. \left. - \sum_{\bar{a},\bar{b}} \sum_{\nu,\mu} \int d\bar{\mathbf{R}} \int d\bar{\mathbf{R}}' M_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t) \delta \hat{G}_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t) \right) \right]^{\frac{1}{q-1}}$$

— статистична сума релевантного статистичного оператора, де

$$\text{Sp}(\dots) = \prod_{\alpha} \int \frac{(dx)^{N_{\alpha}}}{N_{\alpha}! (2\pi\hbar)^{3N_{\alpha}}} \text{Sp}_{(\nu,\xi,\sigma)}(\dots), \quad dx = \{d\mathbf{R} d\mathbf{P}, d\bar{\mathbf{R}} d\bar{\mathbf{P}}\}, \quad N_{\alpha} = \{N_a, N_{\bar{a}}\},$$

$\text{Sp}_{(\nu,\xi,\sigma)}$  — усереднене підсумовування за всіма значеннями спіна та квантових чисел. Параметри  $\mu_a(\mathbf{R}; t)$ ,  $\mu_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}; t)$ ,  $M_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t)$  необхідно визначити із відповідних умов самоузгодження:

$$\langle \hat{n}_a(\mathbf{R}) \rangle^t = \langle \hat{n}_a(\mathbf{R}) \rangle_{\text{rel}}^t, \\ \langle \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t = \langle \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle_{\text{rel}}^t, \\ \langle \hat{G}_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') \rangle^t = \langle \hat{G}_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') \rangle_{\text{rel}}^t,$$

з яких знаходимо, що  $\mu_a(\mathbf{R}; t)$  — локальний хімічний потенціал атомів газу,  $\mu_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}; t)$  — локальний хімічний потенціал адсорбованого атома у стані  $\nu$  на поверхні металу,  $M_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t)$  — локальний хімічний потенціал кластера на

поверхні металу. Крім того,

$$\begin{aligned}\delta H(t) &= H - \langle H \rangle^t, & \delta \hat{n}_a(\mathbf{R}; t) &= \hat{n}_a(\mathbf{R}) - \langle \hat{n}_a(\mathbf{R}) \rangle^t, \\ \delta \hat{n}_a^\nu(\bar{\mathbf{R}}; t) &= \hat{n}_a^\nu(\bar{\mathbf{R}}) - \langle \hat{n}_a^\nu(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t, & \delta \hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t) &= \hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') - \langle \hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') \rangle^t.\end{aligned}$$

Згідно з (1.39) і (6.5) нерівноважний статистичний оператор системи «метал–адсорбат–газ» має такий вигляд:

$$\begin{aligned}\rho(t) &= \rho_{\text{rel}}(t) + \sum_a \int d\mathbf{R} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T(t, t') \times \\ &\quad \times \left( \int_0^1 d\tau \rho_{\text{rel}}^\tau(t') I_a(\mathbf{R}; t') \rho_{\text{rel}}^{1-\tau}(t') \beta \mu_a(\mathbf{R}; t') \right) dt' + \\ &+ \sum_{\bar{a}} \sum_{\nu} \int d\bar{\mathbf{R}} \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T(t, t') \times \\ &\quad \times \left( \int_0^1 d\tau \rho_{\text{rel}}^\tau(t') I_{\bar{a}}^\nu(\bar{\mathbf{R}}; t') \rho_{\text{rel}}^{1-\tau}(t') \beta \mu_{\bar{a}}^\nu(\bar{\mathbf{R}}; t') \right) dt' + \\ &+ \sum_{\bar{a}, \bar{b}} \sum_{\nu, \mu} \int d\bar{\mathbf{R}} \int d\bar{\mathbf{R}}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T(t, t') \times \\ &\quad \times \left( \int_0^1 d\tau \rho_{\text{rel}}^\tau(t') I_{\bar{G}_{\bar{a}, \bar{b}}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t') \rho_{\text{rel}}^{1-\tau}(t') \beta M_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t') \right) dt', \quad (6.6)\end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned}I_a(\mathbf{R}; t') &= (1 - P(t')) \frac{1}{q} \psi^{-1}(t) \dot{n}_a(\mathbf{R}), \\ I_{\bar{a}}^\nu(\bar{\mathbf{R}}; t') &= (1 - P(t')) \frac{1}{q} \psi^{-1}(t) \dot{n}_{\bar{a}}^\nu(\bar{\mathbf{R}}), \\ I_{\bar{G}_{\bar{a}, \bar{b}}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t') &= (1 - P(t')) \frac{1}{q} \psi^{-1}(t) \dot{\hat{G}}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}')\end{aligned} \quad (6.7)$$

— узагальнені потоки, які описують реакційно-дифузійні процеси,  $T(t, t')$  — оператор еволюції, в якому проекційні оператори  $P_{\text{rel}}(t')$  та  $P(t')$  визначені відповідно формулами (1.36) та (1.37). При цьому функція  $\psi(t)$  визначається та-

ким співвідношенням:

$$\begin{aligned} \psi(t) = 1 - \frac{q-1}{q} \beta \Big( & \delta H(t) - \sum_a \int d\mathbf{R} \mu_a(\mathbf{R}; t) \delta \hat{n}_a(\mathbf{R}; t) - \\ & - \sum_{\bar{a}} \sum_{\nu} \int d\bar{\mathbf{R}} \mu_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}; t) \delta \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}; t) - \\ & - \sum_{\bar{a}, \bar{b}} \sum_{\nu, \mu} \int d\bar{\mathbf{R}} \int d\bar{\mathbf{R}}' M_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t) \delta \hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t) \Big). \end{aligned}$$

За допомогою нерівноважного статистичного оператора (6.6) отримано самоузгоджені узагальнені рівняння переносу для середніх значень густин неадсорбованих і адсорбованих атомів та для парної нерівноважної функції розподілу адсорбованих атомів (молекул). Ця система має такий вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}_a(\mathbf{R}) \rangle^t = & \langle \dot{\hat{n}}_a(\mathbf{R}) \rangle_{\text{rel}}^t + \\ & + \sum_b \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{n_a, n_b}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mu_b(\mathbf{R}'; t') dt' + \\ & + \sum_{\bar{b}} \sum_{\nu'} \int d\bar{\mathbf{R}}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{n_a, n_{\bar{b}}}^{\nu'}(\mathbf{R}, \bar{\mathbf{R}}'; t, t') \beta \mu_{\bar{b}}^{\nu'}(\bar{\mathbf{R}}'; t') dt' + \end{aligned} \quad (6.8)$$

$$\begin{aligned} & + \sum_{\bar{a}', \bar{b}} \sum_{\nu', \mu'} \int d\bar{\mathbf{R}}' \int d\bar{\mathbf{R}}'' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{n_a, G_{\bar{a}', \bar{b}}}^{\nu', \mu'}(\mathbf{R}, \bar{\mathbf{R}}', \bar{\mathbf{R}}''; t, t') \beta M_{\bar{a}', \bar{b}}^{\nu', \mu'}(\bar{\mathbf{R}}', \bar{\mathbf{R}}''; t') dt', \\ \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t = & \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}), H'] \rangle_{\text{rel}}^t + \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}), H_{\text{reac}}] \rangle_{\text{rel}}^t + \\ & + \sum_b \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{n_{\bar{a}}, n_b}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}, \mathbf{R}'; t, t') \beta \mu_b(\mathbf{R}'; t') dt' + \\ & + \sum_{\bar{b}} \sum_{\nu'} \int d\bar{\mathbf{R}}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{n_{\bar{a}}, n_{\bar{b}}}^{\nu, \nu'}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t, t') \beta \mu_{\bar{b}}^{\nu'}(\bar{\mathbf{R}}'; t') dt' + \end{aligned} \quad (6.9)$$

$$+ \sum_{\bar{a}', \bar{b}} \sum_{\nu', \mu'} \int d\bar{\mathbf{R}}' \int d\bar{\mathbf{R}}'' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{n_{\bar{a}}, G_{\bar{a}', \bar{b}}}^{\nu, \nu', \mu'}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}', \bar{\mathbf{R}}''; t, t') \beta M_{\bar{a}', \bar{b}}^{\nu', \mu'}(\bar{\mathbf{R}}', \bar{\mathbf{R}}''; t') dt',$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') \rangle^t = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'), H'] \rangle_{\text{rel}}^t + \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'), H_{\text{reac}}] \rangle_{\text{rel}}^t +$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{b'} \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{G_{\bar{a},\bar{b}},n_{b'}}^{\nu,\mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}', \mathbf{R}'; t, t') \beta_{\mu_{b'}}(\mathbf{R}'; t') dt' + \\
& + \sum_{\bar{b}} \sum_{\nu'} \int d\bar{\mathbf{R}}'' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{G_{\bar{a},\bar{b}},n_{\bar{b}}}^{\nu,\mu,\nu'}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}', \bar{\mathbf{R}}''; t, t') \beta_{\mu_{\bar{b}}}^{\nu'}(\bar{\mathbf{R}}''; t') dt' + \\
& + \sum_{\bar{a}',\bar{b}'} \sum_{\nu',\mu'} \int d\bar{\mathbf{R}}'' \int d\bar{\mathbf{R}}''' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{G_{\bar{a},\bar{b}},G_{\bar{a}',\bar{b}'}}^{\nu,\mu,\nu',\mu'}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}', \bar{\mathbf{R}}'', \bar{\mathbf{R}}'''; t, t') \beta_{M_{\bar{a}',\bar{b}'}}^{\nu',\mu'}(\bar{\mathbf{R}}'', \bar{\mathbf{R}}'''; t') dt',
\end{aligned} \tag{6.10}$$

де  $\varphi_{n_a,n_b}$ ,  $\varphi_{n_{\bar{a}},n_{\bar{b}}}^{\nu,\nu'}$ ,  $\varphi_{n_a,n_{\bar{b}}}^{\nu'}$ ,  $\varphi_{G_{\bar{a},\bar{b}},G_{\bar{a}',\bar{b}'}}^{\nu,\mu,\nu',\mu'}$  — узагальнені ядра переносу, які описують дисипативні процеси у системі. У рівнянні (6.9) другий доданок  $\langle [\hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}), H_{\text{reac}}] \rangle_{\text{rel}}^t / (i\hbar)$  у правій частині визначає середнє значення оператора швидкості хімічних реакцій між адсорбованими атомами на поверхні металу. Прямий вклад амплітуд хімічних реакцій містить також доданок  $\langle [\hat{G}_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'), H_{\text{reac}}] \rangle_{\text{rel}}^t / (i\hbar)$  у правій частині рівняння (6.10) для парної нерівноважної функції розподілу адсорбованих атомів на поверхні металу. Ядра переносу побудовані на узагальнених потоках (6.7) із урахуванням вкладів амплітуд хімічних реакцій у потоках  $I_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}; t')$  та  $I_{G_{\bar{a},\bar{b}}}^{\nu,\mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t')$  і мають таку структуру

$$\varphi_{B,B'}(t, t') = \text{Sp} \left( I_B(t) T(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_{\text{rel}}^{\tau}(t') I_{B'}(t') \rho_{\text{rel}}^{1-\tau}(t') \right).$$

Зокрема,  $\varphi_{n_a,n_b}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t')$  описує динамічні кореляції дифузійних потоків атомів газу, і пов'язане з неоднорідним коефіцієнтом дифузії  $D_{a,b}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t)$  атомів газу. Подібно, ядра переносу  $\varphi_{n_{\bar{a}},n_{\bar{b}}}^{\nu,\nu'}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t, t')$  описують динамічні дисипативні кореляції дифузійних потоків адсорбованих атомів у станах  $\nu$  і  $\nu'$  (адсорбційних центрах) на поверхні металу та визначають неоднорідний коефіцієнт дифузії  $D_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\nu'}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t)$  адсорбованих атомів на поверхні металу. Ядра переносу  $\varphi_{n_{\bar{a}},n_b}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}, \mathbf{R}'; t, t')$ ,  $\varphi_{n_a,n_{\bar{b}}}^{\nu'}(\mathbf{R}, \bar{\mathbf{R}}'; t, t')$  описують дисипативні кореляції між потоками атомів газу та адсорбованими атомами на поверхні металу і визначають неоднорідний коефіцієнт взаємної дифузії  $D_{a,\bar{b}}^{\nu'}(\mathbf{R}, \bar{\mathbf{R}}'; t)$  «атом газу–адсорбований атом». Дослідження цих коефіцієнтів дифузії в адсорбцій-

них процесах дуже важливе. Ядра переносу  $\varphi_{G_{\bar{a},\bar{b}},p}^{\nu,\mu}(\bar{\mathbf{R}},\bar{\mathbf{R}}';t,t')$  ( $p = n, \bar{n}$ ) описують дисипативні кореляції між потоками та густиною кількості адсорбованих атомів і густинами потоків атомів (молекул) та густиною потоків адсорбованих атомів (молекул), тобто дисипативні кореляції потоків та густини адсорбованих атомів з потоками атомів (молекул) та адсорбованих атомів. Функції  $\varphi_{G_{\bar{a},\bar{b}},G_{\bar{a}',\bar{b}}}^{\nu,\mu,\nu',\mu'}(\bar{\mathbf{R}},\bar{\mathbf{R}}',\bar{\mathbf{R}}'',\bar{\mathbf{R}}''';t,t')$  описують дифузійно-реакційні процеси на поверхні металу між адсорбованими атомами і вони є вищими функціями пам'яті за динамічними змінними  $G_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}$ .

Отже, отримано узагальнені рівняння переносу (6.8)–(6.10) для середніх нерівноважних значень густин неадсорбованих і адсорбованих атомів для узгодженого опису атомних реакційно-дифузійних процесів у системі «метал–адсорбат–газ» у статистиці Рені. Якщо покласти  $q = 1$ , то ці рівняння переходять у відомі рівняння реакційно-дифузійних процесів у статистиці Гіббса [24]. Як бачимо, ці рівняння є нелінійними та просторово неоднорідними, вони можуть описувати як сильно, так і слабо нерівноважні процеси в системі.

## 6.2. Реакційно-дифузійні процеси в системі «метал–протомори–адсорбат–газ». Статистика Гіббса

У цьому підрозділі в межах статистики Гіббса (тобто для  $q = 1$ ) сформульовано квантово-статистичну теорію в'язко-реакційно-дифузійних процесів для системи «метал–протомори–адсорбат–газ». Отримано узагальнені рівняння переносу, які узгоджено описують в'язко-еластичні електронні процеси з дифузійно-електромагнітними процесами для атомів–протоморів (магнітних диполів) на поверхні металу та з реакційно-дифузійними процесами для атомів, які адсорбовані на поверхні металів у каталітичних процесах.

Розглядаємо модель, яка описує систему «метал–протомори–адсорбат–газ» з таким гамільтоніаном:

$$\begin{aligned}\bar{H} &= H' + H_{\text{reac}}, \\ H' &= \tilde{H} + H_a + H_a^{\text{int}},\end{aligned}$$

$$\tilde{H} = H + H_{\text{surf,pr}} + H_{\text{pr,pr}},$$

де  $H_a$  — гамільтоніан газової підсистеми, атоми якої розглядаються класично,  $H_a^{\text{int}}$  — гамільтоніан, який описує взаємодії між атомами газу та адсорбованими атомами на поверхні металу з електронною, іонною та промоторною підсистемами,  $H_{\text{surf,pr}}$  описує взаємодію електронної та іонної підсистем напівобмеженого металу з атомами–промоторами, а  $H_{\text{pr,pr}}$  включає кінетичну енергію та потенціальну енергію між атомами–промоторами, яка може мати магнітно-дипольний характер [29, 383–386],  $H_{\text{reac}}$  — гамільтоніан взаємодії для хімічних реакцій між адсорбованими атомами на поверхні металу типу (6.1),  $H$  — гамільтоніан нерівноважної електронної підсистеми напівобмеженого металу. Цей гамільтоніан з врахуванням електромагнітних процесів має такий вигляд:

$$H(t) = T(t) + H_{\text{ph}} + V_{\text{ee}} + V_{\text{ei}} + V_{\text{ii}}, \quad (6.11)$$

де

$$T(t) = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N (\nabla_i - \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}_i; t))^2 + \sum_{i=1}^N e\varphi(\mathbf{r}_i; t),$$

$c$  — швидкість світла,  $\mathbf{a}(\mathbf{r}_i; t)$  та  $\varphi(\mathbf{r}_i; t)$  — відповідно векторний та скалярний потенціали квантованого електромагнітного поля з енергією

$$H_{\text{ph}} = \int_0^\infty d\omega \hbar\omega \int d\mathbf{r} \hat{\mathbf{f}}^\dagger(\mathbf{r}; \omega) \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{r}; \omega),$$

$\hbar\omega$  — енергія фотона,  $\hat{\mathbf{f}}^\dagger(\mathbf{r}; \omega)$  та  $\hat{\mathbf{f}}(\mathbf{r}; \omega)$  — відповідно бозонні польові оператори народження та знищення кванта електромагнітного поля в просторово-частотному представленні:

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{f}}_i(\mathbf{r}; \omega), \hat{\mathbf{f}}_j^\dagger(\mathbf{r}'; \omega)] &= \delta_{ij} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\ [\hat{\mathbf{f}}_i(\mathbf{r}; \omega), \hat{\mathbf{f}}_j(\mathbf{r}'; \omega)] &= [\hat{\mathbf{f}}_i^\dagger(\mathbf{r}; \omega), \hat{\mathbf{f}}_j^\dagger(\mathbf{r}'; \omega)] = 0. \end{aligned}$$

Вектору  $\mathbf{a}(\mathbf{r}; t)$  відповідає мікроскопічне значення оператора векторного потенціалу, що виражається через оператори породження та знищення фотонів



електромагнітного поля:

$$\hat{a}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2}{V\omega_{\mathbf{k}}}} \left[ \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \hat{f}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}^* \hat{f}_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right],$$

де  $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}$  — вектори поляризації фотонів, які задовольняють такі умови:

$$\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \mathbf{k} = 0, \quad \sum_{\lambda=1}^2 \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda_i} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda_i}^* = \delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2},$$

$\lambda = 1, 2$  — поляризація фотона.

Векторний потенціал  $\hat{a}(\mathbf{r})$  визначає оператори напруженостей квантованих магнітного та електричного полів:

$$\hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}) = \nabla \times \hat{a}(\mathbf{r}),$$

$$\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{E}}^l(\mathbf{r}) + \hat{\mathbf{E}}^\tau(\mathbf{r}),$$

$$\hat{\mathbf{E}}^\tau(\mathbf{r}) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \hat{a}(\mathbf{r}),$$

$$\hat{\mathbf{E}}^l(\mathbf{r}) = -\nabla \left( \int d\mathbf{r}' \frac{\hat{\rho}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{R} \frac{\hat{\rho}_i(\mathbf{R})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right),$$

де  $\hat{\mathbf{E}}^\tau(\mathbf{r})$  — оператор напруженості квантованого поперечного електричного поля,  $\hat{\mathbf{E}}^l(\mathbf{r})$  — напруженість поздовжнього кулонівського поля, що створюється електронною підсистемою у полі додатно заряджених іонів напівобмеженого металу. Оператори напруженостей  $\hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r})$  та  $\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r})$  задовольняють відповідні мікроскопічні рівняння Максвелла–Лоренца:

$$\nabla \times \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}),$$

$$\nabla \times \hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) + \frac{4\pi}{c} \hat{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r}),$$

$$\nabla \hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}) = 0,$$

$$\nabla \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) = 4\pi(e\hat{\rho}(\mathbf{r}) + Ze\hat{\rho}_i(\mathbf{R})),$$

де

$$\hat{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r}) = \frac{ie}{2m} \left\{ \left( \nabla + \frac{ie}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t) \right) \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) - \text{ер.сп.} \right\} + \nabla \times \psi^\dagger(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma} \psi(\mathbf{r}) \quad (6.12)$$

— оператор густини електричного струму електронів з урахуванням спінових ступенів вільності,  $\boldsymbol{\sigma}$  — матриця власного магнітного моменту електрона,  $\psi^\dagger(\mathbf{r})$  та  $\psi(\mathbf{r})$  — відповідно польові оператори народження та знищення електронів,

$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r})$ . Векторний та скалярний потенціали в гамільтоніані (6.11) визначаються із усереднених рівнянь Максвелла–Лоренца:

$$\nabla \times \langle \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) \rangle^t = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}) \rangle^t, \quad (6.13)$$

$$\nabla \times \langle \hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}) \rangle^t = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) \rangle^t + \frac{4\pi}{c} \langle \hat{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r}) \rangle^t,$$

$$\nabla \langle \hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}) \rangle^t = 0,$$

$$\nabla \langle \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) \rangle^t = 4\pi (e \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t + Ze \langle \hat{\rho}_i(\mathbf{R}) \rangle^t),$$

$$\langle \hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}) \rangle^t = \nabla \times \langle \hat{\mathbf{a}}(\mathbf{r}) \rangle^t = \nabla \times \mathbf{a}(\mathbf{r}; t),$$

$$\langle \hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) \rangle^t = \langle \hat{\mathbf{E}}^\tau(\mathbf{r}) \rangle^t + \langle \hat{\mathbf{E}}^l(\mathbf{r}) \rangle^t,$$

$$\langle \hat{\mathbf{E}}^\tau(\mathbf{r}) \rangle^t = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{\mathbf{a}}(\mathbf{r}) \rangle^t = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t), \quad (6.14)$$

$$\langle \hat{\mathbf{E}}^l(\mathbf{r}) \rangle^t = -\nabla \left( \int d\mathbf{r}' \frac{\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle^t}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{R} \frac{\langle \hat{\rho}_{\text{ion}}(\mathbf{R}) \rangle^t}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right),$$

де середні значення  $\langle \dots \rangle^t = \text{Sp}(\dots \rho(t))$  розраховуються за допомогою нерівноважного статистичного оператора  $\rho(t)$ . Для опису нерівноважних властивостей просторово неоднорідного електронного газу напівобмеженого металу з урахуванням електромагнітних процесів за параметри скороченого опису треба вибрати середні нерівноважні значення густин кількості електронів  $\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t$ , їх імпульсу  $\langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t$  та повної енергії  $\langle \hat{\varepsilon}(\mathbf{r}) \rangle^t$ , які задовольняють відповідні закони збереження. При цьому  $\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t$  визначає нерівноважне значення густини заряду електронів  $\langle \hat{\rho}_e(\mathbf{r}) \rangle^t = e \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t$ , а  $\langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t$  — середнє нерівноважне значення електричного струму електронів:  $\langle \hat{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r}) \rangle^t = \frac{e}{m} \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t$ . Водночас  $\langle \hat{\rho}_e(\mathbf{r}) \rangle^t$  та  $\langle \hat{\mathbf{j}}_e(\mathbf{r}) \rangle^t$  відповідно до співвідношень (6.13)–(6.14) визначають середні нерівноважні значення квантованих магнітного та електричного полів та їх потенціали.

У цьому підрозділі розглянуто ізотермічні процеси, тобто за параметри скороченого опису вибрано тільки середні значення  $\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t$  та  $\langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t$ , що відповідає в'язко-еластичному наближенню для електронної підсистеми напівобмеженого металу. Під час взаємодії електронної підсистеми напівобмеженого металу з атомами (молекулами) газу, зокрема у каталітичних процесах, насамперед відбувається електромагнітна поляризація атомів (молекул), а далі

можливі процеси їх адсорбції, десорбції та хімічних реакцій. Власні електричні та магнітні поля магнітних диполів біля добре провідної поверхні металу, з врахуванням дипольного екранування детально досліджувались у праці [29]. Для опису дифузійних та поляризаційних процесів для магнітних диполів, які локалізовані у певних енергетично вигідних центрах на поверхні металу шляхом адсорбції, крім параметрів скороченого опису  $\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t$  та  $\langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t$  для електронної підсистеми введено параметри скороченого опису для магнітних диполів: середні значення густини  $\langle \hat{n}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t = \langle \sum_s \Psi_{\text{pr}}^\dagger(\bar{\mathbf{R}}, s) \Psi_{\text{pr}}(\bar{\mathbf{R}}, s) \rangle^t$ , густин дипольного  $\langle \hat{\mathbf{d}}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t = \langle \sum_s \Psi_{\text{pr}}^\dagger(\bar{\mathbf{R}}, s) \mathbf{d} \Psi_{\text{pr}}(\bar{\mathbf{R}}, s) \rangle^t$  та магнітного  $\langle \hat{\mathbf{M}}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t = \langle \sum_s \Psi_{\text{pr}}^\dagger(\bar{\mathbf{R}}, s) \mathbf{M} \Psi_{\text{pr}}(\bar{\mathbf{R}}, s) \rangle^t$  моментів,  $\Psi_{\text{pr}}^\dagger(\bar{\mathbf{R}}, s)$  та  $\Psi_{\text{pr}}(\bar{\mathbf{R}}, s)$  — відповідно оператори народження та знищення локалізованих на поверхні металу атомів-промоторів (з дипольним моментом  $\mathbf{d}$ , магнітним моментом  $\mathbf{M}$  та спіном  $s$ ).

Для узгодженого опису атомних реакційно-дифузійних процесів із урахуванням електромагнітних процесів у системі «метал–промотори–адсорбат–газ» за основні параметри скороченого опису, крім параметрів  $\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t$ ,  $\langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t$ ,  $\langle \hat{n}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t$ ,  $\langle \hat{\mathbf{d}}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t$  та  $\langle \hat{\mathbf{M}}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t$ , вибрано також середні значення густин кількості неадсорбованих та адсорбованих на поверхні металу атомів газу:  $\langle \hat{n}_a^\nu(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t$  (6.2) та  $\langle \hat{n}_a(\mathbf{R}) \rangle^t$  (6.3), нерівноважні парні функції розподілу адсорбованих атомів (молекул) на поверхні металу  $\langle \hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') \rangle^t$  (6.4). Середні нерівноважні значення параметрів скороченого опису розраховуються за допомогою нерівноважного статистичного оператора  $\rho(t)$  атомів системи «метал–промотори–адсорбат–газ», який знаходиться як розв’язок рівняння Ліувілля, коли квазірівноважний статистичний оператор для  $q = 1$  має такий вигляд:

$$\rho_{\text{rel}}(t) = \exp \left\{ -\Phi(t) - \right. \\ \left. - \beta \int d\mathbf{r} \left[ \bar{H} - (\mathbf{v}(\mathbf{r}; t) + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t)) \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) - \mu(\mathbf{r}; t) \hat{\rho}(\mathbf{r}) - e\varphi(\mathbf{r}; t) \hat{\rho}(\mathbf{r}) \right] + \right. \\ \left. + \beta \int d\bar{\mathbf{R}} \left[ \hat{n}(\bar{\mathbf{R}}) \mu_{\text{pr}}(\bar{\mathbf{R}}; t) + \hat{\mathbf{M}}(\bar{\mathbf{R}}) \mathbf{b}(\bar{\mathbf{R}}; t) + \hat{\mathbf{d}}(\bar{\mathbf{R}}) \mathbf{e}(\bar{\mathbf{R}}; t) \right] + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \beta \sum_a \int d\mathbf{R} \mu_a(\mathbf{R}; t) \hat{n}_a(\mathbf{R}) + \beta \sum_{\bar{a}} \sum_{\nu} \int d\bar{\mathbf{R}} \mu_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}; t) \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}) \times \\
& \times \beta \sum_{\bar{a}, \bar{b}} \sum_{\nu, \mu} \int d\bar{\mathbf{R}} \int d\bar{\mathbf{R}}' M_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t) \hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') \Big\}, \quad (6.15)
\end{aligned}$$

де  $\Phi(t)$  — функціонал Масьє–Планка,

$$\begin{aligned}
\Phi(t) = \ln \text{Sp} \exp \Big\{ & -\beta \left[ H - \int d\mathbf{r} (\mathbf{v}(\mathbf{r}; t) + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t)) \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r} \mu_{\text{el}}(\mathbf{r}; t) \hat{\rho}(\mathbf{r}) \right] + \\
& + \beta \int d\bar{\mathbf{R}} \left[ \hat{n}(\bar{\mathbf{R}}) \mu_{\text{pr}}(\bar{\mathbf{R}}; t) + \hat{\mathbf{M}}(\bar{\mathbf{R}}) \mathbf{b}(\bar{\mathbf{R}}; t) + \hat{\mathbf{d}}(\bar{\mathbf{R}}) \mathbf{e}(\bar{\mathbf{R}}; t) \right] + \\
& + \beta \sum_a \int d\mathbf{R} \mu_a(\mathbf{R}; t) \hat{n}_a(\mathbf{R}) + \beta \sum_{\bar{a}} \sum_{\nu} \int d\bar{\mathbf{R}} \mu_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}; t) \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}) \times \\
& \times \beta \sum_{\bar{a}, \bar{b}} \sum_{\nu, \mu} \int d\bar{\mathbf{R}} \int d\bar{\mathbf{R}}' M_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t) \hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') \Big\}, \quad (6.16)
\end{aligned}$$

$$\text{Sp}(\dots) = \prod_{\alpha} \int \frac{(dx)^{N_{\alpha}}}{(2\pi\hbar)^{3N_{\alpha}} N_{\alpha}!} \text{Sp}_{(\nu, \xi, \sigma)}(\dots), \quad dx = \{d\mathbf{r} d\mathbf{p}, d\mathbf{R} d\mathbf{P}, d\bar{\mathbf{R}} d\bar{\mathbf{P}}\},$$

$N_{\alpha} = \{N_a, N_{\bar{a}}, N, N_{\text{pr}}\}$ ,  $\text{Sp}_{(\nu, \xi, \sigma)}(\dots)$  — усереднене підсумовування за всіма значеннями квантових чисел та спіну.

Нерівноважні термодинамічні параметри

$$\begin{aligned}
F_l(X; t) = \Big\{ & \beta \mu_{\text{el}}(\mathbf{r}; t), \beta (\mathbf{v}(\mathbf{r}; t) + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t)), \beta \mu_{\text{pr}}(\bar{\mathbf{R}}; t), \\
& \beta \mathbf{b}(\bar{\mathbf{R}}; t), \beta \mathbf{e}(\bar{\mathbf{R}}; t), \beta \mu_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}; t), \beta M_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t) \Big\}
\end{aligned}$$

визначаються з умов самоузгодження:

$$\langle \hat{A}_l(\mathbf{X}) \rangle^t = \langle \hat{A}_l(\mathbf{X}) \rangle_{\text{rel}}^t, \quad (6.17)$$

де  $\langle \dots \rangle_{\text{rel}}^t = \text{Sp}(\dots \rho_{\text{rel}}(t))$ ,  $\mathbf{X}$  — це  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{R}$  чи  $\bar{\mathbf{R}}$  відповідно до значень

$$\hat{A}_l(\mathbf{X}) = \left\{ \hat{\rho}(\mathbf{r}), \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}), \hat{n}(\bar{\mathbf{R}}), \hat{\mathbf{M}}(\bar{\mathbf{R}}), \hat{\mathbf{d}}(\bar{\mathbf{R}}), \hat{n}_a(\mathbf{R}), \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}), \hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') \right\}.$$

Фізичний зміст нерівноважних термодинамічних параметрів  $F_l(\mathbf{X}; t)$  визначається з відповідних нерівноважних термодинамічних співвідношень:

$$\begin{aligned}
\frac{\delta \Phi(t)}{\delta F_l(\mathbf{X}; t)} &= \langle \hat{A}_l(\mathbf{X}) \rangle^t, \\
\frac{\delta S(t)}{\delta \langle \hat{A}_l(\mathbf{X}) \rangle^t} &= -F_l(\mathbf{X}; t),
\end{aligned}$$

де  $S(t)$  — ентропія нерівноважного стану, яка визначена за Гіббсом із урахуванням умов самоузгодження (6.17) та має таку структуру:

$$\begin{aligned}
S(t) = & \Phi(t) - \int d\mathbf{r} \beta \left( \mathbf{v}(\mathbf{r}; t) + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t) \right) \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t - \\
& - \int d\mathbf{r} \left( \mu(\mathbf{r}; t) \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t + e\varphi(\mathbf{r}; t) \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t \right) - \\
& - \beta \int d\bar{\mathbf{R}} \left( \langle \hat{n}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t \mu_{\text{pr}}(\bar{\mathbf{R}}; t) + \langle \hat{\mathbf{M}}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t \mathbf{b}(\bar{\mathbf{R}}; t) + \langle \hat{\mathbf{d}}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t \mathbf{e}(\bar{\mathbf{R}}; t) \right) - \\
& - \beta \sum_a \int d\mathbf{R} \mu_a(\mathbf{R}; t) \hat{n}_a(\mathbf{R}) - \beta \sum_{\bar{a}} \sum_{\nu} \int d\bar{\mathbf{R}} \mu_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}; t) \hat{n}_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}) - \\
& - \beta \sum_{\bar{a}, \bar{b}} \sum_{\nu, \mu} \int d\bar{\mathbf{R}} \int d\bar{\mathbf{R}}' M_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t) \hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}').
\end{aligned}$$

Зокрема,  $\mathbf{v}(\mathbf{r}; t) + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t)$  та  $\mu_{\text{el}}(\mathbf{r}; t)$  — множники Лагранжа, які визначаються такими умовами самоузгодження:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t &= \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle_{\text{rel}}^t, \\
\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t &= \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle_{\text{rel}}^t.
\end{aligned}$$

Фізичний зміст цих множників Лагранжа визначається термодинамічними співвідношеннями:

$$\begin{aligned}
\frac{\delta \Phi(t)}{\delta \beta \left( \mathbf{v}(\mathbf{r}; t) + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t) \right)} &= \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle_{\text{rel}}^t = \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t, \\
\frac{\delta \Phi(t)}{\delta \beta \mu_{\text{el}}(\mathbf{r}; t)} &= \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle_{\text{rel}}^t = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t, \\
\frac{\delta S(t)}{\delta \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}; t) \rangle^t} &= -\beta \left( \mathbf{v}(\mathbf{r}; t) + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t) \right), \\
\frac{\delta S(t)}{\delta \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}; t) \rangle^t} &= -\beta \mu_{\text{el}}(\mathbf{r}; t)
\end{aligned}$$

та означають електрохімічний потенціал електронної підсистеми  $\mu_{\text{el}}(\mathbf{r}; t) = \mu(\mathbf{r}; t) + e\varphi(\mathbf{r}; t)$ ,  $\mu(\mathbf{r}; t)$  — локальний нерівноважний хімічний потенціал електронів,  $\mathbf{v}(\mathbf{r}; t)$  — вектор середньої швидкості електронів.

Параметри  $\mu_{\text{pr}}(\bar{\mathbf{R}}; t)$ ,  $\mathbf{b}(\bar{\mathbf{R}}; t)$ ,  $\mathbf{e}(\bar{\mathbf{R}}; t)$  та  $\mu_a(\mathbf{R}; t)$ ,  $\mu_{\bar{a}}^{\nu}(\bar{\mathbf{R}}; t)$ ,  $M_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t)$  визначаються з відповідних умов самоузгодження:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{n}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t &= \langle \hat{n}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle_{\text{rel}}^t, \\
\langle \hat{\mathbf{M}}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t &= \langle \hat{\mathbf{M}}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle_{\text{rel}}^t,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle \hat{d}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t &= \langle \hat{d}(\mathbf{R}) \rangle_{\text{rel}}^t, \\
\langle \hat{n}_a(\mathbf{R}) \rangle^t &= \langle \hat{n}_a(\mathbf{R}) \rangle_{\text{rel}}^t, \\
\langle \hat{n}_{\bar{a}}^\nu(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t &= \langle \hat{n}_{\bar{a}}^\nu(\bar{\mathbf{R}}) \rangle_{\text{rel}}^t, \\
\langle \hat{G}_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') \rangle^t &= \langle \hat{G}_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') \rangle_{\text{rel}}^t
\end{aligned}$$

і означають, що  $\mu_{\text{pr}}(\bar{\mathbf{R}}; t)$  є нерівноважним значенням хімічного потенціалу магнітних диполів (проторів), їх внутрішні магнітне  $\mathbf{b}(\bar{\mathbf{R}}; t)$  та електричне  $\mathbf{e}(\bar{\mathbf{R}}; t)$  поля, що створюються локалізованими на поверхні металу індукованими магнітними диполями,  $\mu_a(\mathbf{R}; t)$  є локальним хімічним потенціалом атомів газу,  $\mu_{\bar{a}}^\nu(\bar{\mathbf{R}}; t)$  є локальним хімічним потенціалом адсорбованого атома в стані  $\nu$  на поверхні металу.

Нерівноважний статистичний оператор системи «метал–протори–адсорбат–газ» з врахуванням (6.16) має такий вигляд:

$$\rho(t) = \rho_{\text{rel}}(t) - \quad (6.18)$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_a \int d\mathbf{R} \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} T_{\text{rel}}(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_{\text{rel}}^\tau(t') I_a(\mathbf{R}; t') \rho_{\text{rel}}^{1-\tau}(t') \beta \mu_a(\mathbf{R}; t') dt' + \\
& + \sum_{\bar{a}} \sum_{\nu} \int d\bar{\mathbf{R}} \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} T_{\text{rel}}(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_{\text{rel}}^\tau(t') I_{\bar{a}}^\nu(\bar{\mathbf{R}}; t') \rho_{\text{rel}}^{1-\tau}(t') \beta \mu_{\bar{a}}^\nu(\bar{\mathbf{R}}; t') dt' + \\
& + \sum_{\bar{a}, \bar{b}} \sum_{\nu, \mu} \int d\bar{\mathbf{R}} \int d\bar{\mathbf{R}}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} T_{\text{rel}}(t, t') \times \\
& \quad \times \int_0^1 d\tau \rho_{\text{rel}}^\tau(t') I_{G_{\bar{a}, \bar{b}}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t') \rho_{\text{rel}}^{1-\tau}(t') \beta M_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t') dt' - \\
& - \int d\bar{\mathbf{R}} \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} T_{\text{rel}}(t, t') \left\{ \int_0^1 d\tau \rho_{\text{rel}}^\tau(t') I_n(\bar{\mathbf{R}}; t') \rho_{\text{rel}}^{1-\tau}(t') \beta \mu_{\text{pr}}(\bar{\mathbf{R}}; t') + \right. \\
& \quad \left. + \int_0^1 d\tau \rho_{\text{rel}}^\tau(t') I_d(\bar{\mathbf{R}}; t') \rho_{\text{rel}}^{1-\tau}(t') \beta \mathbf{e}(\bar{\mathbf{R}}; t') + \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \int_0^1 d\tau \rho_{\text{rel}}^\tau(t') I_M(\bar{\mathbf{R}}; t') \rho_{\text{rel}}^{1-\tau}(t') \beta \mathbf{b}(\bar{\mathbf{R}}; t') \Big\} dt' - \\
& - \int d\mathbf{r} \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} T_{\text{rel}}(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_{\text{rel}}^\tau(t') I_p(\mathbf{r}; t') \rho_{\text{rel}}^{1-\tau}(t') \beta (\mathbf{v}(\mathbf{r}; t') + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t')) dt',
\end{aligned}$$

з оператором Ліувілля, який має таку структуру:

$$\begin{aligned}
iL_N &= iL_N^{\text{cl}} + iL_N^{\text{quan}} + i\tilde{L}, \\
iL_N^{\text{cl}} &= \sum_{j=1}^{N_a} \frac{\mathbf{p}_j}{m_a} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_j} - \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'=1}^{N_a} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_j} V_{aa}(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|) \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_j} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_{j'}} \right) - \\
& - \sum_{j, \beta, f}^{N_a, N_\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_j} (V_{a\beta}(\mathbf{R}_j, \bar{\mathbf{R}}_f) + U_a(\mathbf{R}_j)) \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_j}
\end{aligned}$$

— класична частина оператора Ліувілля, що відповідає взаємодіючому газу,  $V_{a\beta}(\mathbf{R}_j, \bar{\mathbf{R}}_f)$  — потенціали атомної взаємодії,

$$i\hat{L}_N^{\text{quan}} \hat{A} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, H_e + H_i^{\text{int}} + H_a^{\text{int}} + U]$$

— квантова частина оператора Ліувілля. Частина оператора Ліувілля  $i\tilde{L}$  відповідає гамільтоніану  $\tilde{H}$ . Проекційний оператор Кавасакі–Гантона в операторі еволюції  $T_{\text{rel}}(t, t')$  пов'язаний з проекційним оператором Морі таким співвідношенням:

$$\mathcal{P}_{\text{rel}}(t) \hat{A} \rho_{\text{rel}}(t) = \int_0^1 d\tau \rho_{\text{rel}}^\tau(t) (\mathcal{P}(t) \hat{A}) \rho_{\text{rel}}^{1-\tau}(t).$$

Він побудований на параметрах скороченого опису

$$\hat{A}_l(\mathbf{X}) = \left\{ \hat{\rho}(\mathbf{r}), \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}), \hat{n}(\bar{\mathbf{R}}), \hat{\mathbf{d}}(\bar{\mathbf{R}}), \hat{\mathbf{M}}(\bar{\mathbf{R}}), \hat{n}_a(\mathbf{R}), \hat{n}_b^\mu(\bar{\mathbf{R}}), \hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') \right\}.$$

$$\mathcal{P}(t) \hat{A} = \langle \hat{A} \rangle_{\text{rel}}^t + \sum_l \int d\mathbf{r} \frac{\delta \langle \hat{A} \rangle_{\text{rel}}^t}{\delta \langle \hat{A}_l(\mathbf{X}) \rangle^t} \left( \hat{A}_l(\mathbf{X}) - \langle \hat{A}_l(\mathbf{X}) \rangle^t \right).$$

У структуру нерівноважного статистичного оператора входять узагальнені потоки:

$$I_p(\mathbf{r}; t') = (1 - \mathcal{P}(t')) \dot{\mathbf{p}}(\mathbf{r}), \quad (6.19)$$

$$I_n(\bar{\mathbf{R}}; t') = (1 - \mathcal{P}(t')) \dot{\hat{n}}(\bar{\mathbf{R}}), \quad (6.20)$$

$$I_d(\bar{\mathbf{R}}; t') = (1 - \mathcal{P}(t')) \dot{\hat{d}}(\bar{\mathbf{R}}), \quad (6.21)$$

$$I_M(\bar{\mathbf{R}}; t') = (1 - \mathcal{P}(t')) \dot{\hat{\mathbf{M}}}(\bar{\mathbf{R}}), \quad (6.22)$$

$$I_a(\mathbf{R}; t') = (1 - \mathcal{P}(t')) \dot{\hat{n}}_a(\mathbf{R}), \quad (6.23)$$

$$I_a^\nu(\bar{\mathbf{R}}; t') = (1 - \mathcal{P}(t')) \dot{\hat{n}}_a^\nu(\bar{\mathbf{R}})$$

$$I_{G_{\bar{a}, \bar{b}}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t') = (1 - \mathcal{P}(t')) \dot{\hat{G}}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'),$$

які описують в'язкі, дифузійні та реакційні процеси в системі.

$$\dot{\hat{n}}_a(\mathbf{R}) = iL_N^{\text{cl}} \hat{n}_a(\mathbf{R}) = \frac{1}{M_a} \nabla \hat{\mathbf{P}}_a(\mathbf{R}), \quad \hat{\mathbf{P}}_a(\mathbf{R}) = \sum_{j=1}^{N_a} \mathbf{P}_j \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j),$$

$$\dot{\hat{n}}_a^\nu(\bar{\mathbf{R}}) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{n}_a^\nu(\bar{\mathbf{R}}), H]$$

— мікроскопічна густина імпульсу атомів (молекул) газу.

$$\dot{\hat{G}}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') = \frac{1}{i\hbar} [\hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'), H].$$

Зауважимо, що  $\dot{\hat{n}}_a(\mathbf{R})$  в узагальненому потоці  $I_a^\nu(\bar{\mathbf{R}}; t')$  має два вклади:

$$\dot{\hat{n}}_a(\mathbf{R}) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{n}_a(\mathbf{R}), \bar{H}] = \frac{1}{i\hbar} [\hat{n}_a(\mathbf{R}), H'] + \frac{1}{i\hbar} [\hat{n}_a(\mathbf{R}), H_{\text{reac}}].$$

Перший доданок у правій частині пов'язаний з оператором густини імпульсу адсорбованих атомів і за відсутності хімічних реакцій між адсорбованими атомами давав би мікроскопічний закон збереження адсорбованих атомів. Другий доданок фактично визначає оператор швидкості відповідних хімічних реакцій, явний вигляд якого можна отримати для конкретного випадку. Вклад від амплітуд хімічних реакцій буде входити і у вирази

$$\dot{\hat{G}}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') = \frac{1}{i\hbar} [\hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'), H'] + \frac{1}{i\hbar} [\hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'), H_{\text{reac}}].$$

Отже, отримано загальний вираз для нерівноважного статистичного оператора  $\rho(t)$  атомів (адсорбованих і неадсорбованих на поверхні металу) з урахуванням хімічних реакцій у системі «метал–промотори–адсорбат–газ». Він є функціоналом параметрів скороченого опису  $\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t$ ,  $\langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t$ ,  $\langle \hat{n}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t$ ,  $\langle \hat{d}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t$ ,  $\langle \hat{\mathbf{M}}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t$ ,  $\langle \hat{n}_a(\mathbf{R}) \rangle^t$ ,  $\langle \hat{n}_a(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t$  та  $\langle \hat{G}_{\bar{a}, \bar{b}}^{\mu, \nu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') \rangle^t$  та узагальнених потоків (6.19)–(6.23), які описують дисипативні процеси, включаючи хімічні реакції. Для пов-



ноти опису нерівноважних процесів у системі необхідно за допомогою нерівноважного статистичного оператора отримати узагальнені рівняння переносу для основних параметрів скороченого опису.

### 6.3. Узагальнені рівняння переносу для в'язко-реакційно-дифузійної моделі для системи «метал–промотори–адсорбат–газ»

За допомогою нерівноважного статистичного оператора (6.18) можна отримати узагальнену систему рівнянь переносу для повного набору параметрів скороченого опису  $\langle \hat{A}_l(\mathbf{X}) \rangle^t$ , використавши співвідношення:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{A}_l(\mathbf{X}) \rangle^t = \langle \dot{\hat{A}}_l(\mathbf{X}) \rangle^t,$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{A}_l(\mathbf{X}) \rangle^t = \langle \dot{\hat{A}}_l(\mathbf{X}) \rangle_{\text{rel}}^t + \sum_{l'} \int d\mathbf{X}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t-t')} \varphi_{II}^{ll'}(\mathbf{X}, \mathbf{X}'; t, t') \mathbf{F}_l(\mathbf{X}'; t') dt', \quad (6.24)$$

де  $\langle \dot{\hat{A}}_l(\mathbf{X}) \rangle_{\text{rel}}^t$ ,  $\varphi_{II}^{ll'}(\mathbf{X}, \mathbf{X}'; t, t')$  — узагальнені ядра переносу (функції пам'яті), які побудовані на узагальнених потоках (6.19)–(6.23)

$$I_A^l(\mathbf{X}; t) = \left( 0, I_p(\mathbf{r}; t), I_n(\bar{\mathbf{R}}; t), I_d(\bar{\mathbf{R}}; t'), I_M(\bar{\mathbf{R}}; t'), I_a(\mathbf{R}; t), I_{\bar{a}}^\nu(\bar{\mathbf{R}}; t), I_{G_{\bar{a}, \bar{b}}}^{\nu, \mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t) \right),$$

а саме:

$$\varphi_{II}^{ll'}(\mathbf{X}, \mathbf{X}'; t, t') = \text{Sp} \left( I_l(\mathbf{X}, t) T_{\text{rel}}(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_{\text{rel}}^\tau(t') I_{l'}(\mathbf{X}', t') \rho_{\text{rel}}^{1-\tau}(t') \right).$$

Якщо  $I_l(\mathbf{X}, t) = I_p(\mathbf{r}; t)$ , то  $\varphi_{I_p I_p}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$  — просторово неоднорідне узагальнене ядро переносу, яке пов'язане з узагальненим коефіцієнтом в'язкості електронної підсистеми напівобмеженого металу. Подібно  $\varphi_{I_n I_n}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t, t')$ ,  $\varphi_{I_d I_d}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t, t')$ ,  $\varphi_{I_M I_M}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t, t')$  є узагальненими ядрами переносу, які пов'язані з узагальненими коефіцієнтами дифузії, дипольної та магнітної дифузії атомів–промоторів на поверхні металу. Ядра переносу  $\varphi_{I_n I_p}$ ,  $\varphi_{I_d I_p}$ ,  $\varphi_{I_M I_p}$  описують дисипативні кореляції між узагальнених потоків для атомів–промоторів (дифузійним, дипольним, магнітним) із потоками електронної підсистеми напівобмеженого металу та газової підсистеми. Функції  $\varphi_{n_a n_b}$ ,  $\varphi_{n_{\bar{a}} n_{\bar{a}}}^{\nu \nu'}$ ,  $\varphi_{n_a n_{\bar{a}}}^{\nu'}$ ,  $\varphi_{G_{\bar{a} \bar{b}} G_{\bar{a}' \bar{b}'}}^{\nu \mu \nu' \mu'}$  є узагальненими ядрами переносу, які описують реакційно-дифузійні дисипативні процеси в системі. Ядра переносу  $\varphi_{n_a I_n}$ ,  $\varphi_{n_a I_d}$ ,  $\varphi_{n_a I_M}$ ,

$\varphi_{n_a I_p}, \varphi_{n_a I_n}, \varphi_{n_a I_d}, \varphi_{n_a I_M}, \varphi_{n_a I_p}, \varphi_{G_{\bar{a}\bar{b}} I_n}, \varphi_{G_{\bar{a}\bar{b}} I_d}, \varphi_{G_{\bar{a}\bar{b}} I_M}, \varphi_{G_{\bar{a}\bar{b}} I_p}$  описують дисипативні кореляції між узагальненими потоками молекул (атомів) газової суміші та узагальненими потоками для атомів–промоторів і електронної підсистеми. У системі рівнянь переносу (6.24) вираз  $\frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{n}_a^\nu(\bar{\mathbf{R}}), H_{\text{reac}}] \rangle_{\text{rel}}^t$  у правій частині визначає середнє значення оператора швидкості хімічних реакцій між адсорбованими атомами на поверхні металу. Прямий вклад амплітуд хімічних реакцій містить також доданок  $\frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{G}_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'), H_{\text{reac}}] \rangle_{\text{rel}}^t$  у правій частині системи рівнянь (6.24), у рівнянні для парної нерівноважної функції розподілу адсорбованих атомів  $\langle \hat{G}_{\bar{a},\bar{b}}^{\nu,\mu}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}') \rangle^t$  на поверхні металу з врахуванням електромагнітних процесів, які формуються електронною, іонною підсистемами та поляризованими атомами–промоторами.

Система рівнянь переносу (6.24) є незамкненою, оскільки функціонально містить нерівноважні термодинамічні параметри  $\mathbf{F}_l(\mathbf{X}; t)$ , які визначаються з умов самоузгодження (6.17), векторний  $\mathbf{a}(\mathbf{r}; t)$  і скалярний  $\varphi(\mathbf{r}; t)$  потенціали, які визначають магнітне та електричне поля, що задовольняють усередненим рівнянням Максвелла (6.13)–(6.14). Узагальнені рівняння переносу (6.24) повинні узгоджено розглядатися разом із усередненими рівняннями Максвелла (6.13)–(6.14) для електромагнітного поля.

Якщо у системі рівнянь переносу (6.24) формально не враховувати промоторну та газову підсистеми, то одержані рівняння переносу будуть узагальненням рівнянь TDCDFT [387, 388], яка сформульована в методі проекційних операторів Морі, для сильно нерівноважних процесів:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t = -\frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t, \quad (6.25)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t = & \langle iL(t) \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t - \\ & - \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t-t')} \varphi_{I_p I_p}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \beta(\mathbf{v}(\mathbf{r}'; t') + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}'; t')) \end{aligned} \quad (6.26)$$

з відповідною ентропією нерівноважного стану електронної підсистеми напів-

обмеженого металу:

$$S(t) = \Phi(t) - \int d\mathbf{r} \beta \left( \mathbf{v}(\mathbf{r}; t) + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}; t) \right) \langle \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \rangle^t - \\ - \int d\mathbf{r} \left( \mu(\mathbf{r}; t) \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t + e \varphi(\mathbf{r}; t) \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle^t \right).$$

Якщо ж у системі рівнянь переносу (6.24) формально не враховувати тільки газову підсистему, то крім рівнянь (6.25) та (6.26) будуть рівняння для середніх нерівноважних значень густини  $\langle \hat{n}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t$ , густин дипольного  $\langle \hat{\mathbf{d}}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t$  та магнітного  $\langle \hat{\mathbf{M}}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t$  моментів атомів–промоторів:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t = & - \int d\bar{\mathbf{R}}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_n I_n}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t, t') \beta \mu_{\text{pr}}(\bar{\mathbf{R}}'; t') - \\ & - \int d\bar{\mathbf{R}}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_n I_d}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t, t') \beta \mathbf{e}(\bar{\mathbf{R}}'; t') - \\ & - \int d\bar{\mathbf{R}}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_n I_M}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t, t') \beta \mathbf{b}(\bar{\mathbf{R}}'; t') - \\ & - \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_n I_p}(\bar{\mathbf{R}}, \mathbf{r}'; t, t') \beta \left( \mathbf{v}(\mathbf{r}'; t') + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}'; t') \right), \\ \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{\mathbf{d}}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t = & \langle iL_N(t) \hat{\mathbf{d}}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle_{\text{rel}}^t - \int d\bar{\mathbf{R}}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_d I_n}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t, t') \beta \mu_{\text{pr}}(\bar{\mathbf{R}}'; t') - \\ & - \int d\bar{\mathbf{R}}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_d I_d}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t, t') \beta \mathbf{e}(\bar{\mathbf{R}}'; t') - \\ & - \int d\bar{\mathbf{R}}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_d I_M}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t, t') \beta \mathbf{b}(\bar{\mathbf{R}}'; t') - \\ & - \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_d I_p}(\bar{\mathbf{R}}, \mathbf{r}'; t, t') \beta \left( \mathbf{v}(\mathbf{r}'; t') + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}'; t') \right), \quad (6.27) \\ \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{\mathbf{M}}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle^t = & \langle iL_N(t) \hat{\mathbf{M}}(\bar{\mathbf{R}}) \rangle_{\text{rel}}^t - \int d\bar{\mathbf{R}}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_M I_n}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t, t') \beta \mu_{\text{pr}}(\bar{\mathbf{R}}'; t') - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \int d\bar{\mathbf{R}}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_d I_d}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t, t') \beta \mathbf{e}(\bar{\mathbf{R}}'; t') - \\
& - \int d\bar{\mathbf{R}}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_M I_M}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t, t') \beta \mathbf{b}(\bar{\mathbf{R}}'; t') - \\
& - \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{I_M I_p}(\bar{\mathbf{R}}, \mathbf{r}'; t, t') \beta (\mathbf{v}(\mathbf{r}'; t') + \frac{e}{c} \mathbf{a}(\mathbf{r}'; t')) . \quad (6.28)
\end{aligned}$$

Зауважимо, що  $\varphi_{I_d I_d}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t, t')$  та  $\varphi_{I_M I_M}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t, t')$  пов'язані з діелектричною та магнітною поляризаціями для атомів–промоторів на поверхні металу. Структура рівнянь переносу для електронної підсистеми (6.25) та (6.26) буде враховувати також вклади від динаміки атомів–промоторів, які локалізовані на поверхні металу. Система рівнянь переносу (6.25)–(6.28) повинна розглядатися узгоджено із усередненими рівняннями Максвелла (6.13)–(6.14) з урахуванням магнітних диполів.

Повна система рівнянь переносу (6.24) є сильно нелінійною. Вона описує в'язко-реакційно-дифузійні процеси у складній системі, яка складається фактично з трьох підсистем: електронної підсистеми напівобмеженого металу, атомів–промоторів, які локалізовані на поверхні металу та хімічно-реагуючої газової суміші. У наступному підрозділі розглядаються слабо нерівноважні процеси, коли нерівноважні термодинамічні параметри  $\mathbf{F}_l(\mathbf{X}; t)$  мало відрізняються від своїх рівноважних значень  $\mathbf{F}_l^0(\mathbf{X})$ , що еквівалентно до того, що нерівноважні середні значення основного набору параметрів скороченого опису  $\langle \hat{A}_l(\mathbf{X}) \rangle^t$  мало відрізняються від своїх рівноважних значень  $\langle \hat{A}_l(\mathbf{X}) \rangle_0$ , де  $\langle \dots \rangle_0 = \text{Sp}(\dots \rho_0)$ ,  $\rho_0$  — рівноважний статистичний оператор системи «метал–промотори–адсорбат–газ» у стані рівноваги.

#### 6.4. Узагальнені рівняння переносу для параметрів скороченого опису та часових кореляційних функцій в'язко-реакційно-дифузійної моделі для слабо нерівноважних систем «метал–промотори–адсорбат–газ»

У разі слабо нерівноважних процесів, коли нерівноважні термодинамічні параметри  $\mathbf{F}_l(\mathbf{X}; t)$  мало відрізняються від своїх рівноважних значень  $\mathbf{F}_l^0(\mathbf{X})$ , квазірівноважний статистичний оператор (6.15)  $\rho_{\text{rel}}(t)$  можна розвинути в ряд за відхиленнями  $\delta\mathbf{F}_l(\mathbf{X}; t) = \mathbf{F}_l(\mathbf{X}; t) - \mathbf{F}_l^0(\mathbf{X})$  і обмежитись лінійним доданком, тоді

$$\rho_{\text{rel}}^0(t) = \rho_0 - \sum_l \int d\mathbf{X} \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \hat{A}_l(\mathbf{X}) \rho_0^{1-\tau} \delta\mathbf{F}_l(\mathbf{X}; t),$$

де

$$\begin{aligned} \rho_0 &= Z^{-1} \exp \left\{ -\beta \left( H - \sum_l \int d\mathbf{X} \hat{A}_l(\mathbf{X}) \mathbf{F}_l^0(\mathbf{X}) \right) \right\}, \\ Z &= \text{Sp} \exp \left\{ -\beta \left( H - \sum_l \int d\mathbf{X} \hat{A}_l(\mathbf{X}) \mathbf{F}_l^0(\mathbf{X}) \right) \right\} \end{aligned} \quad (6.29)$$

— велика статистична сума рівноважного статистичного оператора для системи «метал–промотори–адсорбат–газ». Параметри  $\delta\mathbf{F}_l(\mathbf{X}; t)$  у (6.29) можна виключити за допомогою умов самоузгодження (6.17), у результаті для  $\rho_{\text{rel}}^0(t)$  отримуємо, що

$$\rho_{\text{rel}}^0(t) = \rho_0 + \sum_{ll'} \int d\mathbf{X} \int d\mathbf{X}' \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \hat{A}_l(\mathbf{X}) \rho_0^{1-\tau} \tilde{\Phi}_{AA}^{-1}(\mathbf{X}, \mathbf{X}')_{ll'} \langle \delta \hat{A}_{l'}(\mathbf{X}') \rangle^t, \quad (6.30)$$

де  $\tilde{\Phi}_{AA}^{-1}(\mathbf{X}, \mathbf{X}')_{ll'}$  — елементи матриці  $\tilde{\Phi}_{AA}^{-1}(\mathbf{X}, \mathbf{X}')$ , яка обернена до матриці  $\tilde{\Phi}_{AA}(\mathbf{X}, \mathbf{X}')$  рівноважних кореляційних функцій

$$\Phi_{AA}^{ll'}(\mathbf{X}, \mathbf{X}') = \text{Sp} \left( \hat{A}_l(\mathbf{X}) \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \hat{A}_{l'}(\mathbf{X}') \rho_0^{1-\tau} \right).$$

У наближенні (6.30), нерівноважний статистичний оператор  $\rho(t)$  є таким:

$$\rho(t) = \rho_{\text{rel}}^0(t) - \sum_{ll'} \int d\mathbf{X} \int d\mathbf{X}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} T_0(t, t') \times$$

$$\times \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau I_A^l(\mathbf{X}) \rho_0^{1-\tau} \tilde{\Phi}_{AA}^{-1}(\mathbf{X}, \mathbf{X}')_{ll'} \langle \delta \hat{A}_{l'}(\mathbf{X}') \rangle^{t'} dt', \quad (6.31)$$

де  $T_0(t, t') = e^{-(t'-t)(1-\mathcal{P}_0)iL_N}$  — оператор еволюції у часі з проекційним оператором Морі  $\mathcal{P}_0$ , який побудований на параметрах скороченого опису:

$$\mathcal{P}_0 A = \langle A \rangle_0 + \sum_{ll'} \int d\mathbf{X} \int d\mathbf{X}' \langle A \hat{A}_l(\mathbf{X}) \rangle_0 \tilde{\Phi}_{AA}^{-1}(\mathbf{X}, \mathbf{X}')_{ll'} \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \hat{A}_l(\mathbf{X}) \rho_0^{-\tau},$$

і має такі властивості:

$$\mathcal{P}_0 \mathcal{P}_0 = \mathcal{P}_0, \quad (1 - \mathcal{P}_0) \mathcal{P}_0 = 0, \quad \mathcal{P}_0 \hat{A}_l(\mathbf{X}) = \hat{A}_l(\mathbf{X}).$$

Функції  $I_A^l(\mathbf{X})$  є узагальненими потоками (6.19)–(6.23) для слабо нерівноважних процесів, при цьому  $\mathcal{P}(t) \rightarrow \mathcal{P}_0$ , тоді

$$I_A^l(\mathbf{X}) = (1 - \mathcal{P}_0) \dot{\hat{A}}_l(\mathbf{X}).$$

У наближенні (6.31) система рівнянь переносу (6.24) стає замкненою:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \hat{A}_l(\mathbf{X}) \rangle^t - \sum_{l'} \int d\mathbf{X}' i\Omega_{AA}^{ll'}(\mathbf{X}, \mathbf{X}') \langle \delta \hat{A}_{l'}(\mathbf{X}') \rangle^t + \\ + \sum_{l'} \int d\mathbf{X}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{II}^{ll'}(\mathbf{X}, \mathbf{X}'; t, t') \langle \delta \hat{A}_{l'}(\mathbf{X}') \rangle^{t'} dt' = 0, \end{aligned} \quad (6.32)$$

де  $i\Omega_{AA}^{ll'}(\mathbf{X}, \mathbf{X}')$  — елементи частотної матриці, якими є нормовані статичні кореляційні функції:

$$\begin{aligned} i\Omega_{AA}^{ll'}(X, X') = \sum_{l''} \int d\mathbf{X}'' \left\langle \dot{\hat{A}}_l(\mathbf{X}) \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \hat{A}_{l''}(\mathbf{X}'') \rho_0^{-\tau} \right\rangle_0 \tilde{\Phi}_{AA}^{-1}(\mathbf{X}'', \mathbf{X}')_{l''l'}, \\ \bar{\varphi}_{II}^{ll'}(\mathbf{X}, \mathbf{X}'; t, t') = \sum_{l''} \int d\mathbf{X}'' \left\langle I_l(X) T_0(t, t') \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau I_{l''}(\mathbf{X}'') \rho_0^{-\tau} \right\rangle_0 \tilde{\Phi}_{AA}^{-1}(\mathbf{X}'', \mathbf{X}')_{l''l'} \end{aligned}$$

— нормовані ядра переносу, які описують слабо нерівноважні немарківські процеси переносу в системі «метал–промотори–адсорбат–газ». Вони пов'язані з узагальненими коефіцієнтами в'язкості електронної підсистеми, коефіцієнтами дифузії, магнітної дифузії для атомів–промоторів на поверхні металів та дифузії атомів газової хімічно-реагуючої суміші в адсорбованому та неадсорбованому станах.

Система рівнянь переносу (6.32) є замкненою та дає можливість за методикою [21] отримати систему рівнянь для часових кореляційних функцій для основного набору параметрів скороченого опису:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Phi_{AA}^{ll'}(\mathbf{X}, \mathbf{X}'; t) - \sum_{l''} \int d\mathbf{X}'' i\Omega_{AA}^{ll''}(\mathbf{X}, \mathbf{X}'') \Phi_{AA}^{l''l'}(\mathbf{X}'', \mathbf{X}'; t) + \\ + \sum_{l'} \int d\mathbf{X}' \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t'-t)} \bar{\varphi}_{II}^{ll''}(\mathbf{X}, \mathbf{X}''; t, t') \Phi_{AA}^{l''l'}(\mathbf{X}'', \mathbf{X}'; t') dt' = 0, \end{aligned} \quad (6.33)$$

Часові кореляційні функції  $\Phi_{AA}^{ll'}(\mathbf{X}, \mathbf{X}'; t)$  утворюють матрицю, яку для аналізу зручно подати у такому вигляді:

$$\tilde{\Phi}(\mathbf{X}, \mathbf{X}'; t) = \begin{pmatrix} \tilde{\Phi}^{11} & \tilde{\Phi}^{12} & \tilde{\Phi}^{13} \\ \tilde{\Phi}^{21} & \tilde{\Phi}^{22} & \tilde{\Phi}^{23} \\ \tilde{\Phi}^{31} & \tilde{\Phi}^{32} & \tilde{\Phi}^{33} \end{pmatrix}, \quad (6.34)$$

який відповідає тому, що аналізуються три взаємодіючі підсистеми: електронна підсистема металу з індексом «1», підсистема промоторів — «2» та підсистема хімічнореагуючої газової суміші — «3», яку для прикладу будемо розглядати як двокомпонентну газову суміш за наявності хімічних реакцій  $A + B \rightleftharpoons AB = C$  з утворенням димерів. Матриця  $\tilde{\Phi}^{11}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$  відповідає електронній підсистемі

$$\tilde{\Phi}^{11}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) = \begin{pmatrix} \Phi_{\rho\rho} & \Phi_{\rho p} \\ \Phi_{p\rho} & \Phi_{pp} \end{pmatrix},$$

елементи якої описують часові кореляції густин кількості електронів  $\hat{\rho}(\mathbf{r})$  та їх імпульсів  $\hat{p}(\mathbf{r})$ . Матриця

$$\tilde{\Phi}^{22}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t) = \begin{pmatrix} \Phi_{nn} & \Phi_{nd} & \Phi_{nM} \\ \Phi_{dn} & \Phi_{dd} & \Phi_{dM} \\ \Phi_{Mn} & \Phi_{Md} & \Phi_{MM} \end{pmatrix}$$

відповідає підсистемі промоторів і її часові кореляційні функції описують кореляції густин кількості атомів–промоторів  $\hat{n}(\bar{\mathbf{R}})$ , густин дипольного  $\hat{d}(\bar{\mathbf{R}})$  та магнітного  $\hat{M}(\bar{\mathbf{R}})$  моментів, які важливі для дослідження діелектричних та магнітних властивостей локалізованих на поверхні металу атомів–промоторів.

Матриця

$$\tilde{\Phi}^{33}(\mathbf{X}, \mathbf{X}'; t) = \begin{pmatrix} \tilde{\Phi}_{nn} & \tilde{\Phi}_{n\bar{n}} & \tilde{\Phi}_{nG} \\ \tilde{\Phi}_{\bar{n}n} & \tilde{\Phi}_{\bar{n}\bar{n}} & \tilde{\Phi}_{\bar{n}G} \\ \tilde{\Phi}_{Gn} & \tilde{\Phi}_{G\bar{n}} & \tilde{\Phi}_{GG} \end{pmatrix}$$

відповідає підсистемі хімічно реагуючої газової суміші, елементами якої також є матриці, причому

$$\tilde{\Phi}_{nn}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t) = \begin{pmatrix} \Phi_{nn}^{aa} & \Phi_{nn}^{ab} \\ \Phi_{nn}^{ba} & \Phi_{nn}^{bb} \end{pmatrix}$$

— матриця атомів газової фази, елементами якої є нерівноважні парні функції розподілу атомів сортів  $a$  та  $b$ . Матриця

$$\tilde{\Phi}_{\bar{n}\bar{n}}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t) = \begin{pmatrix} \tilde{\Phi}_{\bar{n}\bar{n}}^{aa} & \tilde{\Phi}_{\bar{n}\bar{n}}^{ab} \\ \tilde{\Phi}_{\bar{n}\bar{n}}^{ba} & \tilde{\Phi}_{\bar{n}\bar{n}}^{bb} \end{pmatrix}$$

є матрицею часових кореляційних функцій для адсорбованих на поверхні металу атомів. Кожний елемент цієї матриці є матрицею за індексами квантових станів  $\nu$ , в яких адсорбуються атоми на поверхні металу. Зокрема, матриця  $\tilde{\Phi}_{\bar{n}\bar{n}}^{ba}$  має такий вигляд:

$$\tilde{\Phi}_{\bar{n}\bar{n}}^{ba}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; t) = \begin{pmatrix} \Phi_{\bar{n}\bar{n}}^{b\nu a\nu} & \Phi_{\bar{n}\bar{n}}^{b\nu a\mu} \\ \Phi_{\bar{n}\bar{n}}^{b\mu a\nu} & \Phi_{\bar{n}\bar{n}}^{b\mu a\mu} \end{pmatrix},$$

елементами якої є нерівноважні парні функції розподілу атомів сортів  $a$  та  $b$ , які адсорбовані на поверхні металу в квантових станах  $\nu'$  та  $\mu'$ . Матриця

$$\tilde{\Phi}_{GG}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}'; \bar{\mathbf{R}}'', \bar{\mathbf{R}}'''; t) = \begin{pmatrix} \tilde{\Phi}_{GG}^{aaaa} & \tilde{\Phi}_{GG}^{aaab} & \tilde{\Phi}_{GG}^{aaba} & \tilde{\Phi}_{GG}^{aabb} \\ \tilde{\Phi}_{GG}^{abaa} & \tilde{\Phi}_{GG}^{abab} & \tilde{\Phi}_{GG}^{abba} & \tilde{\Phi}_{GG}^{abbb} \\ \tilde{\Phi}_{GG}^{baaa} & \tilde{\Phi}_{GG}^{baab} & \tilde{\Phi}_{GG}^{baba} & \tilde{\Phi}_{GG}^{babb} \\ \tilde{\Phi}_{GG}^{baaa} & \tilde{\Phi}_{GG}^{baab} & \tilde{\Phi}_{GG}^{baba} & \tilde{\Phi}_{GG}^{babb} \end{pmatrix},$$

враховує процеси утворення димерів. Кожний елемент цієї матриці є матрицею за індексами квантових станів  $\nu$ , в яких адсорбуються атоми на поверхні металу. Особливе значення мають елементи матриць  $\tilde{\Phi}_{GG}^{abab}$ ,  $\tilde{\Phi}_{GG}^{abba}$ ,  $\tilde{\Phi}_{GG}^{baab}$ ,  $\tilde{\Phi}_{GG}^{baba}$  типу  $\Phi_{GG}^{a\nu b\mu a\nu' b\mu'}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}', \bar{\mathbf{R}}'', \bar{\mathbf{R}}'''; t)$ , які описують нерівноважний розподіл у часі адсорбованих на поверхні металу чотирьох атомів. Між атомами сор-



тів  $a$  та  $b$ , які адсорбовані на модифікованій промоторами поверхні металу, можуть виникати хімічні зв'язки з утворенням димерів  $AB = C$  у відповідному ефективному квантовому стані  $\xi$ . При цьому часові кореляційні функції  $\Phi_{GG}^{ab\nu b\mu\nu' b\mu'}(\bar{\mathbf{R}}, \bar{\mathbf{R}}', \bar{\mathbf{R}}'', \bar{\mathbf{R}}'''; t)$  можуть редукуватися у часові кореляційні функції для димерів:  $\Phi_{GG}^{ab\xi ab\xi'}(\bar{\mathbf{R}}^*, \bar{\mathbf{R}}^{**}; t)$ ,  $\Phi_{GG}^{ab\xi ab\nu' b\mu'}(\bar{\mathbf{R}}^*, \bar{\mathbf{R}}'', \bar{\mathbf{R}}'''; t)$ , де  $\bar{\mathbf{R}}^*$  і  $\bar{\mathbf{R}}^{**}$  — центри мас відповідних димерів в ефективних станах  $\xi$  та  $\xi'$ , які адсорбовані на поверхні металу. Перша з цих функцій описує нерівноважний розподіл у часі двох утворених димерів в ефективних квантових станах  $\xi$  та  $\xi'$ , а друга описує нерівноважний розподіл у часі утвореного димера в ефективному квантовому стані  $\xi$  та двох атомів  $a$  і  $b$ , які адсорбовані на поверхні металу у квантових станах  $\nu'$  і  $\mu'$ . Недіагональні елементи блочної матриці (6.34) описують кореляції між підсистемами. Нормовані статичні функції  $i\Omega_{AA}^{ll'}(\mathbf{X}, \mathbf{X}')$  та ядра переносу  $\bar{\varphi}_{II}^{ll'}(\mathbf{X}, \mathbf{X}'; t, t')$  теж формують відповідні блочні матриці, елементи яких відповідають трьом підсистемам:

$$i\tilde{\Omega}(X, X') = \begin{pmatrix} i\tilde{\Omega}^{11} & i\tilde{\Omega}^{12} & i\tilde{\Omega}^{13} \\ i\tilde{\Omega}^{21} & i\tilde{\Omega}^{22} & i\tilde{\Omega}^{23} \\ i\tilde{\Omega}^{31} & i\tilde{\Omega}^{32} & i\tilde{\Omega}^{33} \end{pmatrix},$$

$$\bar{\varphi}(X, X'; t, t') = \begin{pmatrix} \bar{\varphi}^{11} & \bar{\varphi}^{12} & \bar{\varphi}^{13} \\ \bar{\varphi}^{21} & \bar{\varphi}^{22} & \bar{\varphi}^{23} \\ \bar{\varphi}^{31} & \bar{\varphi}^{32} & \bar{\varphi}^{33} \end{pmatrix}.$$

Зокрема, для електронної підсистеми відповідні частотна матриця та матриця ядер переносу мають такий вигляд:

$$i\tilde{\Omega}^{11}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \begin{pmatrix} 0 & i\Omega_{\rho\rho} \\ i\Omega_{p\rho} & 0 \end{pmatrix},$$

$$\bar{\varphi}^{11}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \bar{\varphi}_{pp} \end{pmatrix},$$

де ядро переносу  $\bar{\varphi}_{pp}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$  пов'язане з узагальненим коефіцієнтом в'язкості електронної підсистеми. Діагональні елементи матриці  $\bar{\varphi}^{22}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t')$

описують процеси дифузії, дипольної та магнітної дифузії для магнітних диполів на поверхні металу, а діагональні елементи матриці  $\tilde{\varphi}^{33}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t')$  описують дифузійно-реакційні процеси для атомів у газовій фазі та адсорбованих на поверхні металу. Система рівнянь для часових кореляційних функцій (6.33) має значний інтерес з точки зору математичного моделювання реакційно-дифузійних процесів у каталітичних реакціях на поверхні металів за присутності промоторів на основі методів нерівноважної статистичної фізики. У таких дослідженнях важливими є рівні опису кожної з підсистем та врахування ефектів пам'яті, які обговорювались у попередньому підрозділі під час дослідження квантової дифузії адсорбованої частинки. При цьому для з'ясування механізмів проходження тих чи інших процесів необхідно враховувати характер взаємодії адсорбованих атомів між собою та з наноструктурою поверхні металу, особливості електронної структури нанооб'єктів поверхні, структурного розподілу адсорбованих атомів. Такі дослідження структурних, термодинамічних та кінетичних властивостей «електрон–іон–атомних» систем у даний час є надзвичайно актуальними [150, 389, 390]. Наноструктури на поверхні перехідних металів створюють достатньо сильні локальні електричні поля, можуть поляризувати, іонізувати атоми та молекули та суттєво впливати на адсорбційні, реакційні, десорбційні процеси в системі «наноструктура поверхні металу–газ». Інша складність опису цих процесів пов'язана з урахуванням ефектів пам'яті [391, 392], які зумовлюють нелінійність, осциляційність.

### 6.5. Рівняння хімічних реакцій типу Кеттано

Для опису осциляційного характеру хімічних реакцій з урахуванням ефектів пам'яті у працях [393, 394] були запропоновані рівняння типу Кеттано [395, 396]. У розвинутому в попередніх підрозділах підході реакційно-дифузійні рівняння подамо у такому вигляді:

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{\alpha}(\mathbf{R}; t) = -\nabla \mathbf{J}_{\alpha}(\mathbf{R}; t) + R_{\alpha}(n; t), \quad (6.35)$$

де дифузійний потік враховує просторову неоднорідність та ефекти пам'яті,

$$\mathbf{J}_\alpha(\mathbf{R}; t) = - \sum_\gamma \int d\mathbf{R}' \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} D_{\alpha\gamma}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') \nabla' n_\gamma(\mathbf{R}'; t') dt'. \quad (6.36)$$

Функція  $R_\alpha(n; t)$  враховує адсорбційні, десорбційні та хімічно-реакційні процеси, які можна подати у такому вигляді:

$$R_\alpha(n; t) = k_a^\alpha (1 - n_\alpha(\mathbf{R}; t)) - k_d^\alpha n_\alpha(\mathbf{R}; t) e^{\beta u_\alpha(\mathbf{R})} - k_r^{\alpha\gamma} n_\alpha(\mathbf{R}; t) n_\gamma(\mathbf{R}; t), \quad (6.37)$$

де  $k_a^\alpha$  — константа адсорбції,  $k_d^\alpha$  — константа десорбції для атомів сорту  $\alpha$ ,  $k_r^{\alpha\gamma}$  — константа реакції між адсорбованими атомами сортів  $\alpha$  та  $\gamma$ . Для отримання рівняння хімічних реакцій типу Кеттано для узагальненого коефіцієнта дифузії  $D_{\alpha\gamma}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t')$  у рівнянні (6.36) застосуємо наближення, розділивши просторову та часову залежності:

$$D_{\alpha\gamma}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t, t') = W_\alpha(t, t') D_{\alpha\gamma} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}'),$$

тоді для дифузійного потоку отримуємо, що

$$\mathbf{J}_\alpha(\mathbf{R}; t) = - \sum_\gamma \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} W_\alpha(t, t') D_{\alpha\gamma} \nabla n_\gamma(\mathbf{R}; t') dt'. \quad (6.38)$$

Функцію, що описує еволюцію в часі, апроксимуємо таким виразом:

$$W_\alpha(t, t') = \tau_{j_\alpha}^{-1} e^{-|t-t'|/\tau_{j_\alpha}^{-1}}, \quad (6.39)$$

де  $\tau_{j_\alpha}^{-1}$  — час релаксації для дифузійного потоку частинок сорту  $\alpha$ . Продиференціювавши рівняння (6.38) за часом з врахуванням (6.39), для дифузійного потоку отримуємо таке рівняння:

$$\tau_{j_\alpha} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}_\alpha(\mathbf{R}; t) = -\mathbf{J}_\alpha(\mathbf{R}; t) - \sum_\gamma D_{\alpha\gamma} \nabla n_\gamma(\mathbf{R}; t). \quad (6.40)$$

Комбінуючи рівняння (6.35) та (6.40), отримуємо рівняння хімічних реакцій типу Кеттано:

$$\tau_{j_\alpha} \frac{\partial^2}{\partial t^2} n_\alpha(\mathbf{R}; t) + (1 - \tau_{j_\alpha} R'_\alpha) \frac{\partial}{\partial t} n_\alpha(\mathbf{R}; t) = R_\alpha(n; t) + \nabla \sum_\gamma D_{\alpha\gamma} \nabla n_\gamma(\mathbf{R}; t), \quad (6.41)$$

де  $R'_\alpha = \partial R_\alpha(n; t) / \partial n_\alpha(\mathbf{R}; t)$ .

У праці [392] рівняння (6.41) для однокомпонентної системи використо-

увались для дослідження процесів формування наноструктур у нерівноважних реакційно-дифузійних системах із урахуванням ефектів пам'яті. Рівняння (6.41) з урахуванням (6.37) запишеться так:

$$\tau_{j_\alpha} \frac{\partial^2}{\partial t^2} n_\alpha(\mathbf{R}; t) + (1 - \tau_{j_\alpha} R'_\alpha) \frac{\partial}{\partial t} n_\alpha(\mathbf{R}; t) = \nabla \sum_{\gamma} D_{\alpha\gamma} \nabla n_\gamma(\mathbf{R}; t) + k_a^\alpha (1 - n_\alpha(\mathbf{R}; t)) - k_d^\alpha n_\alpha(\mathbf{R}; t) e^{u_\alpha(\mathbf{r})/T} - k_r^{\alpha\gamma} n_\alpha(\mathbf{R}; t) n_\gamma(\mathbf{R}; t). \quad (6.42)$$

Рівняння типу Кеттано (6.42) описує нерівноважні реакційно-дифузійні процеси та є цікавим з точки зору математичного моделювання хімічних реакцій та чисельних методів.

### 6.6. Оксидация СО на поверхні платинового каталізатора

Розглядаємо двокомпоненту суміш частинок сортів  $A$  (СО) та  $B$  (O<sub>2</sub>), які можуть реагувати з утворенням  $AB$  (СО<sub>2</sub>). Вважаємо, що хімічна реакція синтезу  $A + B \rightarrow AB$  можлива лише за умови адсорбування частинок  $A$  та  $B$  на поверхні каталізатора (так званий, реакційний механізм Ленгмюра–Гіншелвуда (LH) [397]). Частинки можуть адсорбуватися на певних місця поверхні каталізатора (адсорбційні центри), після адсорбції вони зустрічаються внаслідок дифузії та беруть участь у хімічній реакції. Зручно ввести у розгляд такі функції:  $f_A(\alpha, t)$ ,  $f_B(\alpha, t)$  та  $G_{\gamma\gamma'}(\alpha_1, \alpha_2, t)$ , що, відповідно, описують просторові розподіли частинок  $A$  та  $B$  у момент часу  $t$  на адсорбційному центрі  $\alpha$  та кореляцію між частинками  $\gamma$  та  $\gamma'$  [24]. Вважаємо, що

$$\sum_{\alpha} f_{\gamma}(\alpha, t) = N_{\gamma},$$

де  $N_{\gamma}$  — кількість адсорбованих частинок сортів  $\gamma = A, B$ ;

$$G_{AA}(\alpha_1, \alpha_2, t) \equiv 0, \quad G_{BB}(\alpha_1, \alpha_2, t) \equiv 0,$$

$$G_{AB}(\alpha_1 \neq \alpha_2, t) = G_{BA}(\alpha_1 \neq \alpha_2, t) \equiv 0.$$

Критерієм для протікання хімічної реакції є утворення димеру на окремому центрі адсорбції  $\alpha$ , тобто виконання такої умови:

$$g_{AB}(\alpha_1 = \alpha_2, t) = f_{AB}(\alpha_1, t) \delta_{\alpha_1, \alpha_2} \quad (6.43)$$

У виразі (6.43) функція  $g_{AB}(\alpha_1, \alpha_2, t)$  є незвідною частиною кореляційної функції  $G_{AB}(\alpha_1, \alpha_2, t)$  [24].

За цих припущень система диференціальних рівнянь, що описує реакційно-дифузійну динаміку згідно з механізмом (LH), має такий вигляд [24]:

$$\frac{\partial f_A(\alpha, t)}{\partial t} = \sum_{\alpha_1} (K_{AA}(\alpha, \alpha_1) - \hat{D}_{AA}(\alpha, \alpha_1)) f_A(\alpha_1, t) + \quad (6.44)$$

$$+ \sum_{\alpha_1} (K_{AB}(\alpha, \alpha_1) - \hat{D}_{AB}(\alpha, \alpha_1)) f_B(\alpha_1, t) + \\ + \sum_{\alpha_1, \alpha_2} P_{A,AB}^{\text{reac}}(\alpha, \alpha_1, \alpha_2) (g_{AB}(\alpha_1, \alpha_2, t) + f_A(\alpha_1, t) f_B(\alpha_2, t)) + L_A(f_A(\alpha, t)),$$

$$\frac{\partial f_B(\alpha, t)}{\partial t} = \sum_{\alpha_1} (K_{BB}(\alpha, \alpha_1) - \hat{D}_{BB}(\alpha, \alpha_1)) f_B(\alpha_1, t) + \quad (6.45)$$

$$+ \sum_{\alpha_1} (K_{BA}(\alpha, \alpha_1) - \hat{D}_{BA}(\alpha, \alpha_1)) f_A(\alpha_1, t) + \\ + \sum_{\alpha_1, \alpha_2} P_{B,AB}^{\text{reac}}(\alpha, \alpha_1, \alpha_2) (g_{BA}(\alpha_1, \alpha_2, t) + f_B(\alpha_1, t) f_A(\alpha_2, t)) + L_B(f_B(\alpha, t)),$$

$$\frac{\partial g_{AB}(\alpha, \alpha_1, t)}{\partial t} = - \sum_{\alpha_2} (K_{AB}(\alpha, \alpha_2) - \hat{D}_{AB}(\alpha, \alpha_2)) f_A(\alpha_2, t) f_B(\alpha_1, t) - \quad (6.46)$$

$$- \sum_{\alpha_2} (K_{BA}(\alpha, \alpha_2) - \hat{D}_{BA}(\alpha, \alpha_2)) f_A(\alpha_1, t) f_B(\alpha_2, t) + \\ + \sum_{\alpha_2, \alpha_3} P_{A,AB}^{\text{reac}}(\alpha, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) g_{AB}(\alpha_2, \alpha_3, t).$$

Функції  $K_{AA}$ ,  $K_{BB}$ ,  $K_{AB}$  та  $K_{BA}$ , причому  $K_{BA} = K_{AB}$ , описують впливи адсорбційних ефектів (опис зв'язків із поверхнею каталізатора) та хімічних реакцій на розподіл частинок сортів  $A$  або  $B$  і непрямі кореляції між ними.

Оператори  $\hat{D}_{\gamma\gamma'}$  описують впливи дифузійних процесів на просторові розподіли частинок  $f_\gamma$  ( $\gamma = A, B$ ). Функції  $P_{A,AB}^{\text{reac}}$  та  $P_{B,AB}^{\text{reac}}$  описують впливи хімічних реакцій як на просторові розподіли частинок сортів  $A$  або  $B$ , так і на розподіл продукту реакцій. Функціонали  $L_A(f_A)$  та  $L_B(f_B)$  описують наявність зовнішніх джерел частинок сортів  $A$  та  $B$ .

Процес окислення CO на поверхні каталізатора платинової групи має додаткові особливості, а саме:

- адсорбція атомів кисню відбувається внаслідок розпаду молекули кисню ( $O_2$ ) біля поверхні каталізатора на два атоми кисню (O), кожен з яких незалежно один від одного адсорбується на вільний адсорбційний центр;
- молекула чадного газу (CO) адсорбується без розпаду на атоми вуглецю (C) та кисню (O);
- після адсорбування молекула CO може дифундувати на поверхні каталізатора, адсорбовані атоми кисню не дифундують;
- продукт хімічної реакції — молекула вуглекислого газу ( $CO_2$ ), десорбується з поверхні без розпаду на атоми, не дифундує на поверхні каталізатора та не створює хімічні зв'язки з атомами кисню, чи молекулами чадного газу CO, які адсорбувалися на поверхню каталізатора;
- атоми кисню не десорбуються з поверхні каталізатора, тоді як молекули CO та  $CO_2$  можуть десорбуватися з різними швидкостями, причому швидкість десорбції продукту реакції ( $CO_2$ ) є суттєво більшою за швидкість десорбції CO.

За таких припущень у системі реакційно-дифузійних рівнянь (6.44)–(6.46) слід покласти, що  $\hat{D}_{BB} = \hat{D}_{AB} = \hat{D}_{BA} \equiv 0$  ( $A$  — це адсорбована молекула CO,  $B$  — це адсорбований атом O) та  $g_{AB}(\alpha, t) = f_{CO_2}(\alpha, t)$ . За таких умов систему реакційно-дифузійних рівнянь для кінетики процесу оксидації CO можна в гратковому представленні подати так:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{CO}(\alpha, t)}{\partial t} = & \sum_{\alpha_1} (K_{CO,CO}(\alpha, \alpha_1) - \hat{D}_{CO,CO}(\alpha, \alpha_1)) f_{CO}(\alpha_1, t) + \\ & + \sum_{\alpha_1} K_{CO,O}(\alpha, \alpha_1) f_O(\alpha_1, t) + \\ & + \sum_{\alpha_1} K_{CO,O}^{reac}(\alpha, \alpha_1) f_{CO}(\alpha_1, t) f_O(\alpha_2, t) + L_{CO}(f_{CO}), \quad (6.47) \\ \frac{\partial f_O(\alpha, t)}{\partial t} = & \sum_{\alpha_1} K_{O,O}(\alpha, \alpha_1) f_O(\alpha_1, t) + \sum_{\alpha_1} K_{CO,O}(\alpha, \alpha_1) f_{CO}(\alpha_1, t) + \end{aligned}$$

$$+ \sum_{\alpha_1} K_{\text{CO},\text{O}}^{\text{reac}}(\alpha, \alpha_1) f_{\text{CO}}(\alpha_1, t) f_{\text{O}}(\alpha_1, t) + L_{\text{O}}(f_{\text{O}}), \quad (6.48)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{\text{CO}_2}(\alpha, t)}{\partial t} = & - \sum_{\alpha_1} K_{\text{CO}_2}(\alpha, \alpha_1) f_{\text{CO}_2}(\alpha_1, t) - \\ & - \sum_{\alpha_1} K_{\text{CO},\text{O}}^{\text{reac}}(\alpha, \alpha_1) f_{\text{CO}}(\alpha_1, t) f_{\text{O}}(\alpha_1, t). \end{aligned} \quad (6.49)$$

Система диференціальних рівнянь (6.47)–(6.49) є математичною моделлю в ґратковому представленні для опису кінетики оксидації чадного газу на поверхні каталізатора. Як і модель (6.44)–(6.46), так і модель (6.47)–(6.49) є складною для аналізу та дослідження кінетики оксидації СО внаслідок присутності невідомих функцій  $K_{\text{CO},\text{CO}}$ ,  $K_{\text{O},\text{O}}$ ,  $K_{\text{CO},\text{O}}$ ,  $K_{\text{CO},\text{O}}^{\text{reac}}$ ,  $K_{\text{CO}_2}$  та оператора дифузії  $\hat{D}_{\text{CO},\text{CO}}$ .

Для подальшого аналізу системи диференціальних рівнянь (6.47)–(6.49) зручно перейти до функцій покриття:  $\theta_{\text{CO}}(\mathbf{R}, t)$ ,  $\theta_{\text{O}}(\mathbf{R}, t)$  та  $\theta_{\text{CO}_2}(\mathbf{R}, t)$ , де  $\mathbf{R} = (X, Y)$  — декартова координата довільної точки поверхні каталізатора. Цей перехід здійснюється за такою схемою [24]:

$$\frac{1}{N_{\gamma}} \sum_{\alpha} \dots f_{\gamma}(\alpha, t) = \frac{1}{S} \int_{\Omega} \dots \theta_{\gamma}(\mathbf{R}, t) d\mathbf{R}, \quad \gamma = \{\text{CO}, \text{O}, \text{CO}_2\}, \quad (6.50)$$

де  $\Omega$  — область поверхні каталізатора,  $S$  — площа цієї поверхні. Тоді систему диференціальних рівнянь (6.47)–(6.49) можна переписати на мові покриттів:

$$\frac{\partial \theta_{\text{CO}}(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \int_{\Omega} K_{\text{CO},\text{CO}}(\mathbf{R}, \mathbf{R}_1) \theta_{\text{CO}}(\mathbf{R}_1, t) d\mathbf{R}_1 + \quad (6.51)$$

$$+ \int_{\Omega} K_{\text{CO},\text{O}}(\mathbf{R}, \mathbf{R}_1) \theta_{\text{O}}(\mathbf{R}_1, t) d\mathbf{R}_1 -$$

$$- \int_{\Omega} \nabla_{\mathbf{R}} (D_{\text{CO},\text{CO}}(\mathbf{R}, \mathbf{R}_1) \cdot \nabla_{\mathbf{R}_1} \theta_{\text{CO}}(\mathbf{R}_1, t)) d\mathbf{R}_1 +$$

$$+ \int_{\Omega} K_{\text{CO},\text{O}}^{\text{reac}}(\mathbf{R}, \mathbf{R}_1) \theta_{\text{CO}}(\mathbf{R}_1, t) \theta_{\text{O}}(\mathbf{R}_1, t) d\mathbf{R}_1 + L_{\text{CO}}(\theta_{\text{CO}}(\mathbf{R}_1, t)),$$

$$\frac{\partial \theta_{\text{O}}(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \int_{\Omega} K_{\text{O},\text{O}}(\mathbf{R}, \mathbf{R}_1) \theta_{\text{O}}(\mathbf{R}_1, t) d\mathbf{R}_1 + \quad (6.52)$$

$$+ \int_{\Omega} K_{\text{O},\text{CO}}(\mathbf{R}, \mathbf{R}_1) \theta_{\text{CO}}(\mathbf{R}_1, t) d\mathbf{R}_1 +$$

$$\begin{aligned}
& + \int_{\Omega} K_{O,CO}^{reac}(\mathbf{R}, \mathbf{R}_1) \theta_{CO}(\mathbf{R}_1, t) \theta_O(\mathbf{R}_1, t) d\mathbf{R}_1 + L_O(\theta_O(\mathbf{R}_1, t)), \\
\frac{\partial \theta_{CO_2}(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = & \int_{\Omega} K_{CO_2,CO_2}(\mathbf{R}, \mathbf{R}_1) \theta_{CO_2}(\mathbf{R}_1, t) d\mathbf{R}_1 - \\
& - \int_{\Omega} K_{O,CO}^{reac}(\mathbf{R}, \mathbf{R}_1) \theta_O(\mathbf{R}_1, t) \theta_{CO}(\mathbf{R}_1, t) d\mathbf{R}_1.
\end{aligned} \tag{6.53}$$

Система диференціальних рівнянь (6.51)–(6.53) є неперервною математичною моделлю для опису реакційно-дифузійних процесів оксидації чадного газу (СО) на плоскій поверхні металевого каталізатора (Pt), яка записана на мові покриттів. Впливи структури каталізатора, процесів оксидації та дифузії закладено у функціях  $K_{CO,CO}$ ,  $K_{O,CO}$ ,  $K_{O,CO_2}$ ,  $K_{CO,CO_2}$ ,  $K_{CO_2,CO_2}$  та коефіцієнті дифузії  $\hat{D}_{CO,CO}$ .

Розв'язки цієї системи диференціальних рівнянь за заданих початкових та крайових умовах для покриттів  $\theta_{CO}$ ,  $\theta_O$ ,  $\theta_{CO_2}$  визначають динаміку оксидації СО за наявності дифузії.

Оскільки система диференціальних рівнянь (6.51)–(6.53) є нелокальною нелінійною системою, то для її спрощення необхідно зробити такі спрощення, що враховують специфіку протікання реакції оксидації чадного газу:

$$K_{CO,CO}(\mathbf{R}, \mathbf{R}_1) = (k_{CO}^{ads} - k_{CO}^{des}) \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_1), \tag{6.54}$$

$$K_{O,O}(\mathbf{R}, \mathbf{R}_1) = (k_O^{ads} - k_O^{des}) \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_1), \tag{6.55}$$

$$K_{O,CO}(\mathbf{R}, \mathbf{R}_1) = k_{O,CO} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_1), \tag{6.56}$$

$$K_{O,CO}^{reac}(\mathbf{R}, \mathbf{R}_1) = K_{CO,O}^{reac}(\mathbf{R}, \mathbf{R}_1) = k^{reac} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_1), \tag{6.57}$$

$$K_{CO_2,CO_2}(\mathbf{R}, \mathbf{R}_1) = k_{CO_2}^{des} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_1), \tag{6.58}$$

$$\hat{D}_{CO,CO}(\mathbf{R}, \mathbf{R}_1) = D_{CO}(\mathbf{R}) \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_1). \tag{6.59}$$

$D_{CO}(\mathbf{R})$  — локальний коефіцієнт дифузії молекули СО.

Такі спрощення дозволяють провести дослідження моделі (6.51)–(6.53) оксидації СО за найбільш можливого врахування впливу поверхні каталізатора та наявності адсорбованих молекул СО та О. Справді, якщо коефіцієнти  $k_{CO}^{ads}$ ,  $k_O^{ads}$ ,



$k_{\text{CO}}^{\text{des}}$ ,  $k_{\text{O}}^{\text{des}}$  та  $k_{\text{CO}_2}^{\text{des}}$  взяти з даних експериментальних досліджень оксидації СО на поверхні платиногого каталізатора, то вплив каталізатора та кореляційних ефектів під час адсорбування та дифузії можна вважати врахованими.

Розглянемо тепер моделі опису джерел  $L_{\text{CO}}(\theta_{\text{CO}})$  та  $L_{\text{O}}(\theta_{\text{O}})$ . Ці джерела можна змодельовати так:

$$L_{\text{CO}}(\theta_{\text{CO}}) = \kappa_{\text{CO}} p_{\text{CO}} s_{\text{CO}}^0 (1 - \theta_{\text{CO}}^3), \quad L_{\text{O}}(\theta_{\text{O}}) = \kappa_{\text{O}} p_{\text{O}} s_{\text{O}}^0 (\theta^*)^2, \quad (6.60)$$

де  $s_{\text{O}}^0$  та  $s_{\text{CO}}^0$  — коефіцієнти (початкові ймовірності) налипання чадного газу та кисню [398, 399];  $p_{\text{CO}}$  та  $p_{\text{O}}$  — парціальні тиски відповідних речовин, які задаються умовами експерименту;  $\theta^*$  — покриття поверхні каталізатора вільними активними місцями. Умови стехіометричної рівноваги [400] вимагають виконання такої рівності:

$$\theta_{\text{CO}} + \theta_{\text{O}} + \theta_{\text{CO}_2} + \theta^* \equiv 1. \quad (6.61)$$

Тому надалі кількість вільних активних визначається умовою (6.61):

$$\theta^* = 1 - \theta_{\text{CO}} - \theta_{\text{O}} - \theta_{\text{CO}_2}.$$

Підставивши в систему диференціальних рівнянь (6.51)–(6.53) замість функцій  $K_{\text{CO,CO}}$ ,  $K_{\text{O,CO}}$ ,  $K_{\text{O,CO}_2}$ ,  $K_{\text{CO,CO}_2}$ ,  $K_{\text{CO}_2,\text{CO}_2}$  та  $D_{\text{CO,CO}}$  вирази (6.54)–(6.59), отримуємо таку спрощену математичну модель оксидації СО:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_{\text{CO}}(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = & p_{\text{CO}} s_{\text{CO}}^0 \kappa_{\text{CO}} (1 - \theta_{\text{CO}}^3(\mathbf{R}, t)) - k^{\text{reac}} \theta_{\text{CO}}(\mathbf{R}, t) \theta_{\text{O}}(\mathbf{R}, t) - \\ & - k_{\text{CO}}^{\text{des}} \theta_{\text{CO}}(\mathbf{R}, t) + \nabla_{\mathbf{R}}(D_{\text{CO,CO}}(\mathbf{R}) \nabla_{\mathbf{R}} \theta_{\text{CO}}(\mathbf{R}, t)), \end{aligned} \quad (6.62)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_{\text{O}}(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = & p_{\text{O}} s_{\text{O}}^0 \kappa_{\text{O}} (1 - \theta_{\text{CO}}(\mathbf{R}, t) - \theta_{\text{O}}(\mathbf{R}, t) - \theta_{\text{CO}_2}(\mathbf{R}, t))^2 - \\ & - k^{\text{reac}} \theta_{\text{CO}}(\mathbf{R}, t) \theta_{\text{O}}(\mathbf{R}, t), \end{aligned} \quad (6.63)$$

$$\frac{\partial \theta_{\text{CO}_2}(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = k^{\text{reac}} \theta_{\text{CO}}(\mathbf{R}, t) \theta_{\text{O}}(\mathbf{R}, t) - k_{\text{CO}_2}^{\text{des}} \theta_{\text{CO}_2}(\mathbf{R}, t). \quad (6.64)$$

Система диференціальних рівнянь (6.62)–(6.64) є узагальненням одновимірної моделі ZGB [401] оксидації СО на поверхні металевго каталізатора. Модель (6.62)–(6.64) враховує як двовимірність поверхні каталізатора, так і скінченність процесу десорбції продукту реакції окиснення  $\text{CO}_2$ .

Розглянуто модель (6.62)–(6.64) реакції оксидації СО на плоскій поверх-

ні каталізатора Pt(111) зі заданою декартовою системою координат  $XOY$  для нових змінних  $u = \theta_{\text{CO}}$ ,  $v = \theta_{\text{O}}$ ,  $\theta = \theta_{\text{CO}_2}$ :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = p_u \kappa_u s_u^0 \left( 1 - \left( \frac{u}{u_{\text{sat}}} \right)^3 \right) - k_1 uv - k_2 u + D_x \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \quad (6.65)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = p_v \kappa_v s_v^0 \left( 1 - \frac{u}{u_{\text{sat}}} - \frac{v}{v_{\text{sat}}} - \frac{\theta}{\theta_{\text{max}}} \right)^2 - k_1 uv, \quad (6.66)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = (k_1 uv - k_3 \theta) \varphi(\theta), \quad (6.67)$$

де величини  $u_{\text{sat}}$ ,  $v_{\text{sat}}$ ,  $\theta_{\text{max}}$  відповідають максимальному покриттю речовин, тобто покриттю насичення;  $D_x$  та  $D_y$  — коефіцієнти дифузії CO в напрямку осей координат  $OX$  та  $OY$ , відповідно.

Функція

$$\varphi(\theta) = \frac{1}{1 + e^{-a(\frac{\theta}{\theta_{\text{max}}} - b)}} \quad (6.68)$$

описує скінченність швидкості десорбції продукту реакції  $\text{CO}_2$ .

Структурний перехід  $(1 \times 1) \leftrightarrow (1 \times 2)$  на поверхні Pt(110) враховано за допомогою рівняння:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{k_4}{1 + e^{\frac{u_0 - u_{\text{sat}}}{\delta u}}} - k_4 W, \quad (6.69)$$

де  $W$  позначає частку поверхні неперебудованої структури  $(1 \times 1)$ .

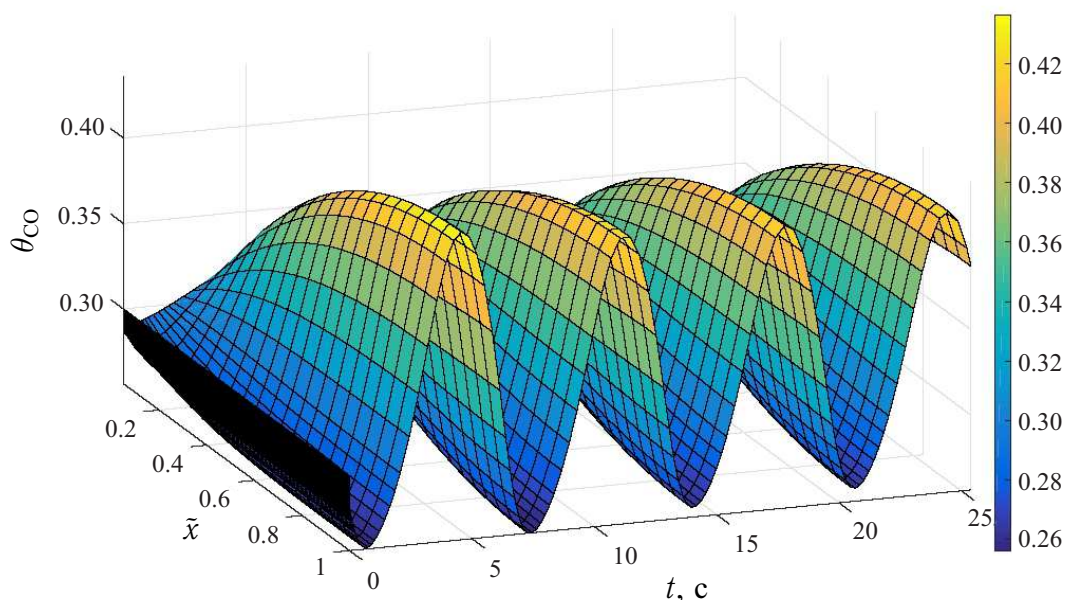
Коефіцієнти, які характеризують швидкості реакції ( $k_1$ ), десорбції CO ( $k_2$ ) та  $\text{CO}_2$  ( $k_3$ ), та структурного переходу ( $k_4$ ) залежать від температури  $T$  згідно з рівнянням Арреніуса:

$$k = k(T) = k^0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

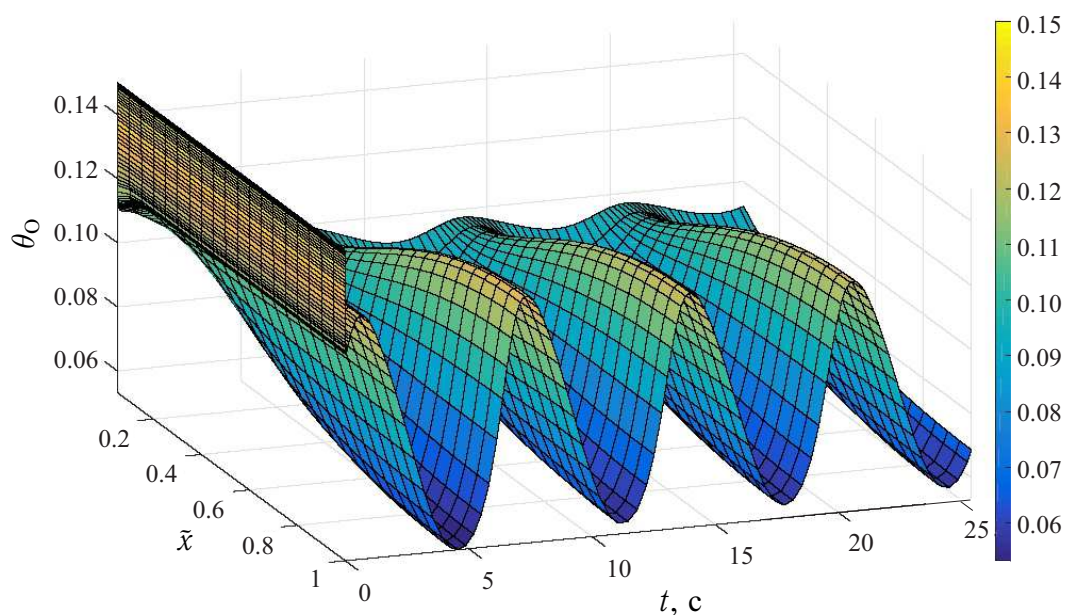
де  $k^0$  — коефіцієнти, які не залежать від температури;  $E$  — енергії активації;  $R$  — універсальна газова стала.

Коефіцієнт налипання кисню суттєво залежить від структури Pt, тому [402]:  $s_v^0 = s_v^{1 \times 1} W + s_v^{1 \times 2} (1 - W)$ , де  $s_v^{1 \times 1}$  та  $s_v^{1 \times 2}$  — коефіцієнти налипання кисню для структур  $(1 \times 1)$  та  $(1 \times 2)$ , відповідно.

На рис. 6.1–6.4 подано результати розрахунку моделі (6.65)–(6.69) для випадку, коли швидкість десорбції  $\text{CO}_2$  є скінченною ( $k_3/k_2 \sim 10^2$ ). Видно, що

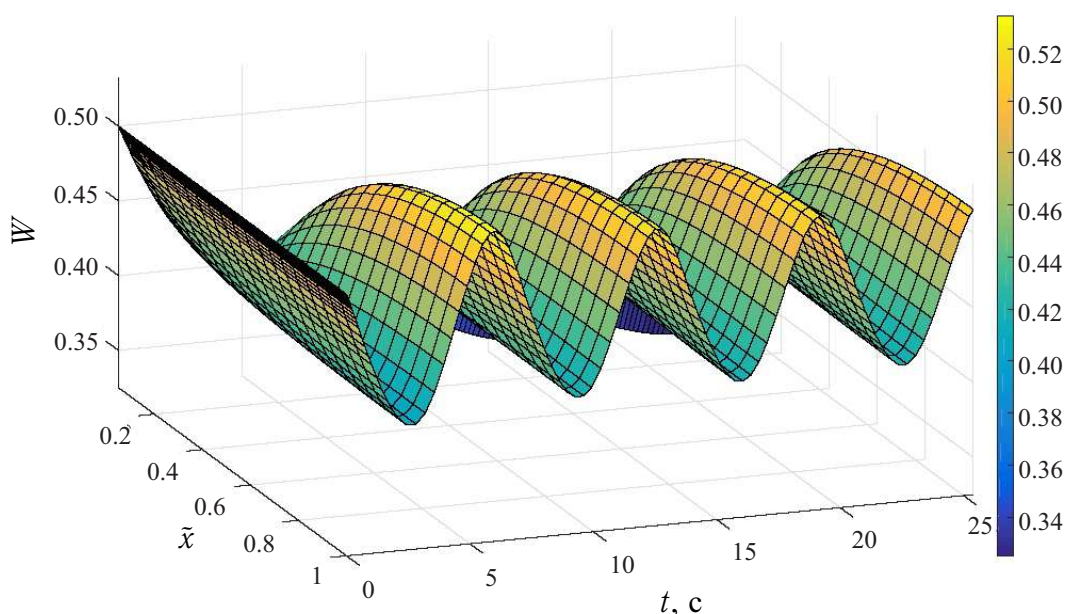


**Рис. 6.1.** Залежність величини поверхневого покриття СО для випадку скінченної десорбції  $\text{CO}_2$  для  $D_x/D_y = 10$ ,  $T = 540 \text{ K}$ ,  $p_u = 2.25 \cdot 10^{-5} \text{ тор}$ ,  $p_v = 5.08 \cdot 10^{-5} \text{ тор}$ ,  $\tilde{y} = 0.4$ ,  $l_0 = 10^{-3} \text{ см}$ .

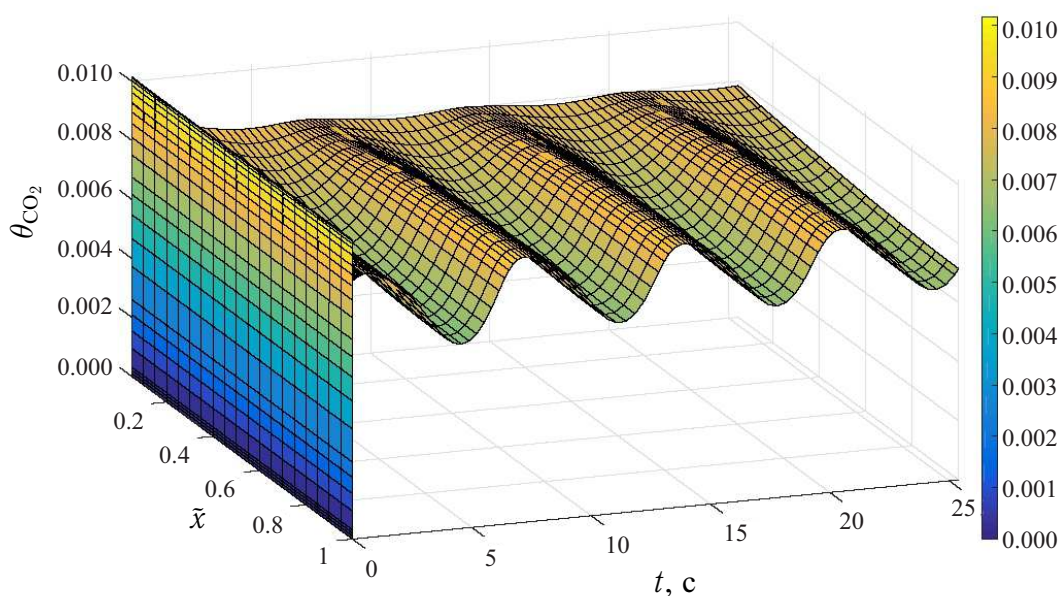


**Рис. 6.2.** Залежність величини поверхневого покриття О для випадку скінченної десорбції  $\text{CO}_2$  для  $D_x/D_y = 10$ ,  $T = 540 \text{ K}$ ,  $p_u = 2.25 \cdot 10^{-5} \text{ тор}$ ,  $p_v = 5.08 \cdot 10^{-5} \text{ тор}$ ,  $\tilde{y} = 0.4$ ,  $l_0 = 10^{-3} \text{ см}$ .

залежність концентрації  $\text{CO}_2$   $\theta(x, y, t)$  від координат є слабкою, а характер коливного режиму реакції змінюється мало (відхилення амплітудних значень покриттів та періоду коливань складає не більше 9%). Це дає змогу твердити, що під час моделювання окиснення СО на поверхні платиного каталізатора десорбцію  $\text{CO}_2$  можна вважати миттєвою.



**Рис. 6.3.** Залежність частки поверхні неперебудованої структури ( $1 \times 1$ ) для випадку скінченної десорбції  $\text{CO}_2$  для  $D_x/D_y = 10$ ,  $T = 540 \text{ K}$ ,  $p_u = 2.25 \cdot 10^{-5} \text{ тор}$ ,  $p_v = 5.08 \cdot 10^{-5} \text{ тор}$ ,  $\tilde{y} = 0.4$ ,  $l_0 = 10^{-3} \text{ см}$ .



**Рис. 6.4.** Залежність величини поверхневого покриття  $\text{CO}_2$  для випадку скінченної десорбції  $\text{CO}_2$  для  $D_x/D_y = 10$ ,  $T = 540 \text{ K}$ ,  $p_u = 2.25 \cdot 10^{-5} \text{ тор}$ ,  $p_v = 5.08 \cdot 10^{-5} \text{ тор}$ ,  $\tilde{y} = 0.4$ ,  $l_0 = 10^{-3} \text{ см}$ .

### 6.7. Сферична модель «желе» для вістря польового іонізаційного детектора атомів гелію

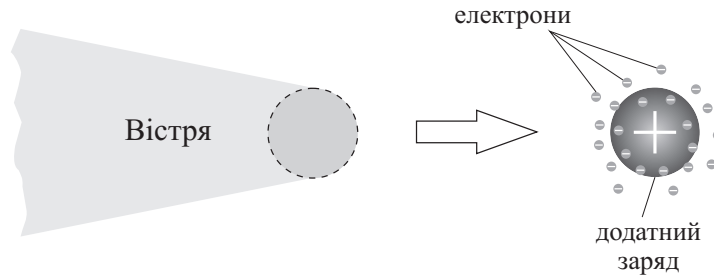
На сьогоднішній день існує потреба у компактному, високоефективному та високочутливому детекторі нейтральних атомів та молекул, зокрема, атомів гелію [403]. Надзвукові пучки атомів гелію з вузьким розподілом швид-

костей можуть бути отримані з інтенсивністю та яскравістю, які подібні до термоелектронних джерел електронів та мають лише теплову енергію в межах  $10 - 100 \text{ meV}$  [404–406]. Такий пучок є ідеальним зондом поверхні, а тому розроблення мікроскопа, дія якого ґрунтується на використанні сфокусованого пучка атомів гелію, є метою значної кількості досліджень за останні два десятиліття [407–409]. Проте, оскільки гелій має найвищу енергію іонізації з усіх інших елементів та невеликий поперечний переріз розсіювання [410], його важко виявити. Польова іонізація забезпечує високу ефективність виявлення лише в дуже малій області простору без збільшення часової сталої детектора.

Польова іонізація є основою польового іонного мікроскопа та детектора інертних газів, зокрема, для гелію потрібні поля з напруженістю порядку  $10 \text{ V/nm}$  [411]. Такі поля отримуються за допомогою прикладання високої напруги до вістря гострих голок з радіусами порядку  $10 - 100 \text{ nm}$ , які традиційно виготовляють з тугоплавких металів, таких як вольфрам. Ефект польового випаровування матеріалу з вістря голки визначає верхню межу для напруженості електричного поля ( $57 \text{ V/nm}$  для вольфрама), яке може бути прикладеним протягом тривалого часу. Гостре вістря голки має дуже малий радіус і це призводить до величини іонізаційної області порядку від десятків до сотень квадратних нанометрів. Тому чутливість таких детекторів щодо гелію сильно обмежена, не зважаючи на їх високу ефективність.

Необхідно розрахувати площу поперечного перерізу розсіювання іонізованих атомів гелію на вістрі польового іонізаційного детектора. Для цього побудуємо модель та розрахуємо на її основі поперечний переріз розсіювання іонізованих атомів на вістрі, яке моделюється однорідним додатним зарядом у формі кулі радіуса  $R$  (модель сферичного «желе»), у полі якого знаходяться електрони. За відсутності прикладеного зовнішнього поля ця система є електронейтральною.

У разі включення зовнішнього електричного поля частина атомів гелію, які подаються у вигляді пучка, можуть наблизитися до вістря та іонізуватися. Пропонуємо процес наближення атома до вістря розглядати класично [412], а



**Рис. 6.5.** Модель вістря детектора.

іонізацію атома біля вістря — квантово [413,414]. Тоді в експериментальне значення поперечного перерізу розсіювання, яке виміряно в праці [415], дають вклад лише ті атоми гелію, які не просто наблизилися до вістря, а ще й іонізувалися, тобто ефективний поперечний переріз розсіювання іонізованих атомів є таким:

$$\sigma_{\text{eff}} = P_{\text{T}} \sigma, \quad (6.70)$$

де  $P_{\text{T}}$  — імовірність іонізації атома гелію,  $\sigma$  — поперечний переріз розсіювання атомів.

Траєкторію частинки газу, яка проходить поблизу вістря можна отримати за допомогою класичної механіки. Внаслідок поляризації в електричному полі вістря частинка газу набуває таку потенціальну енергію:

$$U(r, \theta, \varphi) = -\frac{1}{2}\alpha \mathcal{E}^2(r, \theta, \varphi),$$

де  $\alpha$  — статична поляризованість частинки,  $(r, \theta, \varphi)$  — сферичні координати частинки (центр сферичної системи координат знаходиться у центрі вістря).

Закон збереження енергії для частинки з масою  $M$ :

$$E_0 = U(r, \theta, \varphi) + \frac{1}{2}M v_{\text{tan}}^2(r, \theta, \varphi) + \frac{1}{2}M v_{\text{r}}^2(r, \theta, \varphi),$$

де  $E_0$  — кінетична енергія частинки на значній відстані від вістря,  $v_{\text{tan}}$  та  $v_{\text{r}}$  — відповідно тангенціальна та радіальна компоненти швидкості.

Моделювання вістря дозволяє звести задачу про рух частинки у полі вістря то сферично симетричної задачі. При цьому зберігається кутовий момент частинки  $L = Mv_{\text{tan}}r$  та потенціальна енергія  $U$ ; тангенціальна  $v_{\text{tan}}$  та радіальна  $v_{\text{r}}$  компоненти швидкості стають функціями лише радіальної координати  $r$ . Тоді зручно тангенціальну частину кінетичної енергії внести у ефективний по-

тенціал, у результаті отримуємо, що

$$E_0 = U_{\text{eff}}(r) + \frac{1}{2}M v_r^2(r),$$

де

$$U_{\text{eff}}(r) = -\frac{1}{2}\alpha \mathcal{E}^2(r) + \frac{L^2}{2Mr^2}.$$

Зручно [412] кутовий момент частинки газу  $L$  виразити через прицільний параметр  $b$  та швидкість  $v$ , тоді

$$U_{\text{eff}}(r) = -\frac{1}{2}\alpha \mathcal{E}^2(r) + \frac{E_{\text{kin}} b^2}{r^2}, \quad (6.71)$$

де  $E_{\text{kin}} = Mv^2/2$  — кінетична енергія частинки газу.

Внаслідок симетрії задачі розподіл напруженості прикладеного електричного поля  $\mathcal{E}(r)$  є радіально симетричним та задовольняє таке рівняння для напруженості електростатичного поля у сферичній системі координат:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \mathcal{E}(r)) = 4\pi e (n(r) - n_{\text{jell}}(r)),$$

розв'язок якого є таким:

$$\mathcal{E}(r) = \frac{4\pi e}{r^2} \int_0^r (n(r') - n_{\text{jell}}(r')) r'^2 dr', \quad (6.72)$$

де  $n(r)$  — розподіл електронної густини вістря,

$$n_{\text{jell}}(r) = \begin{cases} n_0, & r \leq R, \\ 0, & r > R \end{cases} \quad (6.73)$$

— розподіл додатного заряду, причому за відсутності зовнішнього електричного поля має місце умова електронейтральності

$$\int_0^\infty (n(r) - n_{\text{jell}}(r)) r^2 dr = 0. \quad (6.74)$$

На електрон, який знаходиться на віддалі  $r$  від центру кулі, діє електростатичне поле з потенціалом  $\phi(r)$ . Тобто, електрон у цьому полі має енергію  $V(r)$ :

$$V(r) = -e[\phi(r) - \phi(0)]. \quad (6.75)$$

Електростатичний потенціал  $\phi(r)$  задовольняє рівняння Пуассона:

$$\Delta\phi(r) = 4\pi e(n(r) - n_{\text{jell}}(r))$$



або в сферичній системі координат:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\phi(r)}{dr} \right) = 4\pi e (n(r) - n_{\text{jell}}(r)). \quad (6.76)$$

Розв'язок цього рівняння можна подати так:

$$\begin{aligned} \phi(r) = & -4\pi e \int_0^\infty dr' r' (n(r') - n_{\text{jell}}(r')) + \\ & + \frac{4\pi e}{r} \int_0^r dr' r' (r - r') (n(r') - n_{\text{jell}}(r')), \end{aligned} \quad (6.77)$$

причому, цей розв'язок отриманий за таких умов:

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow \infty} \phi(r) &= 0, \\ \left| \lim_{r \rightarrow 0} \phi(r) \right| &< \infty. \end{aligned}$$

Підставивши у (6.75) вираз (6.77) для  $\phi(r)$ , отримуємо потенціальну енергію електрона у полі вістря

$$V(r) = -\frac{4\pi e^2}{r} \int_0^r dr' r' (r - r') (n(r') - n_{\text{jell}}(r')). \quad (6.78)$$

Функція  $V(r)$  за своїм фізичним змістом є поверхневим потенціалом, бо з прямуюванням радіуса кулі  $R$  до безмежності функції розподілів електронів  $n(r)$  та додатного заряду  $n_{\text{jell}}(r)$  прямують до того самого об'ємного значення концентрації заряду  $n$  і внаслідок цього,  $V(r) \rightarrow 0$ . Тобто, для безмежно великої кулі поверхневий потенціал зникає.

У рівнянні (6.78) невідомими функціями є поверхневий потенціал  $V(r)$  та розподіл електронної густини  $n(r)$ . Для знаходження розподілу електронної густини  $n(r)$  необхідно знати хвильові функції електрона  $\psi_a(\mathbf{r})$ , які є розв'язками стаціонарного рівняння Шредінгера:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right] \psi_a(\mathbf{r}) = E_a \psi_a(\mathbf{r}), \quad (6.79)$$

де  $E_a$  — енергія електрона в стані  $a$ . Тобто, знаючи поверхневий потенціал  $V(r)$ , можна знайти хвильову функцію  $\psi_a(\mathbf{r})$ , а отже, і розподіл електронної густини  $n(r)$ . Але поверхневий потенціал  $V(r)$  у силу рівності (6.78) визначається



функцією  $n(r)$ . Зв'язок між хвильовими функціями  $\psi_a(\mathbf{r})$  та розподілом електронної густини є таким (див., наприклад, [140, 159, 293]):

$$n(r) = \sum_a |\psi_a(\mathbf{r})|^2 \frac{1}{e^{\beta(E_{n'} - \mu)} + 1}, \quad (6.80)$$

де  $\mu$  — хімічний потенціал невзаємодіючого електронного газу.

Система рівнянь (6.75)–(6.76) є самоузгодженою системою рівнянь для знаходження поверхневого потенціалу  $V(r)$  та функції розподілу електронної густини  $n(r)$ .

Спробуємо, не конкретизуючи явний вигляд функції розподілу електронної густини  $n(r)$ , встановити форму поверхневого потенціалу  $V(r)$ . Для цього, розвинемо праву частину формули (6.78) у ряд за степенями  $r$ , вважаючи, що  $r$  є малим та обмежимося першим незникаючим доданком. У результаті отримуємо, що

$$V(r) \approx \frac{4\pi e}{3} (n_{\text{jell}}(0) - n(0)) \frac{r^2}{2}. \quad (6.81)$$

Тобто, на малих віддальх від центру кулі поверхневий потенціал має поведінку гармонічного осцилятора.

Як відомо, з курсу квантової механіки (див., наприклад, [92]), рівняння Шредінгера (6.79) з таким потенціалом має точні розв'язки. У квантовій механіці прийнято потенціальну енергію гармонічного осцилятора записувати в такому вигляді:

$$V(r) = \frac{1}{2} m \omega^2 r^2, \quad (6.82)$$

тобто, порівнюючи (6.82) з (6.81), отримуємо, що

$$m \omega^2 = \frac{4\pi e}{3} (n_{\text{jell}}(0) - n(0)).$$

Цей вираз є рівнянням для визначення параметра  $\omega$ , від якого залежить функція розподілу електронної густини  $n(r)$ .

Як відомо (див., наприклад, [92]) розв'язок рівняння Шредінгера (6.79) з потенціальною енергією (6.82) можна подати так:

$$\psi_{n,\ell,m}(\mathbf{r}) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi), \quad (6.83)$$

де  $n$  — головне квантове число,  $\ell$  — орбітальне квантове число,  $m$  — магнітне квантове число, яке змінюється від  $-\ell$  до  $\ell$  з кроком 1,  $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$  — сферичні функції,  $R_{n,\ell}(r)$  — радіальні функції:

$$R_{n,\ell}(r) = (-1)^n \left( \frac{m\omega}{\hbar} \right)^{3/4} \sqrt{\frac{2 \cdot n!}{\Gamma(n + \ell + 3/2)}} \rho^\ell e^{-\frac{\rho^2}{2}} L_n^{\ell+1/2}(\rho^2),$$

$\rho = r / \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ ,  $\Gamma$  — гамма-функція,  $L_n^\alpha(x)$  — узагальнений поліном Лагерра:

$$L_n^\alpha(x) = \frac{1}{n!} e^x x^{-\alpha} \frac{d^n}{dx^n} x^{n+\alpha} e^{-x},$$

який задовольняє рекурентні співвідношення:

$$n L_n^\alpha(x) = (2n + \alpha - 1 - x) L_{n-1}^\alpha(x) - (n + \alpha - 1) L_{n-2}^\alpha(x), \quad n = 2, 3, \dots;$$

перші декілька поліномів:

$$L_0^\alpha(x) = 1, \quad L_1^\alpha(x) = 1 + \alpha - x, \quad L_2^\alpha(x) = \frac{1}{2} [(1 + \alpha)(2 + \alpha) - 2(2 + \alpha)x + x^2].$$

Відповідні енергії електрона є такими:

$$E_{n,\ell} = \hbar\omega \left( 2n + \ell + \frac{3}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad \ell = 0, 1, 2, \dots$$

Для подальшого розгляду зручно перейти від квантового числа  $n$  до  $n'$ :  $n' = 2n + \ell$ , тобто  $n = \frac{n'-\ell}{2}$  або  $\ell = n' - 2n$ . Причому, тепер  $\ell$  змінюється від  $n - 2$  до 0 або 1 з кроком 2, тобто

$$l = n' - 2, n' - 4, n' - 6, \dots, 0 \quad \text{або} \quad 1.$$

Після цього радіальна функція набуває такого вигляду:

$$R_{n',\ell}(r) = (-1)^{\frac{n'-\ell}{2}} \left( \frac{m\omega}{\hbar} \right)^{3/4} \sqrt{\frac{2 \cdot \left(\frac{n'-\ell}{2}\right)!}{\left(\frac{n'+\ell}{2} + \frac{3}{2}\right)}} \rho^{\ell} e^{-\frac{\rho^2}{2}} L_{\frac{n'-\ell}{2}}^{\ell+\frac{1}{2}}(\rho^2),$$

відповідні рівні енергії:

$$E_{n'} = \hbar\omega \left( n' + \frac{3}{2} \right), \quad n' = 0, 1, 2, \dots$$

Знаючи хвильові функції (6.83), можна розрахувати функцію розподілу електронної густини (6.80). Для цього підставимо хвильові функції  $\psi_{n',\ell,m}(\mathbf{r}) = R_{n',\ell}(r) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$  у формулу (6.80). У результаті отримуємо, що

$$n(r) = 2 \sum_{n',\ell,m} R_{n',\ell}^2(r) |Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)|^2 \frac{1}{e^{\beta(E_{n'} - \mu)} + 1}, \quad (6.84)$$

де коефіцієнт «2» у формулі (6.84) з'явився за рахунок того, що електрон має дві можливі орієнтації спіну.

Використовуючи теорему про додавання сферичних функцій:

$$P_\ell(\cos \gamma) = \frac{4\pi}{\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) Y_{\ell,m}^*(\theta', \varphi'), \quad (6.85)$$

де

$$\cos \gamma = \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos(\varphi - \varphi'),$$

та властивість поліномів Лежандра  $P_\ell$ :  $P_\ell(1) = 1$ , отримуємо, що

$$n(r) = 2 \sum_{n', \ell} \frac{2\ell+1}{4\pi} R_{n', \ell}^2(r) \frac{1}{e^{\beta(E_{n'} - \mu)} + 1} \quad (6.86)$$

Подальші чисельні розрахунки проведено за низьких температур. Тоді функція розподілу Фермі–Дірака перетворюється на сходинкоподібну:

$$\frac{1}{e^{\beta(E_{n'} - \mu)} + 1} \approx \theta(\mu - E_{n'}), \quad (6.87)$$

Хімічний потенціал  $\mu$  має зміст максимальної енергії, яку може мати електрон. Наявність функції (6.87) у формулі (6.86) призводить до обмеження підсумовування за  $n'$ . Отже, необхідно визначити максимальне значення  $n_{\max}$ , до якого треба підсумовувати за  $n'$ . Для цього підставимо формули (6.86) та (6.73) в умову електронейтральності (6.74), у результаті отримуємо, що

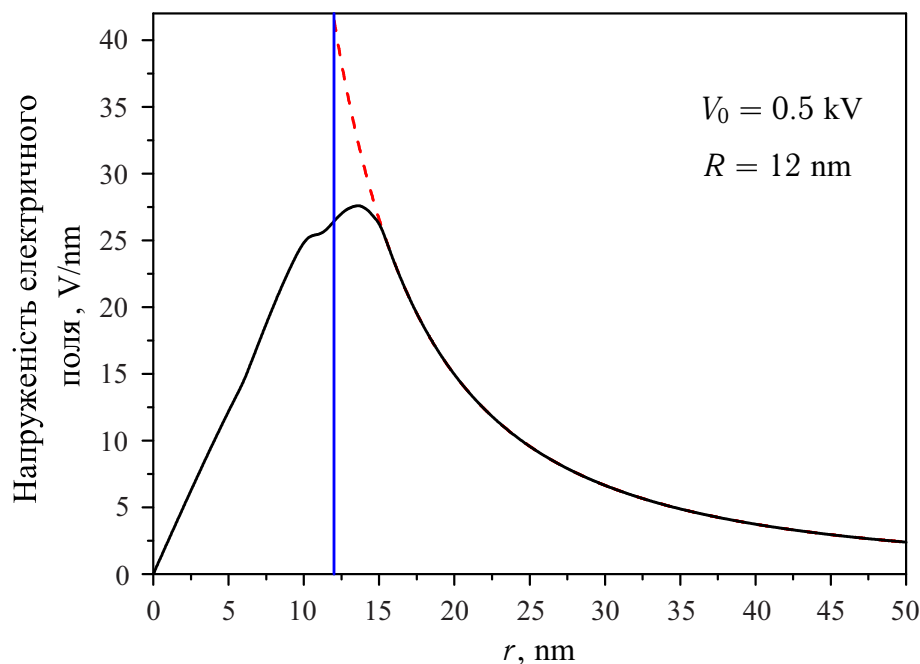
$$nV = 2 \sum_{n'=0}^{n_{\max}} \sum_{\ell} (2\ell+1). \quad (6.88)$$

З цього рівняння необхідно визначити  $n_{\max}$ . А при  $n' = n_{\max}$  необхідно визначити максимальне орбітальне число  $\ell_{\max}$ . Тоді розподіл електронної густини  $n(r)$  набуває такого вигляду:

$$n(r) = 2 \sum_{n'=0}^{n_{\max}} \sum_{\ell} \frac{2\ell+1}{4\pi} R_{n', \ell}^2(r). \quad (6.89)$$

Зауважимо, що формула (6.88) дає зв'язок між об'ємом додатно зарядженої кулі  $V$  (або її радіусом  $R$ ) та  $n_{\max}$  і  $\ell_{\max}$ . Оскільки  $n_{\max}$  і  $\ell_{\max}$  можуть набувати дискретних значень, то радіус кулі буде приймати певні дозволені значення. Тобто можуть існувати металеві кластери лише певних радіусів, що експериментально спостерігається [6, 7].

Для функціонування польового іонізаційного детектора частинок газу необхідно на вістрі подати додатний потенціал  $V_0$ . У запропонованій моделі вістря це означає, що не всі електронні енергетичні рівні є зайнятими. Так, для потенціалу  $V_0 = 0.5 \text{ kV}$  та радіуса вольфрамового вістря  $R = 12 \text{ nm}$ :  $n_{\text{max}} = 108$ ,  $\ell_{\text{max}} = 83$ .



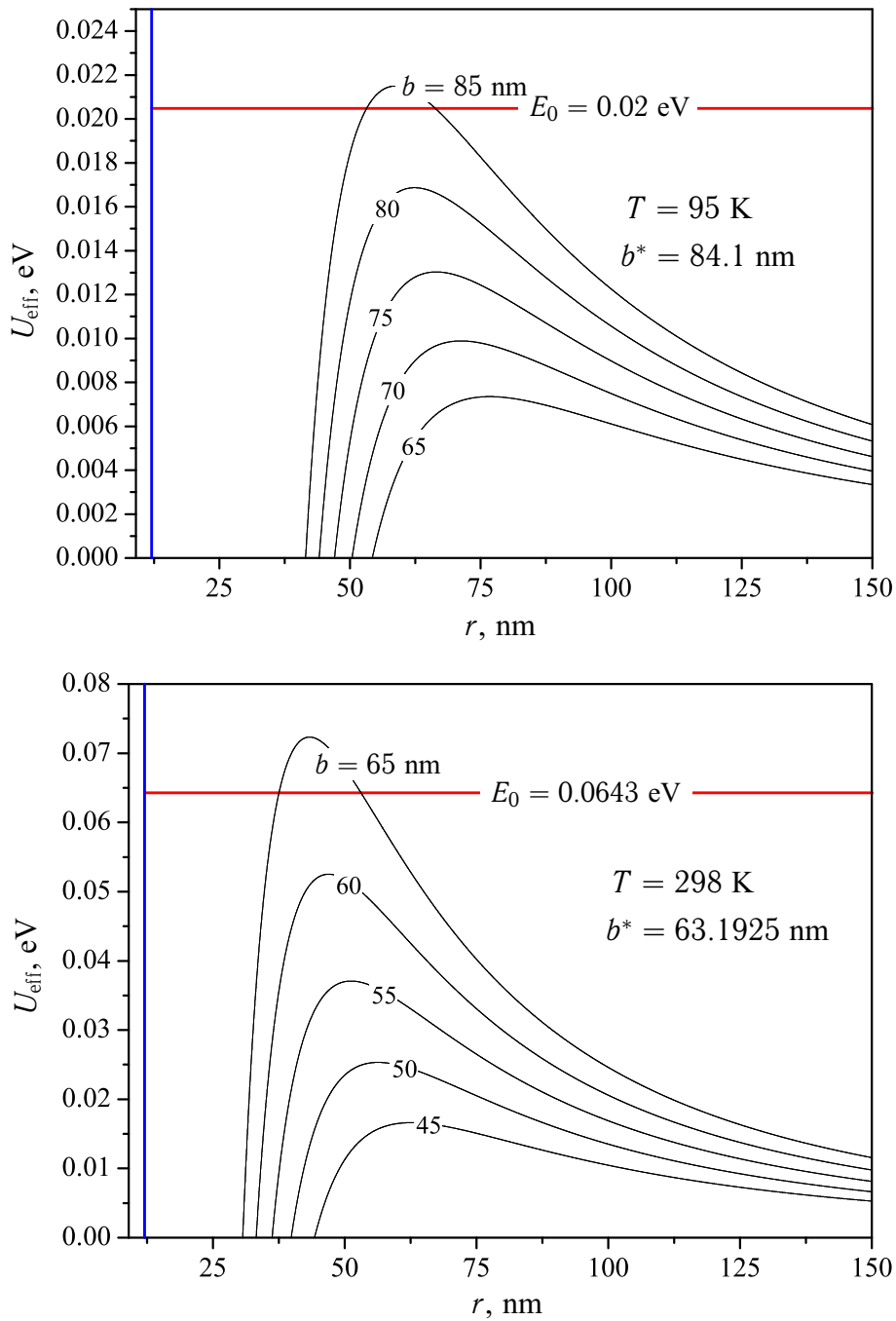
**Рис. 6.6.** Розподіл напруженості електричного поля  $\mathcal{E}(r)$  як функція віддалі до центра вістря  $r$ . Суцільна крива — розрахунки згідно з формулами (6.72), (6.89), штрихова — формула (6.90), радіус кулі  $R = 12 \text{ nm}$ .

На рис. 6.6 показано розподіл напруженості прикладеного електричного поля (суцільна лінія), яка розрахована на основі функції розподілу електронної густини для запропонованої моделі вістря. З цього рисунка видно, що біля вістря (його радіус становить  $12 \text{ nm}$ ) напруженість електричного поля послаблюється, а на віддаль, які більші за  $16 \text{ nm}$  від центру вістря розподіл електричного поля співпадає з формулою, яку використовував Доак [412]:

$$\mathcal{E}(r) = \frac{V_0 R}{r^2}. \quad (6.90)$$

Цей вираз не враховує ефектів екранування електричного поля біля вістря та є справедливим на значній віддалі від вістря.

На рис. 6.7 подано потенціальний бар'єр (6.71) для атомів гелію за температур  $95 \text{ K}$  та  $298 \text{ K}$ , де  $E_0$  — енергія налітаючого атома гелію,  $b$  — прицільний параметр,  $b^*$  — це критичне значення прицільного параметра, за якого висота



**Рис. 6.7.** Ефективний потенціал  $U_{\text{eff}}(r)$ , в якому рухається атом гелію, як функція віддалі до центра вістря  $r$ . Верхній рисунок для температури  $T = 95 \text{ K}$ ,  $b^* = 84.1 \text{ nm}$ ; нижній рисунок для температури  $T = 298 \text{ K}$ ,  $b^* = 63.1925 \text{ nm}$ . Радіус вістря  $R = 12 \text{ nm}$ .

потенціального бар'єру співпадає з енергією налітаючого атома. Для  $b > b^*$  атом гелію не може пройти через бар'єр і потрапити в область іонізації. Статична поляризованість атома гелію  $\alpha$  є такою:  $\alpha/4\pi\epsilon_0 = 0.205 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$  [412].

Визначивши критичне значення прицільного параметра  $b^*$ , можна обчислити поперечний переріз розсіяння

$$\sigma = \pi b^2. \quad (6.91)$$

Для розглядуваних випадків розрахунок згідно з (6.91) дає такі результати:

$$\begin{aligned}\sigma(T = 95 \text{ K}) &= 22\,219 \text{ nm}^2, \\ \sigma(T = 298 \text{ K}) &= 12\,545 \text{ nm}^2.\end{aligned}\tag{6.92}$$

Зауважимо, що оскільки відмінність між розрахованим розподілом електричного поля та формулою (6.90) є лише біля вістря, то розраховане значення поперечного перерізу розсіяння співпадає з розрахунком Доака [412]. Це фізично зрозуміло: поперечний переріз розсіяння розраховано на основі класичної механіки, тоді як ефекти екранування мають квантово-механічний характер та спостерігаються на малих віддальх від вістря детектора.

Проте врахування ефектів екранування є важливими для розрахунку ймовірності іонізації атомів біля вістря. Згідно з працями [413, 414] імовірність іонізації атома можна записати так

$$P_T = 1 - \exp \left[ -\frac{I(r_0)}{\bar{b} v_c} \right],$$

де

$$I(r_0) = A^2 \nu \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \exp \left[ -2 \int_{r_1(\vartheta, \varphi)}^{r_2(\vartheta, \varphi)} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V(r, \vartheta, \varphi) - E)} dr \right] \sin \vartheta d\vartheta d\varphi,$$

$$\bar{b} = 2 \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \left[ \Phi^{1/2} + \frac{4(B^{3/2} - \Phi^{3/2})}{3e\mathcal{E}_c R} \right],$$

$$A^2 \nu = \frac{2e^2}{\hbar a_B} \frac{1}{12\pi} \left( \frac{16B^2}{\mathcal{E}_c} \right)^{2 - \sqrt{e^2/(B a_B)}} \exp \left( -\sqrt{\frac{2e^2}{a_B B}} \right),$$

$m$  — маса електрона,  $E$  — енергія електрона,  $V(r, \vartheta, \varphi)$  — потенціал, в якому знаходиться електрон,  $r_1(\vartheta, \varphi)$  та  $r_2(\vartheta, \varphi)$  — точки повороту,  $B = 24.59 \text{ eV}$  — потенціал іонізації атома гелію,  $\Phi = 4.5 \text{ eV}$  — робота виходу з вістря,  $v_c$  — швидкість атома,  $\mathcal{E}_c$  — напруженість електричного поля на віддалі  $r_0$  від вістря.

Згідно з рис. 6.8, потенціальне поле  $V(r, \theta, \varphi)$ , в якому знаходиться електрон, можна подати так:

$$V(r, \theta, \varphi) = -\frac{Ze^2}{r} + Ze\phi(r_0) - e\phi \left( \sqrt{r_0^2 + r^2 - 2r r_0 \cos \theta} \right),$$

де  $\phi$  — потенціал електростатичного поля (6.77),  $r_0$  — віддаль між вістрями та іо-

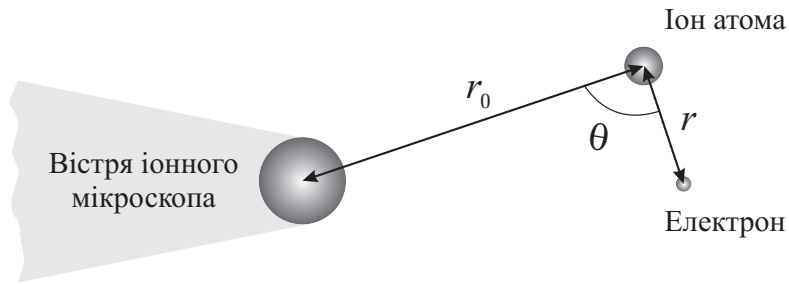


Рис. 6.8.

ном гелію (див. рис. 6.8),  $(r, \theta, \varphi)$  — координати електрона в сферичній системі координат з центром у місцезнаходженні іона гелію.

Результати розрахунку імовірності іонізації як функції температури подано на рис. 6.9.

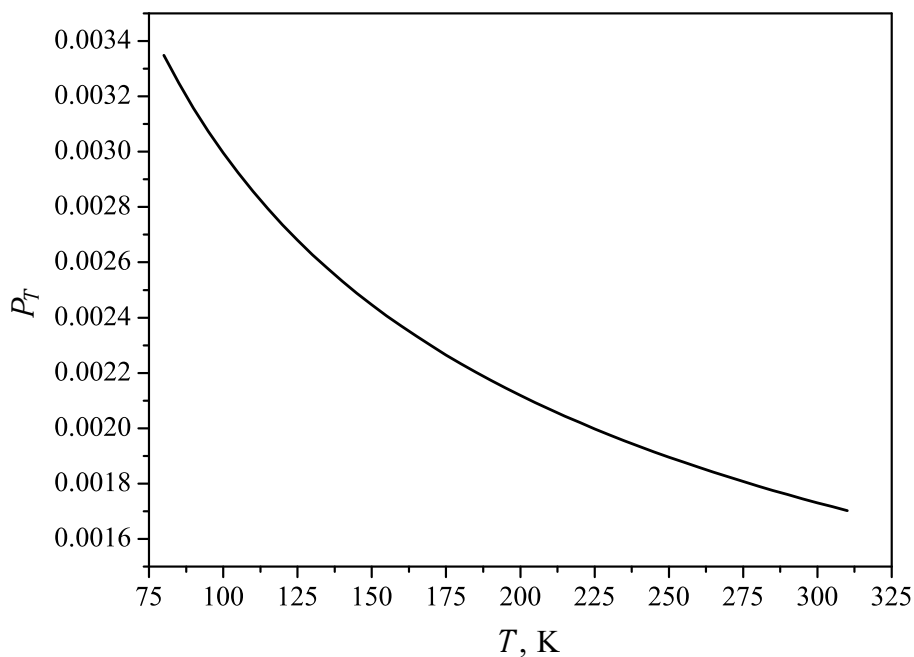


Рис. 6.9. Імовірність іонізації атома гелію як функція температури пучка атомів гелію.

У праці [415] експериментально виміряно поперечний переріз розсіяння іонізованих атомів

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{exp}}(T = 95 \text{ K}) &= 105 \pm 10 \text{ nm}^2, \\ \sigma_{\text{exp}}(T = 298 \text{ K}) &= 9.5 \pm 1 \text{ nm}^2.\end{aligned}\tag{6.93}$$

Враховуючи значення імовірності іонізації (рис. 6.9) та поперечного перерізу розсіяння  $\sigma$  (6.92), згідно з формулою (6.70) отримуємо ефективний попереч-

ний переріз розсіяння іонізованих атомів

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{eff}}(T = 95 \text{ K}) &= 68.28 \text{ nm}^2, \\ \sigma_{\text{eff}}(T = 298 \text{ K}) &= 21.78 \text{ nm}^2.\end{aligned}\tag{6.94}$$

У праці [412] Доак не враховував імовірності іонізації, тобто він формально вважав, що усі атоми, які наблизилися до вістря іонізуються ( $P_T = 1$  у формулі (6.70)). У результаті цього поперечний переріз розсіяння є завищеним на декілька порядків:

$$\begin{aligned}\sigma(T = 95 \text{ K}) &= 22\,219 \text{ nm}^2, \\ \sigma(T = 298 \text{ K}) &= 12\,545 \text{ nm}^2.\end{aligned}$$

Врахування ж імовірнісного характеру іонізації атомів в межах підходу [413, 414] дає значно краще узгодження з експериментальними даними (див. (6.93) та (6.94)).

## 6.8. Висновки

Запропоновано статистичний підхід узгодженого опису реакційно-дифузійних процесів у системі «метал–адсорбат–газ» з використанням методу нерівноважного статистичного оператора в статистиці Рені. Отримано узагальнені рівняння переносу для середніх нерівноважних значень густин неадсорбованих та адсорбованих атомів для узгодженого опису атомних реакційно-дифузійних процесів у системі «метал–адсорбат–газ» у статистиці Рені. Для  $q = 1$  ці рівняння співпадають із рівняннями реакційно-дифузійних процесів у статистиці Гіббса [24]. Ці рівняння є нелінійними та просторово неоднорідними, вони можуть описувати як сильно, так і слабо нерівноважні процеси в системі. Сформульовано квантово-статистичну теорію в'язко-реакційно-дифузійних процесів для системи «метал–промотори–адсорбат–газ». Отримано узагальнені рівняння переносу, які узгоджено описують в'язко-еластичні електронні процеси з дифузійно-електромагнітними для атомів–промоторів (магнітних диполів) на поверхні металу та з реакційно-дифузійними процесами для адсорбованих на поверхні металів атомів у каталітичних процесах. Для слабо нерівноваж-



них процесів вони трансформуються у замкнену систему рівнянь переносу, на основі якої отримано систему рівнянь для часових кореляційних функцій основного набору параметрів скороченого опису. Матрицю часових кореляційних функцій, частотну матрицю та матрицю ядер переносу подано у зручному вигляді з точки зору подальших досліджень впливу кожної з підсистем: електронної підсистеми металу, підсистеми атомів–промоторів та підсистеми хімічно-реагуючої газової суміші. У межах запропонованого статистичного підходу для побудови реакційно-дифузійних рівнянь [24] отримана система рівнянь типу Кеттано опису взаємодії газової фази з каталітичною поверхнею металу з врахуванням адсорбційних, десорбційних та хімічних реакцій між адсорбованими атомами. Важливо відзначити, що ці рівняння враховують ефекти пам'яті.

Проведено розрахунок розробленої моделі процесу оксидації чадного газу на поверхні платинового каталізатора для випадку скінченної десорбції продукту реакції  $\text{CO}_2$ . Отримано просторово-часові періодичні хімічні коливання поверхневих покриттів  $\text{CO}$ ,  $\text{O}$  та частки поверхні неперебудованої структури ( $1 \times 1$ ). Встановлено, що скінченна швидкість десорбції  $\text{CO}_2$  (для випадку  $k_3/k_2 \sim 10^2$ ) незначно впливає на характер коливної поведінки. Внаслідок цього під час моделювання процесу окиснення чадного газу на поверхні платинового каталізатора десорбцію  $\text{CO}_2$  можна вважати миттєвою.

Запропоновано новий підхід для розрахунку площі поперечного перерізу розсіяння іонізованих атомів у полі вістря детектора, який полягає у поєднанні класичного опису процесу наближення атома до вістря та квантового опису процесу іонізації атома. Це дало змогу отримати співмірні з експериментальними даними значення площей поперечного перерізу розсіяння іонізованих атомів гелію для різних температур.

Показано, що на малих віддальх від центру кулі, якою моделюється вістря голки детектора, поверхневий потенціал, який утримує електрони, є квадратичним. Цей поверхневий потенціал змодельовано квадратичним для усіх відда-

лей з параметром, для якого отримано рівняння. Таке моделювання дало змогу розрахувати напруженість електричного поля та виявило, що з віддаленням від поверхні вістря напруженість електричного поля зменшується як  $V_0 R/r^2$ , з наближенням до поверхні вістря спершу зростає за цією формулою, а потім з подальшим наближенням до поверхні вістря зменшується порівняно з цим виразом. Тобто спостерігається екранування електричного поля і на поверхні вістря напруженість електричного поля є суттєво меншою за класичне значення  $V_0/R$ . З урахуванням розрахованого потенціалу електричного поля розраховано імовірність іонізації атома гелію біля вольфрамового вістря та досліджено її поведінку залежно від температури пучка атомів гелію.

## РОЗДІЛ 7

### УЗАГАЛЬНЕНІ РІВНЯННЯ ТИПУ ДИФУЗІЇ У ДРОБОВИХ ПОХІДНИХ

За допомогою методу нерівноважного статистичного оператора [18–21] в статистиці Рені знайдено загальний розв’язок рівняння Ліувілля у дробових похідних, яке запропоноване Тарасовим [222, 223]. Використовуючи знайдений розв’язок, отримано узагальнене рівняння дифузії у дробових похідних. Для математичного моделювання процесів переносу носіїв заряду в мультишарових структурах, що характеризуються фрактальною структурою, побудовано узагальнені рівняння електродифузії у дробових похідних, виходячи із рівняння Ліувілля у дробових похідних та використовуючи метод нерівноважного статистичного оператора і ентропію Рені. Для пояснення діаграм Найквіста, які експериментально отримані для системи GaSe з інкапсульованим  $\beta$ -циклодекстрином ( $\beta$ -CD) [416], на основі субдифузійного рівняння Кетано проведено математичне моделювання субдифузійного імпедансу в електrolітичній системі. Запропоновано мікроскопічну модель опису процесів переносу носіїв заряду в гібридних мультишарових наноструктурах.

Основні результати цього розділу опубліковані у працях [416–426].

#### 7.1. Рівняння Ліувілля у дробових похідних для класичної системи частинок

У працях [222–225] отримано рівняння Ліувілля у дробових похідних для нерівноважної функції розподілу частинок  $\rho(x^N; t)$  класичної системи

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x^N; t) + \sum_{j=1}^N D_{\mathbf{r}_j}^{\alpha} (\rho(x^N; t) \mathbf{v}_j) + \sum_{j=1}^N D_{\mathbf{p}_j}^{\alpha} (\rho(x^N; t) \mathbf{F}_j) = 0, \quad (7.1)$$

де  $x^N = x_1, \dots, x_N$ ,  $x_j = \{\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j\}$  — розмірна сукупність узагальнених координат  $\mathbf{r}_j = (r_{j1}, \dots, r_{jm})$  та узагальнених імпульсів  $\mathbf{p}_j = (p_{j1}, \dots, p_{jm})$   $j$ -ої частинки у фазовому просторі з дробовим диференціальним елементом об’єму  $d^{\alpha}V = d^{\alpha}x_1 \dots d^{\alpha}x_N$  [222, 226, 427],  $\mathbf{v}_j = (v_{j1}, \dots, v_{jm})$  — узагальнена швидкість  $j$ -

ої частинки,  $\mathbf{F}_j = (F_{j1}, \dots, F_{jm})$  — узагальнена сила, яка діє на  $j$ -ту частинку,  $m = \frac{Mr_0}{\rho_0 t_0}$ ,  $M$  — маса частинки,  $r_0$  — характерна довжина в конфігураційному просторі,  $\rho_0$  — характерне значення імпульсу та  $t_0$  — характерний час,  $d^\alpha$  — дробовий диференціал [427],

$$d^\alpha f(x) = \sum_{j=1}^{2N} D_{x_j}^\alpha f(x) (dx_j)^\alpha,$$

де

$$D_x^\alpha f(x) = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \int_0^x \frac{f^{(n)}(z)}{(x-z)^{\alpha+1-n}} dz, \quad n-1 < \alpha < n$$

— дробова похідна Капуто [206, 207, 428, 429] ( $\Gamma(n-\alpha)$  — гамма-функція,  $f^{(n)}(z) = d^n f(z)/dz^n$ ) з такими властивостями:  $D_{x_j}^\alpha 1 = 0$  та  $D_{x_j}^\alpha x_l = 0$  для  $j \neq l$ .

Зауважимо, що в загальному випадку

$$D_{\mathbf{r}_j}^\alpha (\rho(x^N; t) \mathbf{F}_j) \neq \rho(x^N; t) D_{\mathbf{r}_j}^\alpha \mathbf{F}_j + \mathbf{F}_j D_{\mathbf{r}_j}^\alpha \rho(x^N; t).$$

Якщо  $\mathbf{F}_j$  не залежать від  $\mathbf{p}_j$ ,  $\mathbf{v}_j$  не залежать від  $\mathbf{r}_j$  та виконуються умови Гельмгольца:

$$\frac{\partial \mathbf{v}_j}{\partial \mathbf{p}_l} - \frac{\partial \mathbf{v}_l}{\partial \mathbf{p}_j} = 0, \quad \frac{\partial \mathbf{v}_j}{\partial \mathbf{r}_l} + \frac{\partial \mathbf{F}_l}{\partial \mathbf{p}_j} = 0, \quad \frac{\partial \mathbf{F}_j}{\partial \mathbf{r}_l} - \frac{\partial \mathbf{F}_l}{\partial \mathbf{r}_j} = 0,$$

то рівняння Ліувілля (7.1) набуває такого вигляду:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x^N; t) + \sum_{j=1}^N \mathbf{v}_j D_{\mathbf{r}_j}^\alpha \rho(x^N; t) + \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_j D_{\mathbf{p}_j}^\alpha \rho(x^N; t) = 0. \quad (7.2)$$

Враховуючи рівняння Гамільтона:  $\mathbf{v}_j = D_{\mathbf{p}_j}^\alpha H(x^N)$ ,  $\mathbf{F}_j = -D_{\mathbf{r}_j}^\alpha H(x^N)$ , де  $H(x^N)$  — гамільтоніан системи в дробових похідних, отримуємо рівняння Ліувілля (7.2) у такому вигляді:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x^N; t) + \sum_{j=1}^N D_{\mathbf{p}_j}^\alpha H(x^N) D_{\mathbf{r}_j}^\alpha \rho(x^N; t) - \sum_{j=1}^N D_{\mathbf{r}_j}^\alpha H(x^N) D_{\mathbf{p}_j}^\alpha \rho(x^N; t) = 0$$

або у такому:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x^N; t) + iL_\alpha \rho(x^N; t) = 0, \quad (7.3)$$

де

$$iL_\alpha = \sum_{j=1}^N D_{\mathbf{p}_j}^\alpha H(x^N) D_{\mathbf{r}_j}^\alpha - \sum_{j=1}^N D_{\mathbf{r}_j}^\alpha H(x^N) D_{\mathbf{p}_j}^\alpha$$

— оператор Ліувілля у дробових похідних.

Рівняння Ліувілля (7.3) розв'язуємо за допомогою методу нерівноважного статистичного оператора Зубарєва [18–21], згідно з яким після вибору основних параметрів скороченого опису нерівноважну функцію розподілу  $\rho(x^N; t)$  можна подати у такій загальній формі з врахуванням проектування:

$$\rho(x^N; t) = \rho_{\text{rel}}(x^N; t) - \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T(t, t') (1 - P_{\text{rel}}(t')) iL_{\alpha} \rho_{\text{rel}}(x^N; t') dt', \quad (7.4)$$

де

$$T(t, t') = \exp_+ \left( - \int_{t'}^t (1 - P_{\text{rel}}(t')) iL_{\alpha} dt' \right)$$

— оператор еволюції з врахуванням проектування,  $\varepsilon \rightarrow +0$  після граничного термодинамічного переходу,  $\exp_+$  — впорядкована експонента,  $P_{\text{rel}}(t')$  — узагальнений оператор проектування Кавасакі–Гантона. Цей оператор визначається релевантною функцією розподілу  $\rho_{\text{rel}}(x^N; t')$ , яку шукатимемо за допомогою методу нерівноважного статистичного оператора [18–21] на основі підходу праці [62] із екстремума функціоналу ентропії Рені за фіксованих значень спостережуваних величин  $\langle \hat{P}_n(x) \rangle_{\alpha}^t$  і збереженні умови нормування  $\langle 1 \rangle_{\alpha, \text{rel}}^t = 1$ . Згідно з працями [186, 222, 225], нерівноважні середні значення параметрів скороченого опису розраховуються так:

$$\langle \hat{P}_n(x) \rangle_{\alpha}^t = \hat{I}^{\alpha}(1, \dots, N) \hat{T}(1, \dots, N) \hat{P}_n \rho(x^N; t),$$

де для системи  $N$  частинок оператор  $\hat{I}^{\alpha}(1, \dots, N)$  має такий вигляд:

$$\hat{I}^{\alpha}(1, \dots, N) = \hat{I}^{\alpha}(1) \dots \hat{I}^{\alpha}(N), \quad \hat{I}^{\alpha}(j) = \hat{I}^{\alpha}(x_j) = \hat{I}^{\alpha}(\mathbf{r}_j) \hat{I}^{\alpha}(\mathbf{p}_j)$$

і означає операції інтегрування,

$$\hat{I}^{\alpha}(x) f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) d\mu_{\alpha}(x), \quad d\mu_{\alpha}(x) = \frac{|x|^{\alpha}}{\Gamma(\alpha)} dx.$$

Оператор  $\hat{T}(1, \dots, N)$  є добутком одночастинкових операторів  $\hat{T}(j) \equiv \hat{T}(x_j)$ ,

$$\hat{T}(1, \dots, N) = \hat{T}(1) \dots \hat{T}(N),$$

де одночастинковий оператор  $\hat{T}(x_j)$  діє так:

$$\hat{T}(x_j)f(x_j) = \frac{1}{2}(f(\dots, x'_j - x_j, \dots) + f(\dots, x'_j + x_j, \dots)).$$

Середні значення параметрів скороченого опису за релевантною функцією розподілу розраховуються у такий спосіб:

$$\langle \hat{P}_n(x) \rangle_{\alpha, \text{rel}}^t = \hat{I}^\alpha(1, \dots, N) \hat{T}(1, \dots, N) \hat{P}_n(x) \rho_{\text{rel}}(x^N; t).$$

Тоді релевантна функція розподілу згідно з працею [62] набуває такого вигляду:

$$\rho_{\text{rel}}(x^N; t) = \frac{1}{Z_R(t)} \left[ 1 - \frac{q-1}{q} \beta \left( H - \sum_n \int d\mu_\alpha(x) F_n(x; t) \delta \hat{P}_n(x; t) \right) \right]^{\frac{1}{q-1}}, \quad (7.5)$$

де  $Z_R(t)$  — статистична сума розподілу Рені, яка визначається умовою нормування,

$$Z_R(t) = \hat{I}^\alpha(1, \dots, N) \hat{T}(1, \dots, N) \times \left[ 1 - \frac{q-1}{q} \beta \left( H - \sum_n \int d\mu_\alpha(x) F_n(x; t) \delta \hat{P}_n(x; t) \right) \right]^{\frac{1}{q-1}},$$

а множники Лагранжа  $F_n(x; t)$  визначаються умовами самоузгодження:

$$\langle \hat{P}_n(x) \rangle_\alpha^t = \langle \hat{P}_n(x) \rangle_{\alpha, \text{rel}}^t.$$

У загальному випадку параметрів скороченого опису нерівноважних процесів згідно з (7.4) та (7.5) отримуємо нерівноважну функцію розподілу в такому вигляді:

$$\rho(t) = \rho_{\text{rel}}(t) + \sum_n \int d\mu_\alpha(x) \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T(t, t') I_n(x; t') \rho_{\text{rel}}(t') \beta F_n^*(x; t') dt', \quad (7.6)$$

де

$$F_n^*(x; t') = \frac{F_n(x; t')}{1 + \frac{q-1}{q} \sum_n \int d\mu_\alpha(x) F_n(x; t') \langle P_n(x) \rangle_\alpha^{t'}},$$

$$I_n(x; t') = (1 - P(t')) \frac{1}{q} \psi^{-1}(t') iL_\alpha \hat{P}_n(x) \quad (7.7)$$

— узагальнені потоки,  $P(t)$  — проекційний оператор Морі, а функція  $\psi(t)$  є такою:

$$\psi(t) = 1 - \frac{q-1}{q} \beta \left( H - \sum_n \int d\mu_\alpha(x) F_n(x; t) \hat{P}_n(x) \right).$$

За допомогою нерівноважного статистичного оператора (7.6) отримуємо узагальнене рівняння переносу для параметрів скороченого опису  $\langle \hat{P}_n(x) \rangle_\alpha^t$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{P}_n(x) \rangle_\alpha^t &= \langle iL_\alpha \hat{P}_n(x) \rangle_{\alpha, \text{rel}}^t + \\ &+ \sum_{n'} \int d\mu_\alpha(x') \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \varphi_{P_n P_{n'}}(x, x'; t, t') \beta F_{n'}^*(x'; t') dt', \end{aligned} \quad (7.8)$$

де

$$\varphi_{P_n P_{n'}}(x, x'; t, t') = \hat{I}^\alpha(1, \dots, N) \hat{T}(1, \dots, N) iL_\alpha \hat{P}_n(x) T(t, t') I_{n'}(x'; t') \rho_{\text{rel}}(x^N; t') \quad (7.9)$$

— узагальнені ядра переносу (функції пам'яті), які описують дисипативні процеси в системі. Для розкриття структури рівнянь переносу (7.8) та ядер переносу (7.9) розглянемо для прикладу дифузію частинок у просторово неоднорідній системі.

## 7.2. Узагальнене рівняння дифузії у дробових похідних

Для опису дифузійних процесів у класичних просторово неоднорідних системах основним параметром скороченого опису є нерівноважна густина кількості частинок

$$n(\mathbf{r}; t) = \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle_\alpha^t,$$

де  $n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$  — мікроскопічна густина кількості частинок. За такого вибору параметра скороченого опису релевантна функція розподілу має такий вигляд:

$$\rho_{\text{rel}}(x^N; t) = \frac{1}{Z_R(t)} \left[ 1 - \frac{q-1}{q} \beta \left( H - \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}) \nu(\mathbf{r}; t) \delta \hat{n}(\mathbf{r}; t) \right) \right]^{\frac{1}{q-1}}, \quad (7.10)$$

де

$$\begin{aligned} Z_R(t) &= \hat{I}^\alpha(1, \dots, N) \hat{T}(1, \dots, N) \times \\ &\times \left[ 1 - \frac{q-1}{q} \beta \left( H - \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}) \nu(\mathbf{r}; t) \delta \hat{n}(\mathbf{r}; t) \right) \right]^{\frac{1}{q-1}} \end{aligned}$$

— статистична сума релевантної функції розподілу  $\delta \hat{n}(\mathbf{r}; t) = \hat{n}(\mathbf{r}) - \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle_\alpha^t$  — флуктуації густини кількості частинок, а параметр  $\nu(\mathbf{r}; t)$  визначається умовою

самоузгодження

$$\langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle_{\alpha}^t = \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle_{\alpha, \text{rel}}^t.$$

Зауважимо, що для  $q = 1$  релевантна функція розподілу (7.10) в статистиці Рені переходить у функцію розподілу в статистиці Гіббса [18]. Розподіл (7.10) можна подати так:

$$\rho_{\text{rel}}(x^N; t) = \frac{1}{Z_R(t)} \left[ 1 - \frac{q-1}{q} \beta \left( H - \int d\mu_{\alpha}(\mathbf{r}) \nu^*(\mathbf{r}; t) \hat{n}(\mathbf{r}) \right) \right]^{\frac{1}{q-1}}, \quad (7.11)$$

де

$$Z_R(t) = \hat{I}^{\alpha}(1, \dots, N) \hat{T}(1, \dots, N) \left[ 1 - \frac{q-1}{q} \beta \left( H - \int d\mu_{\alpha}(\mathbf{r}) \nu^*(\mathbf{r}; t) \hat{n}(\mathbf{r}) \right) \right]^{\frac{1}{q-1}},$$

$$\nu^*(\mathbf{r}; t) = \frac{\nu(\mathbf{r}; t)}{1 + \frac{q-1}{q} \int d\mu_{\alpha}(\mathbf{r}) \nu(\mathbf{r}; t) \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle_{\alpha}^t}.$$

Підставивши релевантну функцію розподілу (7.11) у (7.4), отримуємо нерівноважну функцію розподілу

$$\rho(x^N; t) = \rho_{\text{rel}}(x^N; t) + \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T(t, t') \int d\mu_{\alpha}(\mathbf{r}') I_n(\mathbf{r}'_{\alpha}; t') \rho_{\text{rel}}(t) \nu^*(\mathbf{r}'; t) dt', \quad (7.12)$$

де

$$I_n(\mathbf{r}_{\alpha}; t) = (1 - P(t)) \frac{1}{q} \psi^{-1}(t) iL_{\alpha} \hat{n}(\mathbf{r})$$

— узагальнений потік, в якому функція  $\psi(t)$  є такою:

$$\psi(t) = 1 - \frac{q-1}{q} \beta \left( H - \int d\mu_{\alpha}(\mathbf{r}) \nu^*(\mathbf{r}; t) \hat{n}(\mathbf{r}) \right),$$

$P(t)$  — проекційний оператор,

$$P(t) \dots = \int d\mu_{\alpha}(\mathbf{r}) \int d\mu_{\alpha}(\mathbf{r}') \langle \dots \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle_{\alpha, \text{rel}}^t \times$$

$$\times \left[ \left\langle \hat{n}(\mathbf{r}) \delta \left[ \frac{1}{q} \psi^{-1}(t) \hat{n}(\mathbf{r}') \right] \right\rangle_{\alpha, \text{rel}}^t \right]^{-1} \delta \left[ \frac{1}{q} \psi^{-1}(t) \hat{n}(\mathbf{r}') \right],$$

$$\delta[A] = A - \langle A \rangle_{\alpha, \text{rel}}^t.$$

За допомогою нерівноважної функції розподілу (7.12) отримуємо рівняння



дифузії для параметра скороченого опису

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle_{\alpha}^t = \int d\mu_{\alpha}(\mathbf{r}') \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \phi_{nn}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \beta \nu^*(\mathbf{r}'; t') dt',$$

де

$$\begin{aligned} \phi_{nn}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') &= \hat{I}^{\alpha}(1, \dots, N) \hat{T}(1, \dots, N) iL_{\alpha} \hat{n}(\mathbf{r}) T(t, t') I_n(\mathbf{r}'; t') \rho_{\text{rel}}(x^N; t') = \\ &= \frac{\partial^{\alpha}}{\partial \mathbf{r}^{\alpha}} D_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \frac{\partial^{\alpha}}{\partial \mathbf{r}'^{\alpha}} \end{aligned}$$

— узагальнене ядро переносу, в якому усереднення виконується зі степеневим розподілом (7.11). У результаті отримуємо немарковське рівняння дифузії у дробових похідних

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle_{\alpha}^t = \frac{\partial^{\alpha}}{\partial \mathbf{r}^{\alpha}} \int d\mu_{\alpha}(\mathbf{r}') \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} D_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \frac{\partial^{\alpha}}{\partial \mathbf{r}'^{\alpha}} \beta \nu^*(\mathbf{r}'; t') dt', \quad (7.13)$$

$$\begin{aligned} D_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') &= \langle \hat{\mathbf{v}}(\mathbf{r}) T(t, t') \hat{\mathbf{v}}(\mathbf{r}') \rangle_{\alpha, \text{rel}}^t = \\ &= \hat{I}^{\alpha}(1, \dots, N) \hat{T}(1, \dots, N) \hat{\mathbf{v}}(\mathbf{r}) T(t, t') \hat{\mathbf{v}}(\mathbf{r}') \times \\ &\quad \times \frac{1}{Z_R(t)} \left[ 1 - \frac{q-1}{q} \beta \left( H - \int d\mu_{\alpha}(\mathbf{r}) \nu^*(\mathbf{r}; t) \hat{n}(\mathbf{r}) \right) \right]^{\frac{1}{q-1}} \end{aligned} \quad (7.14)$$

— узагальнений коефіцієнт дифузії у статистиці Рені, в якому усереднення виконується зі степеневим розподілом (7.11), де

$$\hat{\mathbf{v}}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \mathbf{v}_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$$

— мікроскопічна густина потоку частинок.

Зауважимо, що для  $q = 1$  узагальнене рівняння дифузії у статистиці Рені переходить в узагальнене рівняння дифузії в статистиці Гіббса у дробових похідних. Якщо ж і ще  $\alpha = 1$ , то отримуємо узагальнене рівняння дифузії в статистиці Гіббса [18].

Зробивши для узагальненого коефіцієнта дифузії наближення Маркова та наближення локальності у просторі

$$D_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \approx D_q \delta(t - t') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

та виключивши параметр  $\nu^*(\mathbf{r}'; t')$  за допомогою умови самоузгодження, з рів-

няння (7.13) отримуємо рівняння дифузії у дробових похідних

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle_\alpha^t = D_q \frac{\partial^{2\alpha}}{\partial r^{2\alpha}} \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle_\alpha^t. \quad (7.15)$$

Отже, виходячи з рівняння Ліувілля у дробових похідних для класичної системи частинок, використовуючи метод нерівноважного статистичного оператора Зубарева та принцип максимуму ентропії Рені, отримано узагальнене (немарковське) рівняння дифузії у дробових похідних.

Узагальнене рівняння дифузії враховує просторову нелокальність системи та ефекти пам'яті в узагальненому коефіцієнті дифузії частинок  $D_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$  у статистиці Рені. Очевидно, що просторова нелокальність системи впливає на процеси переносу частинок, а це може проявлятися як часова мультифрактальність із характерними часами релаксації. Відомо, що нерівноважні кореляційні функції  $D_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$  неможливо точно розрахувати, тому використовують різні апроксимації, виходячи з фізичних міркувань. У часовому інтервалі від  $-\infty$  до  $t$  процеси переносу частинок у просторово неоднорідній системі можуть характеризуватись сукупністю часів релаксації, які пов'язані з характером взаємодії частинок зі середовищем із фрактальною структурою.

Для розкриття часової мультифрактальності в узагальненому рівнянні дифузії (7.13), подібно як у розділі 6, використаємо наближення

$$D_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = W(t, t') \bar{D}_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (7.16)$$

З урахуванням цього, узагальнене рівняння дифузії можна подати у такому вигляді:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle^t = \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} W(t, t') \Psi(\mathbf{r}; t') dt', \quad (7.17)$$

де

$$\Psi(\mathbf{r}; t') = \int d\mathbf{r}' \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \bar{D}_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \beta \nu^*(\mathbf{r}'; t').$$

Застосувавши перетворення Фур'є до рівняння (7.17), у частотному зображенні отримуємо, що

$$i\omega n(\mathbf{r}; \omega) = W(\omega) \Psi(\mathbf{r}; \omega). \quad (7.18)$$

Ввівши час релаксації  $\tau$ , який характеризує процеси переносу частинок у системі, частотну залежність функції пам'яті зобразимо так:

$$W(\omega) = \frac{(i\omega)^{1-\xi}}{1 + i\omega\tau}, \quad 0 < \xi \leq 1,$$

тоді рівняння (7.18) набуває такого вигляду:

$$(1 + i\omega\tau)i\omega n(\mathbf{r}; \omega) = (i\omega)^{1-\xi}\Psi(\mathbf{r}; \omega). \quad (7.19)$$

Далі застосувавши правило перетворення Фур'є дробової похідної від довільної функції  $f(t)$

$$\mathcal{F}({}_0D_t^{1-\xi}f(t); i\omega) = (i\omega)^{1-\xi}\mathcal{F}(f(t); i\omega) \quad (7.20)$$

до рівняння (7.19), отримуємо узагальнене рівняння дифузії типу Кеттано в статистиці Рені з урахуванням просторово-часової нелокальності

$$\tau \frac{\partial^2}{\partial t^2} n(\mathbf{r}; t) + \frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}; t) = {}_0D_t^{1-\xi} \Psi(\mathbf{r}; t) = \frac{\partial^{1-\xi}}{\partial t^{1-\xi}} \Psi(\mathbf{r}; t) \quad (7.21)$$

або в розгорнутому вигляді

$$\tau \frac{\partial^2}{\partial t^2} n(\mathbf{r}; t) + \frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}; t) = {}_0D_t^{1-\xi} \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}') \frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}^\alpha} \bar{D}_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}'^\alpha} \beta \nu^*(\mathbf{r}'; t). \quad (7.22)$$

Зауважимо, що для  $q = 1$  рівняння (7.22) переходить в узагальнене рівняння типу Кеттано в статистиці Гіббса з часовою мультифрактальністю та просторовою нелокальністю

$$\tau \frac{\partial^2}{\partial t^2} n(\mathbf{r}; t) + \frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}; t) = {}_0D_t^{1-\xi} \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}') \frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}^\alpha} \bar{D}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}'^\alpha} \beta \nu(\mathbf{r}'; t), \quad (7.23)$$

Рівняння (7.21)–(7.23) містять суттєву просторову неоднорідність у коефіцієнті дифузії  $\bar{D}_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Якщо знехтувати просторовою неоднорідністю

$$\bar{D}_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \bar{D}_q \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

то отримуємо рівняння дифузії типу Кеттано з просторовою та часовою нелокальністю зі сталим коефіцієнтом дифузії в статистиці Рені

$$\tau \frac{\partial^2}{\partial t^2} n(\mathbf{r}; t) + \frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}; t) = {}_0D_t^{1-\xi} \bar{D}_q \frac{\partial^{2\alpha}}{\partial \mathbf{r}^{2\alpha}} \beta \nu^*(\mathbf{r}; t) \quad (7.24)$$

або в розгорнутому вигляді

$$\tau \frac{\partial^2}{\partial t^2} n(\mathbf{r}; t) + \frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}; t) = {}_0D_t^{1-\xi} \bar{D}_q \frac{\partial^{2\alpha}}{\partial \mathbf{r}^{2\alpha}} \frac{\beta \nu(\mathbf{r}; t)}{1 + \frac{q-1}{q} \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}) \nu(\mathbf{r}; t) \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle_\alpha^t}. \quad (7.25)$$

Зауважимо, що для  $q = 1$  рівняння (7.25) переходить в узагальнене рівнян-

ня дифузії типу Кеттано з часовою та просторовою нелокальністю зі сталими коефіцієнтами в статистиці Гіббса

$$\tau \frac{\partial^2}{\partial t^2} n(\mathbf{r}; t) + \frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}; t) = {}_0D_t^{1-\xi} \bar{D} \frac{\partial^{2\alpha}}{\partial \mathbf{r}^{2\alpha}} \beta \nu(\mathbf{r}; t). \quad (7.26)$$

Зауважимо, що якщо у рівняннях (7.24)–(7.26) покласти  $\alpha = 1$ , тобто знехтувати просторовою фрактальністю, то отримуємо таке рівняння дифузії типу Кеттано, яке було отримано у працях [177, 430]:

$$\tau \frac{\partial^2}{\partial t^2} n(\mathbf{r}; t) + \frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}; t) = {}_0D_t^{1-\xi} \bar{D} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} \beta \nu(\mathbf{r}; t).$$

Якщо у рівнянні (7.22) покласти  $\tau = 0$ , то отримуємо важливий частковий випадок — узагальнене рівняння дифузії частинок із врахуванням часової та просторової нелокальності

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}; t) = {}_0D_t^{1-\xi} \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}') \frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}^\alpha} \bar{D}_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}'^\alpha} \beta \nu^*(\mathbf{r}'; t).$$

Знехтувавши просторовою неоднорідністю коефіцієнта дифузії  $\bar{D}_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , отримуємо рівняння дифузії в дробових похідних у статистиці Рені зі сталим коефіцієнтом дифузії

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}; t) = {}_0D_t^{1-\xi} \bar{D}_q \frac{\partial^{2\alpha}}{\partial \mathbf{r}^{2\alpha}} \beta \nu^*(\mathbf{r}; t),$$

Якщо у цьому рівнянні покласти  $\alpha = 1$ , то отримуємо рівняння дифузії зі сталим коефіцієнтом дифузії без врахування просторової нелокальності в статистиці Рені

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}; t) = {}_0D_t^{1-\xi} \bar{D}_q \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} \beta \nu^*(\mathbf{r}; t).$$

Якщо ж ще покласти  $q = 1$  та  $\xi = 1$ , то отримуємо звичайне рівняння дифузії для частинок у статистиці Гіббса

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}; t) = \bar{D} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} \beta \nu(\mathbf{r}; t).$$

Розглянемо ще одну модель для функції пам'яті

$$W(\omega) = \frac{(i\omega)^{1-\xi}}{1 + (i\omega\tau)^{\gamma-1}}, \quad 0 < \gamma < 1, \quad 0 < \xi \leq 1,$$

тоді рівняння (7.18) набуває такого вигляду:

$$(1 + (i\omega\tau)^{\gamma-1}) i\omega n(\mathbf{r}; \omega) = (i\omega)^{1-\xi} \Psi(\mathbf{r}; \omega). \quad (7.27)$$

Використовуючи (7.20), зворотне перетворення Фур'є рівняння (7.27) до часової залежності дає таке узагальнене рівняння дифузії типу Кеттано з урахуванням часової та просторової нелокальності:

$$\tau^{\gamma-1} \frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} n(\mathbf{r}; t) + \frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}; t) = {}_0D_t^{1-\xi} \Psi(\mathbf{r}; t) = \frac{\partial^{1-\xi}}{\partial t^{1-\xi}} \Psi(\mathbf{r}; t),$$

яке подібне за структурою до рівняння Кеттано [430].

Якщо так апроксимувати функцію пам'яті:

$$W(\omega) = \frac{(i\omega)^{1-\xi}}{(i\omega\tau)^{\gamma-1}},$$

то отримуємо рівняння узагальненої дифузії з просторовою та часовою нелокальністю в статистиці Рені

$$\tau^{\gamma-1} \frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} n(\mathbf{r}; t) = {}_0D_t^{1-\xi} \Psi(\mathbf{r}; t) = \frac{\partial^{1-\xi}}{\partial t^{1-\xi}} \Psi(\mathbf{r}; t).$$

Якщо у цьому рівнянні покласти  $\xi = 1$ , то

$$\tau^{\gamma-1} \frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} n(\mathbf{r}; t) = \Psi(\mathbf{r}; t),$$

і у разі нехтування просторовою залежністю коефіцієнтів дифузії отримуємо, що

$$\tau^{\gamma-1} \frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} n(\mathbf{r}; t) = \bar{D}_q \frac{\partial^{2\alpha}}{\partial \mathbf{r}^{2\alpha}} \beta \nu^*(\mathbf{r}; t). \quad (7.28)$$

Розв'язки рівнянь типу (7.28) досліджувались у працях [431, 432].

Розглянемо ще таку апроксимацію частотної залежності функції пам'яті:

$$W(\omega) = \frac{(i\omega)^{1-\xi}}{1 + (i\omega\tau)^\xi}, \quad 0 < \xi \leq 1.$$

Тоді рівняння (7.18) набуває такого вигляду:

$$(1 + (i\omega\tau)^\xi) i\omega n(\mathbf{r}; \omega) = (i\omega)^{1-\xi} \Psi(\mathbf{r}; \omega). \quad (7.29)$$

Використовуючи (7.20), зворотне перетворення Фур'є рівняння (7.29) до часової залежності дає таке узагальнене рівняння дифузії типу Максвелла–Кеттано з врахуванням просторово-часової нелокальності:

$$\tau^\xi \frac{\partial^{2\xi}}{\partial t^{2\xi}} n(\mathbf{r}; t) + \frac{\partial^\xi}{\partial t^\xi} n(\mathbf{r}; t) = \int d\mathbf{r}' \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \bar{D}_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \beta \nu^*(\mathbf{r}'; t). \quad (7.30)$$

Поклавши  $\xi = 1$ , із (7.30) отримуємо таке рівняння дифузії Максвелла–Кетта-

НО:

$$\tau \frac{\partial^2}{\partial t^2} n(\mathbf{r}; t) + \frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}; t) = \int d\mathbf{r}' \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \bar{D}_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \beta \nu^*(\mathbf{r}'; t).$$

### 7.3. Узагальнене рівняння електродифузії для носіїв заряду у дробових похідних

Для опису електродифузійних процесів носіїв заряду в неоднорідних середовищах із фрактальною структурою основним параметром скороченого опису є нерівноважна густина кількості носіїв заряду сорту  $a$ :

$$n_a(\mathbf{r}; t) = \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_{\alpha}^t,$$

де  $n_a(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_a} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$  — мікроскопічна густина носіїв заряду сорту  $a$ ,  $N_a$  — кількість носіїв заряду сорту  $a$ .

За такого вибору параметра скороченого опису релевантна функція розподілу є такою:

$$\rho_{\text{rel}}(x^N; t) = \frac{1}{Z_R(t)} \left[ 1 - \frac{q-1}{q} \beta \left( H - \sum_a \int d\mu_{\alpha}(\mathbf{r}) \nu_a(\mathbf{r}; t) \delta \hat{n}_a(\mathbf{r}; t) \right) \right]^{\frac{1}{q-1}}, \quad (7.31)$$

де

$$Z_R(t) = \hat{I}^{\alpha}(1, \dots, N) \hat{T}(1, \dots, N) \times \left[ 1 - \frac{q-1}{q} \beta \left( H - \sum_a \int d\mu_{\alpha}(\mathbf{r}) \nu_a(\mathbf{r}; t) \delta \hat{n}_a(\mathbf{r}; t) \right) \right]^{\frac{1}{q-1}} \quad (7.32)$$

— статистична сума релевантної функції розподілу,  $\delta \hat{n}_a(\mathbf{r}; t) = \hat{n}_a(\mathbf{r}) - \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_{\alpha}^t$  — флуктуації густини носіїв заряду сорту  $a$ , а величина  $\nu_a(\mathbf{r}; t) = \gamma_a(\mathbf{r}; t) + \mathcal{Z}_a e \varphi(\mathbf{r}; t)$  є електрохімічним потенціалом носіїв заряду валентності  $\mathcal{Z}_a$ , який визначається умовою самоузгодження

$$\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_{\alpha}^t = \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_{\alpha, \text{rel}}^t.$$

Зауважимо, що для  $q = 1$  релевантна функція розподілу (7.31) в статистиці Рені переходить у релевантну функцію розподілу в статистиці Гіббса.

Розподіл (7.31) можна подати у такому вигляді:

$$\rho_{\text{rel}}(x^N; t) = \frac{1}{Z_R(t)} \left[ 1 - \frac{q-1}{q} \beta \left( H - \sum_a \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}) \nu_a^*(\mathbf{r}; t) \hat{n}_a(\mathbf{r}) \right) \right]^{\frac{1}{q-1}}, \quad (7.33)$$

де

$$\begin{aligned} Z_R(t) &= \hat{I}^\alpha(1, \dots, N) \hat{T}(1, \dots, N) \times \\ &\times \left[ 1 - \frac{q-1}{q} \beta \left( H - \sum_a \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}) \nu_a^*(\mathbf{r}; t) \hat{n}_a(\mathbf{r}) \right) \right]^{\frac{1}{q-1}}, \\ \nu_a^*(\mathbf{r}; t) &= \frac{\nu_a(\mathbf{r}; t)}{1 + \frac{q-1}{q} \sum_a \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}) \nu_a(\mathbf{r}; t) \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_\alpha^t}. \end{aligned}$$

Підставивши (7.33) у (7.4), для нерівноважної функції розподілу отримуємо, що

$$\begin{aligned} \rho(x^N; t) &= \rho_{\text{rel}}(x^N; t) + \\ &+ \sum_a \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} T(t, t') \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}') I_n^a(\mathbf{r}', t') \rho_{\text{rel}}(t') \beta \nu_a^*(\mathbf{r}'; t') dt', \quad (7.34) \end{aligned}$$

де

$$I_n^a(\mathbf{r}; t) = (1 - P(t)) \frac{1}{q} \psi^{-1}(t) i L_\alpha \hat{n}_a(\mathbf{r})$$

— узагальнений потік, в якому функція  $\psi(t)$  є такою:

$$\psi(t) = 1 - \frac{q-1}{q} \beta \left( H - \sum_a \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}) \nu_a^*(\mathbf{r}; t) \hat{n}_a(\mathbf{r}) \right),$$

$P(t)$  — проекційний оператор,

$$\begin{aligned} P(t) \dots &= \sum_a \sum_{a'} \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}) \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}') \langle \dots \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_{\alpha, \text{rel}}^t \times \\ &\times \left[ \left\langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \delta \left[ \frac{1}{q} \psi^{-1}(t) \hat{n}_{a'}(\mathbf{r}') \right] \right\rangle_{\alpha, \text{rel}}^t \right]_{a, a'}^{-1} \delta \left[ \frac{1}{q} \psi^{-1}(t) \hat{n}_{a'}(\mathbf{r}') \right], \\ \delta[A] &= A - \langle A \rangle_{\alpha, \text{rel}}^t. \end{aligned}$$

За допомогою нерівноважної функції розподілу (7.34) для параметра скороченого опису отримуємо узагальнене рівняння електродифузії носіїв заряду:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_\alpha^t = \sum_{a'} \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}') \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} \phi_{n, n'}^{a, a'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \beta \nu_{a'}^*(\mathbf{r}'; t') dt', \quad (7.35)$$

де

$$\begin{aligned}\phi_{n,n}^{a,a'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') &= \hat{I}^\alpha(1, \dots, N) \hat{T}(1, \dots, N) i L_\alpha \hat{n}_a(\mathbf{r}) T(t, t') I_n^{a'}(\mathbf{r}'; t') \rho_{\text{rel}}(x^N; t') = \\ &= \frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}^\alpha} D_q^{a,a'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}'^\alpha}\end{aligned}$$

— узагальнене ядро переносу, в якому усереднення виконується зі степеневим розподілом (7.33). У результаті отримуємо таке немарковське рівняння електродифузії у дробових похідних:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_\alpha^t &= \frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}^\alpha} \sum_{a'} \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}') \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} D_q^{a,a'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}'^\alpha} \beta \nu_{a'}^*(\mathbf{r}'; t') dt' = \\ &= \frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}^\alpha} \sum_{a'} \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}') \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} D_q^{a,a'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \times \\ &\quad \times \frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}'^\alpha} \frac{\beta \nu_{a'}(\mathbf{r}'; t')}{1 + \frac{q-1}{q} \sum_a \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}) \nu_a(\mathbf{r}; t) \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_\alpha^t} dt',\end{aligned}\quad (7.36)$$

$$\begin{aligned}D_q^{a,a'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') &= \langle \hat{\mathbf{v}}_a(\mathbf{r}) T(t, t') \hat{\mathbf{v}}_{a'}(\mathbf{r}') \rangle_{\alpha, \text{rel}}^t = \\ &= \hat{I}^\alpha(1, \dots, N) \hat{T}(1, \dots, N) \hat{\mathbf{v}}_a(\mathbf{r}) T(t, t') \hat{\mathbf{v}}_{a'}(\mathbf{r}') \times \\ &\quad \times \frac{1}{Z_R(t)} \left[ 1 - \frac{q-1}{q} \beta \left( H - \sum_a \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}) \nu_a^*(\mathbf{r}; t) \hat{n}_a(\mathbf{r}) \right) \right]^{\frac{1}{q-1}}\end{aligned}\quad (7.37)$$

— узагальнений коефіцієнт взаємної дифузії носіїв заряду сортів  $a$  та  $a'$  у статистиці Рені, в якому усереднення виконується зі степеневим розподілом (7.33), де  $\hat{\mathbf{v}}_a(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_a} \mathbf{v}_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$  — мікроскопічна густина потоку частинок. Немарковське рівняння електродифузії (7.36) є сильно нелінійним і може описувати нерівноважні процеси переносу заряду в далеких від рівноваги станах. Більше того, його можна використовувати і для сильного електричного поля, напруженість якого входить через  $-\frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}^\alpha} \varphi(\mathbf{r}; t) = \mathbf{E}_\alpha(\mathbf{r}; t)$ , оскільки  $\nu_a(\mathbf{r}; t) = \gamma_a(\mathbf{r}; t) + \mathcal{Z}_a e \varphi(\mathbf{r}; t)$ .

Для  $q = 1$  узагальнене рівняння електродифузії в статистиці Рені переходить в таке узагальнене рівняння електродифузії в статистиці Гіббса з дробово-



вими похідними:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_\alpha^t &= \frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}^\alpha} \sum_{a'} \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}') \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} D^{a,a'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \times \\ &\times \frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}'^\alpha} \beta (\gamma_a(\mathbf{r}'; t') + \mathcal{Z}_a e \varphi(\mathbf{r}'; t')) dt'. \end{aligned}$$

Якщо ж ще й  $\alpha = 1$ , то отримуємо узагальнене рівняння електродифузії в статистиці Гіббса.

У наближенні Маркова для узагальненого коефіцієнта взаємної дифузії у часі та локальності у просторі

$$D_q^{a,a'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \approx D_q^{a,a'} \delta(t - t') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

з рівняння (7.37) отримуємо таке рівняння електродифузії у дробових похідних:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_\alpha^t &= \sum_{a'} D_q^{a,a'} \frac{\partial^{2\alpha}}{\partial \mathbf{r}^{2\alpha}} \beta \nu_{a'}^*(\mathbf{r}'; t') = \\ &= \sum_{a'} D_q^{a,a'} \frac{\partial^{2\alpha}}{\partial \mathbf{r}^{2\alpha}} \frac{\beta \nu_{a'}(\mathbf{r}; t)}{1 + \frac{q-1}{q} \sum_a \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}) \nu_a(\mathbf{r}; t) \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_\alpha^t}. \end{aligned} \quad (7.38)$$

Зауважимо, що оскільки  $\nu_a(\mathbf{r}; t) = \gamma_a(\mathbf{r}; t) + \mathcal{Z}_a e \varphi(\mathbf{r}; t)$ , то виникає задача знаходження скалярного потенціалу  $\varphi(\mathbf{r}; t)$  електромагнітного поля для системи з фрактальною структурою. Крім того, рівняння (7.38) повинні бути узгоджені з рівняннями Максвелла, проблеми побудови яких для системи з фрактальною структурою обговорювались у працях [185, 186].

Поклавши  $q = 1$  в рівнянні (7.38), отримуємо таке рівняння електродифузії в статистиці Гіббса:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_\alpha^t = \sum_{a'} D_q^{a,a'} \frac{\partial^{2\alpha}}{\partial \mathbf{r}^{2\alpha}} \beta (\gamma_{a'}(\mathbf{r}'; t') + \mathcal{Z}_{a'} e \varphi(\mathbf{r}'; t')).$$

Узагальнене рівняння електродифузії враховує просторову нелокальність системи та ефекти пам'яті в узагальненому коефіцієнті взаємної дифузії  $D_q^{a,a'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$  носіїв заряду в статистиці Рені. Просторова нелокальність системи впливає на процеси переносу носіїв заряду, що може проявлятися як часова мультифрактальність із характерними часами релаксації. Очевидно, що нерівноважні кореляційні функції  $D_q^{a,a'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$  неможливо точно розрахува-

ти, тому використовують певні наближення, виходячи з фізичних міркувань. У часовому інтервалі від  $-\infty$  до  $t$  процеси переносу носіїв заряду в просторово неоднорідній системі можуть характеризуватись сукупністю часів релаксації, які визначаються характером взаємодії носіїв заряду з частинками середовища з фрактальною структурою, що пов'язано з поляризаційними ефектами, впливом електромагнітного поля. Зокрема, у недавній праці [240] автори враховували ефекти поляризації електрода під час дослідження частотної залежності провідності, правильна поведінка якої була отримана з врахуванням нелокальності процесів переносу носіїв заряду шляхом моделювання функцій пам'яті. Для розкриття часової мультифрактальності в узагальненому рівнянні електро-дифузії використовуємо таке наближення для узагальненого коефіцієнта взаємної дифузії носіїв заряду:

$$D_q^{a,a'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = W_a(t, t') \bar{D}_q^{a,a'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (7.39)$$

де  $W_a(t, t')$  можна означити як функцію пам'яті у часі. З врахуванням цього рівняння (7.35) можна подати так:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_\alpha^t = \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon(t'-t)} W_a(t, t') \Psi_a(\mathbf{r}; t') dt', \quad (7.40)$$

де

$$\Psi_a(\mathbf{r}; t') = \sum_{a'} \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}') \frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}^\alpha} \bar{D}_q^{a,a'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}'^\alpha} \beta \nu_{a'}^*(\mathbf{r}'; t').$$

Застосувавши перетворення Фур'є до рівняння (7.40), у частотному зображенні отримуємо, що

$$i\omega n_a(\mathbf{r}; \omega) = W_a(\omega) \Psi_a(\mathbf{r}; \omega). \quad (7.41)$$

Ввівши час релаксації  $\tau_a$ , який характеризує процеси переносу носіїв заряду в системі, частотну залежність функції пам'яті подамо так:

$$W_a(\omega) = \frac{(i\omega)^{1-\xi}}{1 + i\omega\tau_a}, \quad 0 < \xi \leq 1.$$

Тоді рівняння (7.41) набуває такого вигляду:

$$(1 + i\omega\tau_a) i\omega n_a(\mathbf{r}; \omega) = (i\omega)^{1-\xi} \Psi_a(\mathbf{r}; \omega). \quad (7.42)$$

Використовуючи (7.20), зворотне перетворення Фур'є рівняння (7.42) до часової залежності дає таке узагальнене рівняння електродифузії типу Кеттано в статистиці Рені з урахуванням часової та просторової нелокальності:

$$\tau_a \frac{\partial^2}{\partial t^2} n_a(\mathbf{r}; t) + \frac{\partial}{\partial t} n_a(\mathbf{r}; t) = {}_0D_t^{1-\xi} \Psi_a(\mathbf{r}; t) = \frac{\partial^{1-\xi}}{\partial t^{1-\xi}} \Psi_a(\mathbf{r}; t) \quad (7.43)$$

або в розгорнутому вигляді

$$\tau_a \frac{\partial^2}{\partial t^2} n_a(\mathbf{r}; t) + \frac{\partial}{\partial t} n_a(\mathbf{r}; t) = {}_0D_t^{1-\xi} \sum_{a'} \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}') \frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}^\alpha} \bar{D}_q^{a,a'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}'^\alpha} \beta \nu_{a'}^*(\mathbf{r}'; t). \quad (7.44)$$

Поклавши  $q = 1$ , із рівняння (7.44) отримуємо узагальнене рівняння типу Кеттано в статистиці Гіббса з часовою мультифрактальністю та просторовою нелокальністю:

$$\begin{aligned} \tau_a \frac{\partial^2}{\partial t^2} n_a(\mathbf{r}; t) + \frac{\partial}{\partial t} n_a(\mathbf{r}; t) = \\ = {}_0D_t^{1-\xi} \sum_{a'} \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}') \frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}^\alpha} \bar{D}^{a,a'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}'^\alpha} \beta (\gamma_{a'}(\mathbf{r}'; t) + \mathcal{Z}_{a'} e\varphi(\mathbf{r}'; t)). \end{aligned} \quad (7.45)$$

Зауважимо, що у праві частини рівнянь (7.43)–(7.45) входить дробова похідна від скалярного потенціалу електромагнітного поля  $\frac{\partial^\alpha}{\partial \mathbf{r}'^\alpha} \beta \mathcal{Z}_a e\varphi(\mathbf{r}'; t)$ , що вказує на необхідність врахування системи рівнянь Максвелла у дробових похідних для системи з просторовою нелокальністю для повноти опису процесів переносу носіїв заряду в такому середовищі. Рівняння (7.43)–(7.45) містять суттєву просторову неоднорідність у  $\bar{D}_q^{a,a'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Якщо знехтувати просторовою неоднорідністю

$$\bar{D}_q^{a,a'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \bar{D}_q^{a,a'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

то отримуємо рівняння дифузії типу Кеттано із просторовою та часовою нелокальністю зі сталим коефіцієнтом взаємної дифузії в статистиці Рені

$$\tau_a \frac{\partial^2}{\partial t^2} n_a(\mathbf{r}; t) + \frac{\partial}{\partial t} n_a(\mathbf{r}; t) = {}_0D_t^{1-\xi} \sum_{a'} \bar{D}_q^{a,a'} \frac{\partial^{2\alpha}}{\partial \mathbf{r}^{2\alpha}} \beta \nu_{a'}^*(\mathbf{r}; t) \quad (7.46)$$

або в розгорнутому вигляді

$$\tau_a \frac{\partial^2}{\partial t^2} n_a(\mathbf{r}; t) + \frac{\partial}{\partial t} n_a(\mathbf{r}; t) =$$

$$= {}_0D_t^{1-\xi} \sum_{a'} \bar{D}_q^{a,a'} \frac{\partial^{2\alpha}}{\partial \mathbf{r}^{2\alpha}} \frac{\beta \nu_{a'}(\mathbf{r}; t)}{1 + \frac{q-1}{q} \sum_a \int d\mu_\alpha(\mathbf{r}) \nu_a(\mathbf{r}; t) \langle \hat{n}_a(\mathbf{r}) \rangle_\alpha^t}, \quad (7.47)$$

Для  $q = 1$  отримуємо таке узагальнене рівняння типу Кеттано з просторовою та часовою нелокальністю зі сталими коефіцієнтом взаємної дифузії в статистиці Гіббса:

$$\tau_a \frac{\partial^2}{\partial t^2} n_a(\mathbf{r}; t) + \frac{\partial}{\partial t} n_a(\mathbf{r}; t) = {}_0D_t^{1-\xi} \sum_{a'} \bar{D}^{a,a'} \frac{\partial^{2\alpha}}{\partial \mathbf{r}^{2\alpha}} \beta \nu_{a'}(\mathbf{r}; t), \quad (7.48)$$

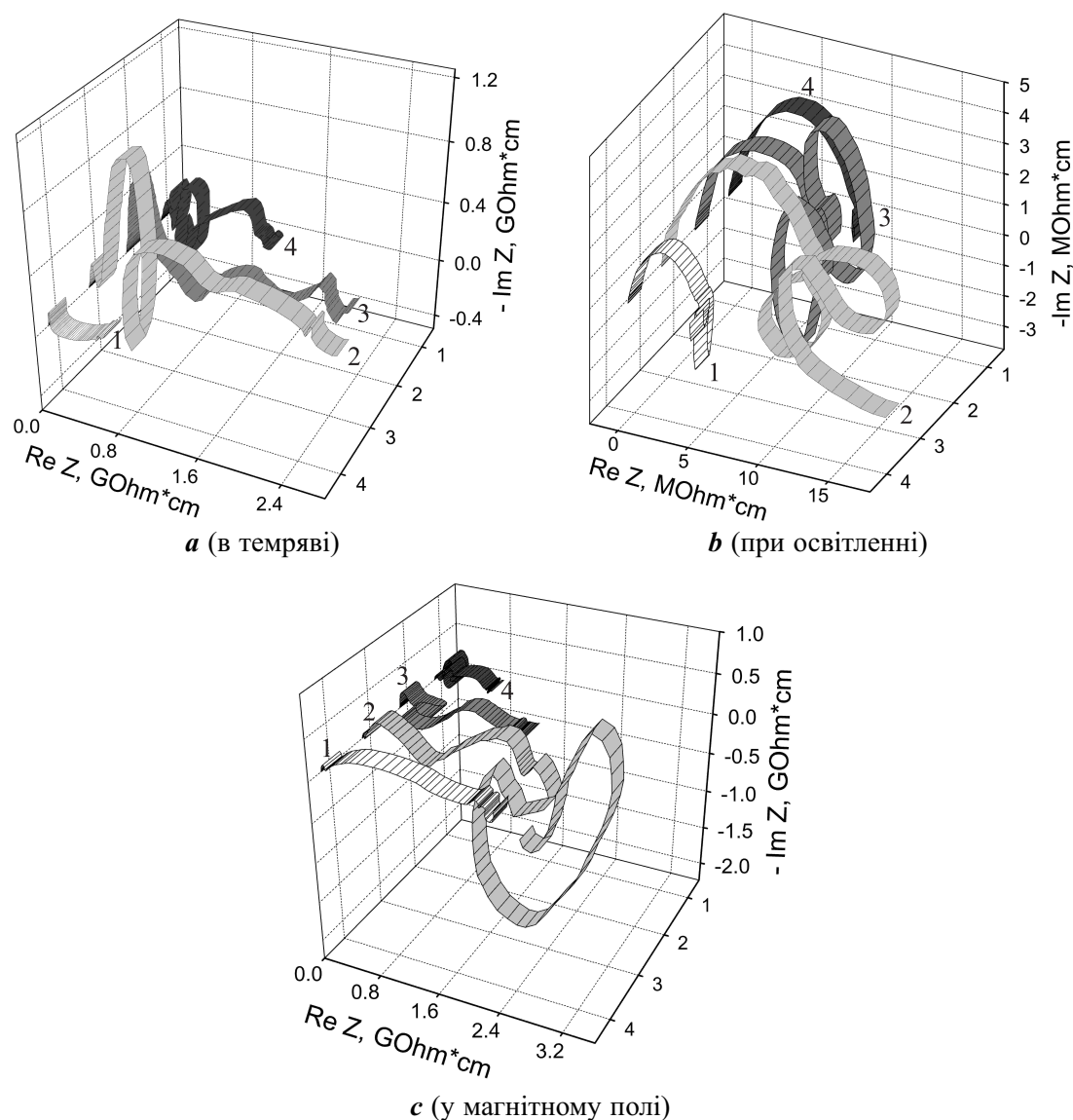
Зауважимо, що якщо у рівняннях (7.46)–(7.48) покласти  $\alpha = 1$ , тобто знехтувати просторовою фрактальністю, то отримуємо рівняння дифузії типу Кеттано, яке було отримане у працях [177, 430]:

$$\tau_a \frac{\partial^2}{\partial t^2} n_a(\mathbf{r}; t) + \frac{\partial}{\partial t} n_a(\mathbf{r}; t) = {}_0D_t^{1-\xi} \sum_{a'} \bar{D}^{a,a'} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} \beta \nu_{a'}(\mathbf{r}; t).$$

#### 7.4. Математичне моделювання субдифузійних процесів в електролітичних системах

Сучасний етап розвитку фізики фотоелектродних, електродних процесів стимулює теоретичні дослідження та математичне моделювання реакційно-електродифузійних процесів в електролітичних системах. Дослідження кінетики фотокаталізу в напівпровідникових системах є важливим для глибшого розуміння процесів перетворення сонячної енергії в електричну та її акумулювання. Однією із важливих технологічних проблем у сучасних акумуляторних батареях є продовження життя та стійкості електродів (металевих, аморфних вуглецевих та ін.) у процесах експлуатації. У цьому напрямку проводяться електрохімічні імпедансні дослідження електродифузійних процесів переносу в літійових батарей [176, 433–440].

Зокрема, нещодавно групою експериментаторів [416] отримано діаграми Найквіста, що побудовані для напрямку, який перпендикулярний до шарів розширеної матриці GaSe з інкапсульованим  $\beta$ -CD ( $\beta$ -циклодекстрин) з кількістю 6, 10 та 20 mol% за температури 293 K у темряві (рис. 7.1a), при освітленні (рис. 7.1b) та у магнітному полі (рис. 7.1c). Аналізуючи побудовані годографи імпедансу (рис. 7.1) слід звернути увагу на те, що для нерозширеного зразка



**Рис. 7.1.** Діаграми Найквіста, що побудовані для напрямку, який перпендикулярний до шарів розширеної матриці GaSe з інкапсульованим  $\beta$ -CD з кількістю 6–(2), 10–(3) та 20–(4) mol% за температури 293 K; (1) — розширена кристалічна матриця.

селеніду галія діаграма Найквіста має вигляд півкола, який і відображає ємнісний відгук локалізованих станів. Після розширення (без впровадження  $\beta$ -CD) вона трансформується до тридугового вигляду (рис. 7.1), що вказує на формування енергетичного рельєфу для носіїв струму з трьома часами релаксації та системою рівнів прилипання, які зумовлюють перехід середньочастотної вітки у четвертий («індуктивний») квадрант площини комплексного імпедансу. Після впровадження  $\beta$ -CD частотний генезис діаграм Найквіста суттєво ускладнюється відображенням енергетичних бар'єрів для струмопроходження через прошарки  $\beta$ -CD та міжфазну межу «матриця–кавітандний контент». Ці дослід-

ження свідчать про особливості фракталізованої гостьової системи. При цьому, виходячи з практичної мети — застосування їх для високочастотних конденсаторів радіочастотного діапазону для аналізу бралися до уваги дані, яким відповідають значення тангенса кута електричних втрат, які менші за одиницю ( $\operatorname{tg} \delta < 1$ ). Цій умові відповідає частотний інтервал від 1 до  $10^6$  Гц. Перше впровадження  $\beta$ -CD в основному змінює тільки частотну дисперсію тангенса кута електричних втрат розширеної матриці, тоді як збільшення вмісту органічного контенту до 10 mol% викликає його зменшення уздовж усієї досліджуваної частотної осі. Вміст  $\beta$ -CD 20 mol% реверсує цю зміну, ймовірно через ріст концентрації носіїв струму. Діелектрична проникність вздовж кристалографічної осі найсуттєвіше змінюється після досягнення 10 mol% вмісту  $\beta$ -CD. У такому разі у високочастотній області діелектрична проникність набуває яскраво вираженого осциляційного характеру, демонструючи аномальну частотну дисперсію — ріст діелектричної проникності зі збільшенням частоти. Вона може бути зумовлена появою додаткової поляризації під час стрибкового перенесення заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі. Ця частотна поведінка вказує на нелінійний осциляційний характер процесів переносу заряду в такій системі. Дослідження таких аномальних імпедансних поведінок є актуальними, як з експериментальної, так і теоретичної точок зору.

Для математичного моделювання таких процесів застосуємо рівняння субдифузії з дробовою похідною за часом Рімана–Ліувілля. У загальному, процеси субдифузії відбуваються в системах, де рух частинок значно перешкоджає внутрішня структура середовища, наприклад, пористе середовище, гелі, аморфні напівпровідниках і т.д. [166–168, 170, 173, 176, 177, 202, 203, 430, 441–446]. Субдифузія характеризується такою часовою залежністю середнього квадрату зміщення частинки:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \frac{2D_\alpha t^\alpha}{\Gamma(1 + \alpha)},$$

де  $D_\alpha$  — субдифузійний коефіцієнт (в одиницях  $m^2/c^\alpha$ ),  $\alpha$  — параметр субдифузії зі значенням в діапазоні  $0 < \alpha < 1$ . Для значення  $\alpha = 1$  маємо звичайну

дифузією. Теоретичний аналіз субдифузійного імпедансу з використанням рівнянь субдифузії з дробовою похідною за часом Рімана–Ліувілля був поданий у праці [176]. Для опису субдифузійних процесів у праці [177] запропоновано рівняння Кеттано [430]:

$$\tau \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial t^2} + \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D_\alpha \frac{\partial^{1-\alpha}}{\partial t^{1-\alpha}} \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2}, \quad (7.49)$$

в якому параметри  $D_\alpha$  та  $\tau$  ( $\tau$  — час, на який потік затримується відносно градієнту концентрації  $c(x, t)$ ) розглядаються як незалежні один від одного. За допомогою рівняння (7.49) досліджуватимемо частотну залежність імпедансу наноструктурної системи  $Z(i\omega)$ , який знаходимо з такого співвідношення для фур'є-образів концентрації  $\tilde{c}(q, i\omega)$  та потоку  $\tilde{j}(q, i\omega)$ :

$$Z(i\omega) = R_W \frac{\tilde{c}(q, i\omega)}{\tilde{j}(q, i\omega)} \Big|_{q=0},$$

де  $R_W$  — опір Варбурга.

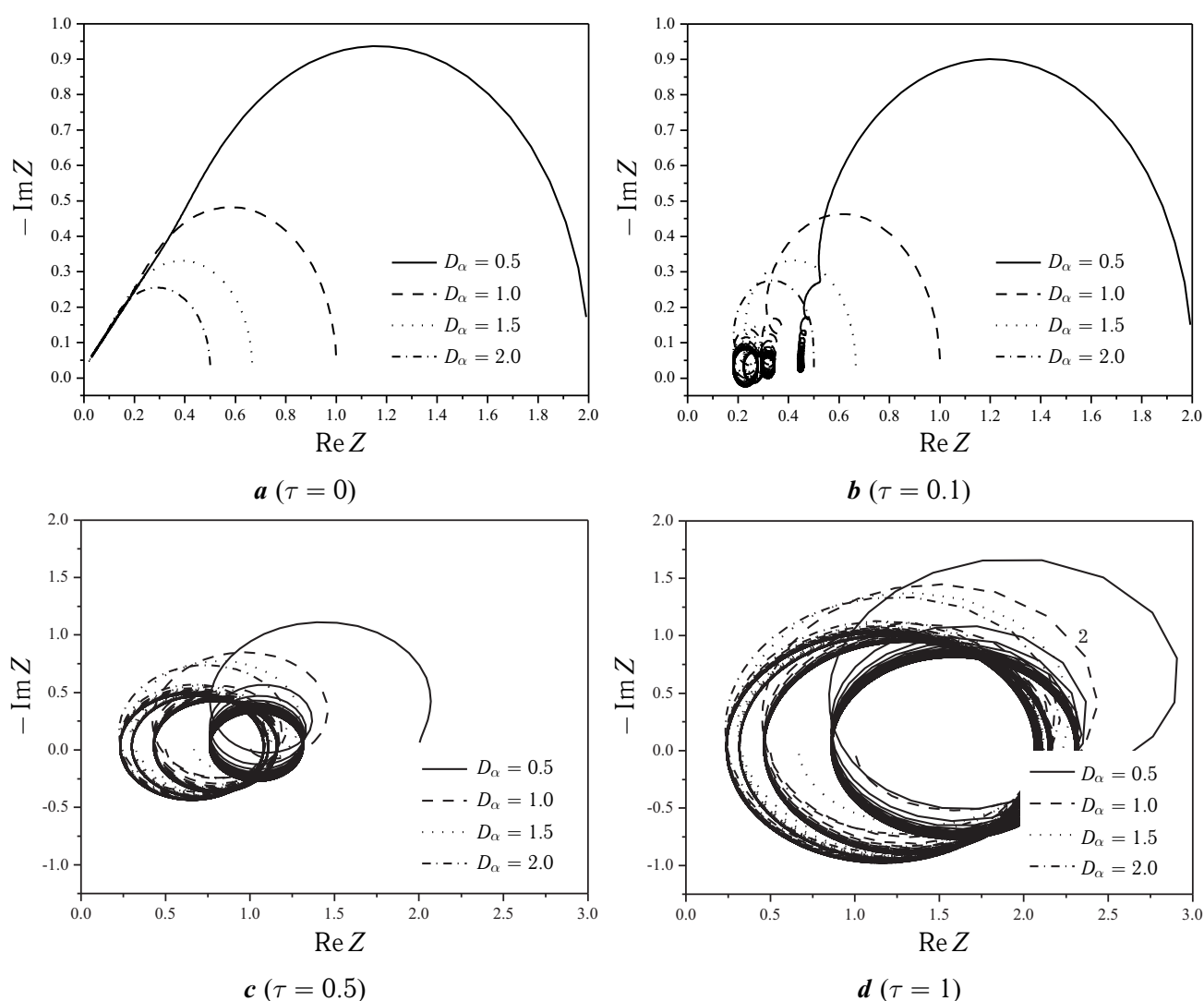
Припустивши, що процес переносу зарядів у системі описується узагальненим рівнянням Кеттано (7.49) з такими початковими та крайовою (при  $L$ ) умовами [177]:

$$\begin{aligned} c(x, 0) = \frac{\partial}{\partial t} c(x, t) \Big|_{t=0} &= 0, \\ a_j j(L, t + \tau) + b_L c(L, t) &= 0, \end{aligned}$$

на основі рівняння Кеттано розраховано діаграми Найквіста зі зміною частоти в області  $\omega \in (10^{-1}, 10^5)$ , з параметрами  $R_W = 1$ ,  $L = 1$ . Результати цих розрахунків подано на рис. 7.2–7.4.

На рис. 7.2 подано результати досліджень частотної залежності імпедансу зі зміною субдифузійного коефіцієнта дифузії для різних значень параметра  $\tau$ ,  $\alpha = 1$ . Якщо  $\tau = 0$ , то отримуємо стандартну діаграму Найквіста. Зі зростанням часу  $\tau$ , на який потік затримується відносно градієнту концентрації, поведінка діаграм Найквіста зі зміною коефіцієнта дифузії суттєво змінюється, стає осциляційною. Очевидно, що як коефіцієнт дифузії, так і потік залежать від механізмів переносу електронів, зміни структури системи, впливу магніт-

ного, чи електромагнітного поля у певному напрямку.

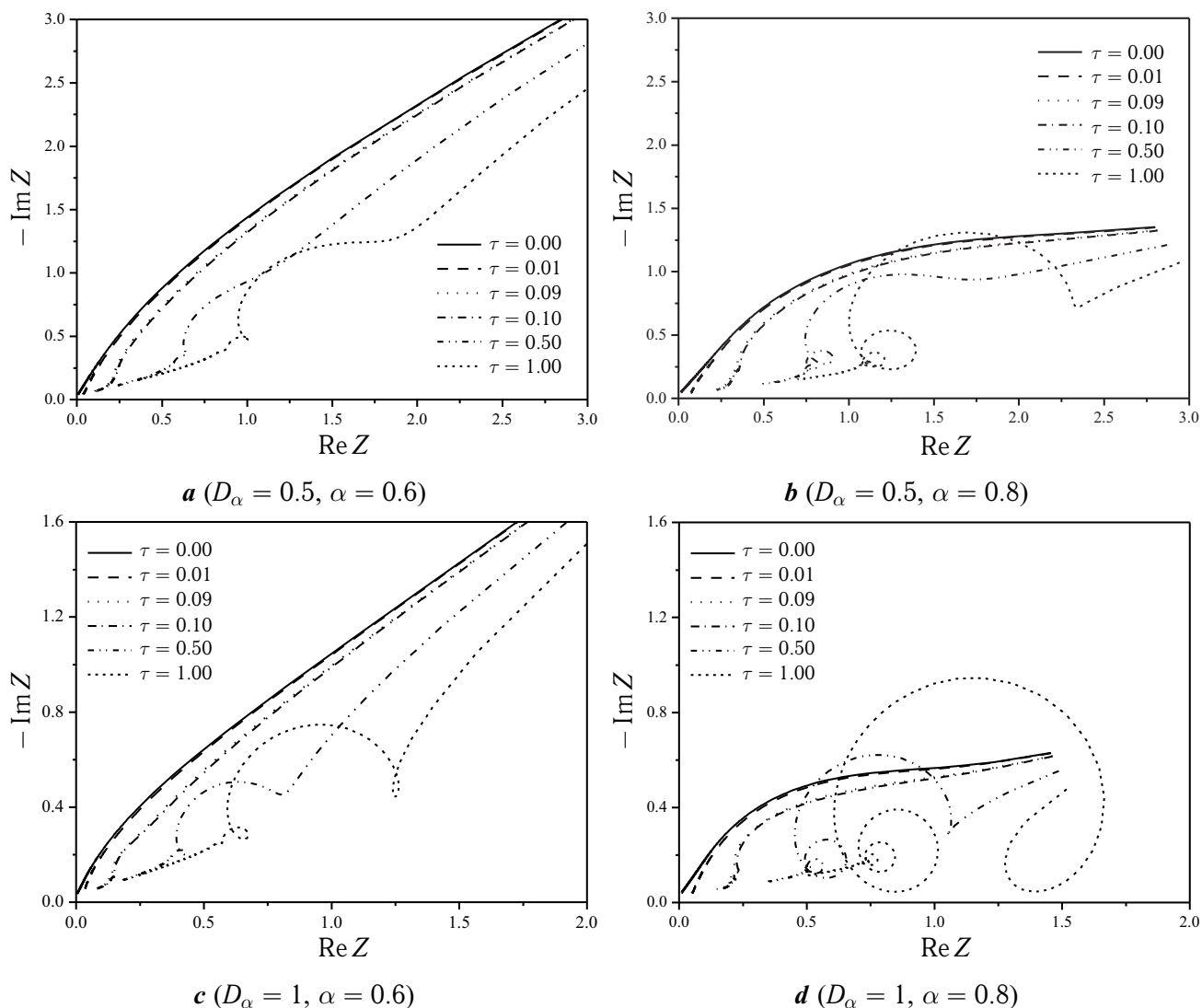


**Рис. 7.2.** Діаграми Найквіста.

На рис. 7.3 подано діаграми Найквіста, коли значення коефіцієнтів дифузії є фіксованими, а змінюється час  $\tau$ , на який потік затримується відносно градієнту концентрації. З цих рисунків видно, що для  $\tau = 0$  та  $\tau = 0.01$  спостерігається дифузійний Варбург, а для  $\tau = 0.09$  і  $\tau = 0.1$  різко змінюється поведінка частотної залежності імпедансу і далі для  $\tau = 0.5$  та  $\tau = 1$  стає коливною. У праці [177] було показано, що час  $\tau$  впливає на процес переносу менше, коли  $\alpha$  мале (труднощі у русі зарядів збільшуються). Розрахунки діаграм Найквіста для  $\alpha = 0.6$  та  $\alpha = 0.8$  за відповідних значень субдифузійного коефіцієнта  $D_\alpha = 0.5$  та  $D_\alpha = 1$  зі зміною часу затримки  $\tau$  показують (див. рис. 7.3), що поведінка діаграм Найквіста суттєво змінюється за фіксованих значеннях коефі-



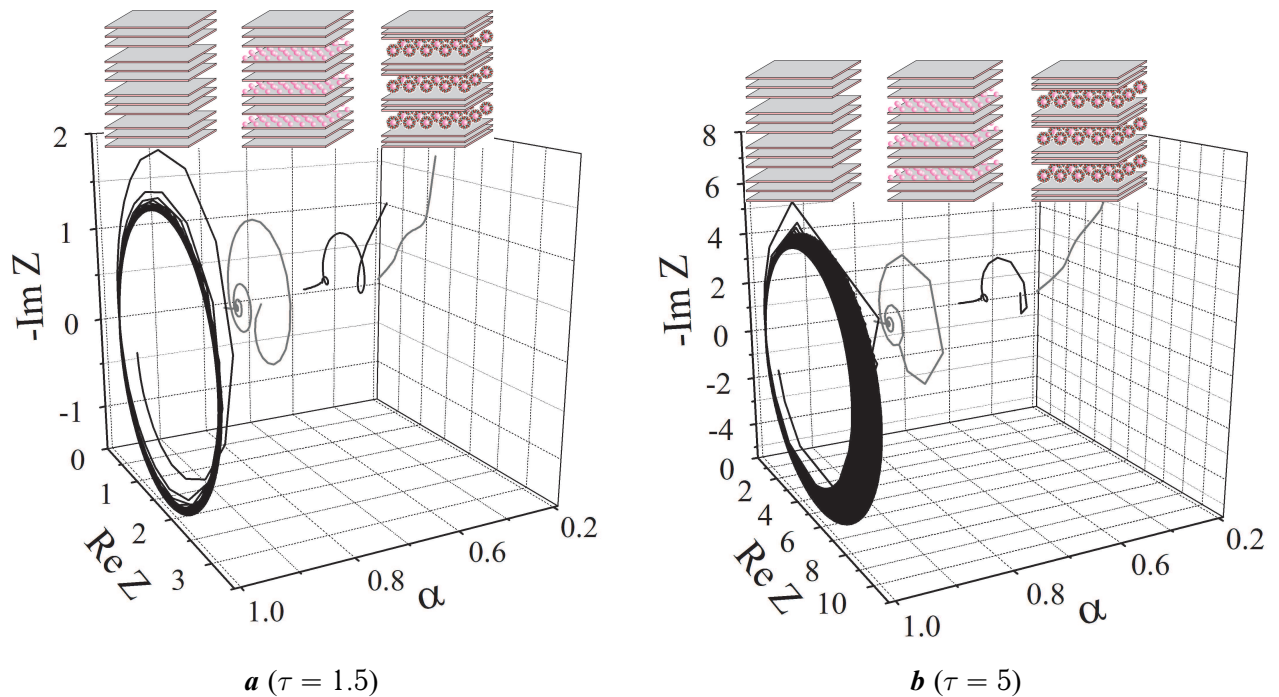
цієнта субдифузії, спостерігається певна стадійність процесів переносу носіїв заряду (електронів, дірок).



**Рис. 7.3.** Діаграми Найквіста.

На рис. 7.3 подано діаграми Найквіста, коли значення коефіцієнтів дифузії є фіксованими, а змінюється час  $\tau$ , на який потік затримується відносно градієнту концентрації. З цих рисунків видно, що для  $\tau = 0$  та  $\tau = 0.01$  спостерігається дифузійний Варбург, а для  $\tau = 0.09$  і  $\tau = 0.1$  різко змінюється поведінка частотної залежності імпедансу і далі для  $\tau = 0.5$  та  $\tau = 1$  стає коливною. У праці [177] було показано, що час  $\tau$  впливає на процес переносу менше, коли  $\alpha$  мале (труднощі у русі зарядів збільшуються). Розрахунки діаграм Найквіста для  $\alpha = 0.6$  та  $\alpha = 0.8$  за відповідних значень субдифузійного коефіцієнта  $D_\alpha = 0.5$  та  $D_\alpha = 1$  зі зміною часу затримки  $\tau$  показують (див. рис. 7.3), що по-

ведінка діаграм Найквіста суттєво змінюється за фіксованих значеннях коефіцієнта субдифузії, спостерігається певна стадійність процесів переносу носіїв заряду (електронів, дірок).



**Рис. 7.4.** Діаграми Найквіста для різних значень параметрів субдифузії  $\alpha$  за фіксованих часів затримки  $\tau$ .

З аналізу діаграм Найквіста, яка подана на рис. 7.4, випливає, що ріст часу затримки  $\tau$  закономірно викликає ріст як дійсної, так і уявної складових імпедансу (зауважимо, що годографи імпедансу для  $\tau = 1.5 \div 5$  практично не залежать від значення субдифузійного коефіцієнта  $D_\alpha$  з інтервалу  $D_\alpha = 0.5 \div 1$ ); для  $\alpha \neq 1$  функція  $\text{Im } Z(i\omega)$  має мінімум, а індуктивний відгук більш яскраво виражений для вищих значень часу затримки  $\tau$  за однакових значень  $\alpha$  з інтервалу  $0.6 < \alpha \leq 0.8$ ; частотна дисперсія  $Z(i\omega)$  зростає тільки зі збільшенням  $\alpha$ , незалежно від часу затримки  $\tau$ ; низькі значення параметра субдифузії (наприклад,  $\alpha \leq 0.2$ ) вказують на суттєві затруднення в процесах перенесення заряду і, як наслідок, — накопичення просторового заряду. Аналіз наведених діаграм Найквіста приводить до дещо неочікуваного результату: спостережуваний на експерименті [447] ріст частотної дисперсії годографа імпедансу при синтезі в електричному полі з одночасним освітленням зумовлений не, як очікувалося, ростом часу затримки  $\tau$ , а зміною часової фрактальної вимірності  $\alpha$ . Це сто-

сується і появи індуктивного відгуку у високочастотній області. Ріст частотної дисперсії  $Z(i\omega)$  при освітленні, яке передбачає фотоіндуковану поляризацію у таких системах, також корелює насамперед зі зміною  $\alpha$ .

Для виявлення такої поведінки параметрів  $\tau$ ,  $\alpha$  і  $D_\alpha$  та їхнього впливу на імпедансні залежності необхідний подальший розвиток мікроскопічної теорії процесів переносу, яка б враховувала характер взаємодії електронів у мультишарових наноструктурах під впливом зовнішніх полів (магнітного, електромагнітного).

### 7.5. Висновки

Використовуючи рівняння Ліувілля у дробових похідних для класичної системи частинок та метод нерівноважного статистичного оператора Зубарева в статистиці Рені, отримано узагальнені (немарковські) рівняння переносу у дробових похідних. Для опису дифузійних процесів отримано узагальнені (немарковські) рівняння дифузії у дробових похідних.

За допомогою апроксимації для узагальненого коефіцієнта дифузії (7.16), (7.39), моделювання частотної залежності функції пам'яті  $W(t, t')$  та використання апарату дробового числення, вперше отримано узагальнені рівняння дифузії типу Кеттано, Максвелла–Кеттано у дробових похідних для систем з часовою та просторовою нелокальністю. Отримано ряд рівнянь типу дифузії для відповідних значень параметрів фрактальності у просторі та часі. У такому підході для класичної системи заряджених іонів, отримано узагальнене (немарковське) рівняння електродифузії типу Кеттано у дробових похідних.

Застосовано модель субдифузійного імпедансу, який розраховано на основі рівняння Кеттано у дробових похідних, до мультишарових наноструктур, які реально синтезуються. Розраховано діаграми Найквіста та досліджено вплив на них параметрів  $\tau$ ,  $\alpha$  та  $D_\alpha$ . Отримано якісне узгодження з результатами експериментальних досліджень для системи GaSe з інкапсульованим  $\beta$ -CD, яке свідчить про складні процеси переносу, що відбуваються у системі та характерні для експериментальних даних.

## ВИСНОВКИ

1. За допомогою методу функціонального інтегрування та базисного підходу отримано новий аналітичний вираз для термодинамічного потенціалу просторово обмеженого «желе», який дав змогу розрахувати поверхневу енергію моделі напівобмеженого «желе», хімічний потенціал електронів у напівобмеженому металі та металевій плівці, які описувалися моделлю «желе». Виявлено, що врахування кулонівської взаємодії між електронами призводить до пониження хімічного потенціалу та підвищення поверхневої енергії, яка є додатною в усій області електронних концентрацій та задовільно узгоджується з експериментальними даними для простих металів.

2. Розрахунок хімічного потенціалу електронів металевій плівці показав, що врахування кулонівської міжелектронної взаємодії призводить до підсилення осциляційного квантово-розмірного ефекту, втрати лінійної залежності періоду чергування піків як функції радіуса Вігнера–Зейтца. Коректне врахування умови електронейтральності забезпечує правильну поведінку хімічного потенціалу та роботи виходу, а саме: зі зростанням товщини плівки ці характеристики прямують до своїх об'ємних значень.

3. За допомогою базисного підходу, використовуючи модель напівобмеженого «желе» як базисну, отримано загальні вирази для великої статистичної суми та  $s$ -частинкових функцій розподілу електронів напівобмеженого металу з урахуванням дискретності іонної підсистеми у вигляді розвинень за степенями «різницевого потенціалу». Показано, що нелокальність псевдопотенціалу призводить до необхідності розгляду недіагональних елементів матриці густини електронів. Виявлено, що вплив площини поділу на розподіл електронної густини стає нехтовно малим для віддалей від поверхні поділу більших, ніж півтори періода ґратки.

4. Розрахунки ефективних потенціалів міжелектронної, міжіонної та елек-

трон–іонної взаємодії показали, що залежно від віддалі до площини поділу «метал–вакуум» ці взаємодії є слабшими або сильнішими ніж ті, що в глибині металу. За рахунок цього біля поверхні металу виникають додаткові механічні напруження, які можуть призводити до появи тріщин та інших дефектів.

5. Знайдено нерівноважний статистичний оператор у гауссівському та наступному за ним наближеннях за динамічними електронними кореляціями, коли параметрами скороченого опису є нерівноважне середнє значення густини електронів та густини їх імпульсу. Це дало змогу вийти за межі лінійного наближення за градієнтами електрохімічного потенціалу та середньої густини швидкості електронів та отримати узагальнені рівняння нелінійної гідродинаміки для нерівноважних середніх значень густин електронів та їх імпульсу, які можуть застосовуватись для опису сильно нерівноважних процесів для електронної підсистеми напівобмеженого металу.

6. Отримано узагальнені рівняння переносу для середніх нерівноважних значень густин неадсорбованих і адсорбованих атомів для узгодженого опису атомних реакційно-дифузійних процесів у системі «метал–адсорбат–газ» у статистиці Рені, які у разі  $q = 1$  співпадають із відповідними рівняннями у статистиці Гіббса. Отримані рівняння є нелінійними та просторово неоднорідними, можуть описувати як сильно, так і слабо нерівноважні процеси.

7. Отримано узагальнені рівняння переносу, які узгоджено описують в'язко-еластичні електронні процеси із дифузійно-електромагнітними для атомів–промоторів (магнітних диполів) на поверхні металу та із реакційно-дифузійними для адсорбованих на поверхні металів атомів під час каталітичних реакцій. Для слабо нерівноважних процесів вони трансформуються у замкнену систему рівнянь переносу, на основі якої отримано систему рівнянь для часових кореляційних функцій основного набору параметрів скороченого опису.

8. Обґрунтовано та побудовано математичну модель реакційно-дифузійних процесів окиснення CO для механізму Ленгмюра–Гіншелвуда на двовимірній

поверхні платинового каталізатора, яка враховує скінченність швидкості десорбції продукту окиснення ( $\text{CO}_2$ ) з поверхні каталізатора.

9. Запропонований підхід для розрахунку перерізу розсіяння іонізованих атомів у полі вістря іонізаційного детектора, який полягає у поєднанні класичного опису процесу наближення атома до вістря та квантового опису процесу іонізації атома, дав змогу отримати співмірні з експериментальними даними значення перерізів розсіяння іонізованих атомів гелію для різних температур.

10. За допомогою рівняння Ліувілля у дробових похідних для класичної системи частинок та методу нерівноважного статистичного оператора Зубарева в статистиці Рені, отримано узагальнені (немарковські) рівняння переносу у дробових похідних. За допомогою апроксимації для узагальненого коефіцієнта дифузії  $D_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = W(t, t') \overline{D}_q(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  та моделювання частотної залежності функції пам'яті  $W(t, t')$  отримано узагальнені рівняння дифузії типу Кеттано, Максвелла–Кеттано у дробових похідних для систем з часовою та просторовою нелокальністю. Отримано якісне узгодження субдифузійного імпедансу із результати експериментальних досліджень для системи GaSe з інкапсульованим  $\beta$ -CD.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Dreizler R. M., Gross E. K. U. Density functional theory. — Springer, 1996. — 302 p.
2. Theory of the Inhomogeneous Electron Gas / Ed. by S. Lundqvist, N. H. March. Physics of Solids and Liquids. — 1 edition. — Springer US, 1983. — P. 395.
3. Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквист, Н. Марч. — М. : Мир, 1987. — С. 400.
4. Lang N. D., Kohn W. Theory of metal surfaces: Charge density and surface energy // Phys. Rev. B. — 1970. — Vol. 1, no. 12. — P. 4555–4568.
5. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. — 1964. — Vol. 136, no. 3B. — P. B864–B871.
6. de Heer W. A. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models // Rev. Mod. Phys. — 1993. — Vol. 65, no. 3. — P. 611–676.
7. Brack M. The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches // Rev. Mod. Phys. — 1993. — Vol. 65, no. 3. — P. 677–732.
8. Milun M., Pervan P., Woodruff D. P. Quantum well structures in thin metal films: simple model physics in reality? // Reports on Progress in Physics. — 2002. — Vol. 65, no. 2. — P. 99–141.
9. Runge E., Gross E. K. U. Density-functional theory for time-dependent systems // Phys. Rev. Lett. — 1984. — Vol. 52, no. 12. — P. 997–1000.
10. Vignale G., Kohn W. Current-Dependent Exchange-Correlation Potential for Dynamical Linear Response Theory // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Vol. 77, no. 10. — P. 2037–2040.
11. Ullrich C. A., Gossmann U. J., Gross E. K. U. Time-Dependent Optimized Effective Potential // Phys. Rev. Lett. — 1995. — Vol. 74, no. 6. — P. 872–875.

12. Maitra N. T., Burke K., Appel H. et al. Ten Topical Questions In Time-Dependent Density Functional Theory // Reviews of Modern Quantum Chemistry. — World Scientific, 2012. — P. 1186–1225.
13. Onida G., Reining L., Rubio A. Electronic excitations: density-functional versus many-body green's-function approaches // Rev. Mod. Phys. — 2002. — Vol. 74, no. 2. — P. 601–659.
14. Tokatly I. V., Pankratov O. Local exchange-correlation vector potential with memory in time-dependent density functional theory: The generalized hydrodynamics approach // Phys. Rev. B. — 2003. — Vol. 67, no. 20. — P. 201103.
15. Schirmer J., Dreuw A. Critique of the foundations of time-dependent density-functional theory // Phys. Rev. A. — 2007. — Vol. 75, no. 2. — P. 022513.
16. Marques M. A. L., Gross E. K. U. Time-Dependent Density Functional Theory // Annual Review of Physical Chemistry. — 2004. — Vol. 55, no. 1. — P. 427–455.
17. Burke K., Werschnik J., Gross E. K. U. Time-dependent density functional theory: Past, present, and future // The Journal of Chemical Physics. — 2005. — Vol. 123, no. 6. — P. 062206.
18. Зубарев Д. Н. Современные методы статистической теории неравновесных процессов // Итоги науки и техн. Сер. Современ. пробл. мат. — 1980. — Т. 15. — С. 131–226.
19. Zubarev D. N., Morozov V. G., Röpke G. Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes: 1. Basic Concepts, Kinetic Theory. — Berlin : Akademie Verlag, 1996. — 375 p.
20. Zubarev D. N. Modern methods of the statistical theory of nonequilibrium processes // Journal of Soviet Mathematics. — 1981. — Vol. 16, no. 6. — P. 1509–1571.
21. Зубарев Д. Н., Морозов В. Г., Репке Г. Статистическая механика неравновесных процессов. — М. : Физматлит, 2002. — Т. 1. — 432 с.
22. Kostrobii P. P., Markovych B. M., Rudavskii Y. K., Tokarchuk M. V. Statistical



- theory of diffusion-reaction processes in the system “metal–adsorbate–gas” // *Condens. Matter Phys.* — 2001. — Vol. 4, no. 3. — P. 407–430.
23. Kostrobii P. P., Markovych B. M., Vasylenko A. I., Tokarchuk M. V. Statistical theory of electron diffusion processes in an electron subsystem within the generalized “jellium” model // *Ukr. J. Phys.* — 2007. — Vol. 52, no. 11. — P. 1096–1107.
24. Костробій П. П., Токарчук М. В., Маркович Б. М. та ін. Реакційно-дифузійні процеси в системах «метал–газ», монографія. — Львів : Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2009. — 208 с.
25. March N. H. *Chemical Bonds Outside Metal Surfaces.* — New York and London : Plenum Press, 1986. — 264 p.
26. Kato H. S., Okuyama H., Yoshinobu J., Kawai M. Estimation of direct and indirect interactions between CO molecules on Pd(110) // *Surface Science.* — 2002. — Vol. 513, no. 2. — P. 239–248.
27. Etz C., Zabloudil J., Weinberger P., Vedmedenko E. Y. Magnetic properties of single atoms of Fe and Co on Ir(111) and Pt(111) // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 77, no. 18. — P. 184425.
28. Cisternas J., Holmes P., Kevrekidis I. G., Li X. CO oxidation on thin Pt crystals: Temperature slaving and the derivation of lumped models // *The Journal of Chemical Physics.* — 2003. — Vol. 118, no. 7. — P. 3312–3328.
29. Arnoldus H. F. Surface currents on a perfect conductor, induced by a magnetic dipole // *Surface Science.* — 2007. — Vol. 601, no. 2. — P. 450–459.
30. Tsallis C. Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics // *J. Stat. Phys.* — 1988. — Vol. 52, no. 1–2. — P. 479–487.
31. Mariz A. M. On the irreversible nature of the Tsallis and Renyi entropies // *Physics Letters A.* — 1992. — Vol. 165, no. 5. — P. 409–411.
32. Ramshaw J. D. H-theorems for the Tsallis and Renyi entropies // *Physics Letters A.* — 1993. — Vol. 175, no. 3. — P. 169–170.

33. Ramshaw J. D. Irreversibility and generalized entropies // *Physics Letters A*. — 1993. — Vol. 175, no. 3. — P. 171–172.
34. Tsallis C. Nonextensive statistics: theoretical, experimental and computational evidences and connections // *Brazilian Journal of Physics*. — 1999. — Vol. 29, no. 1. — P. 1–35.
35. *Nonextensive Statistical Mechanics and Its Applications* / Ed. by S. Abe, Y. Okamoto. — Heidelberg : Springer-Verlag, 2001.
36. *Non Extensive Thermodynamics and Physical applications. Special issue of Physica A* / Ed. by G. Kaniadakis, M. Lissia, A. Rapisarda. — 2002. — Vol. 305. — 350 p.
37. Tsallis C. Nonextensive statistical mechanics: a brief review of its present status // *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. — 2002. — Vol. 74. — P. 393–414.
38. Rajagopal A. K., Abe S. Implications of form invariance to the structure of nonextensive entropies // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — Vol. 83, no. 9. — P. 1711–1714.
39. Abe S., Rajagopal A. K. Microcanonical foundation for systems with power-law distributions // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. — 2000. — Vol. 33, no. 48. — P. 8733–8739.
40. Gell-Mann M., Tsallis C. *Nonextensive entropy: Interdisciplinary applications. Santa Fe Institute Studies on the Sciences of Complexity*. — Oxford University Press, USA, 2004. — 440 p.
41. Tsallis C. Nonadditive entropy and nonextensive statistical mechanics — an overview after 20 years // *Brazilian Journal of Physics*. — 2009. — Vol. 39. — P. 337–356.
42. Tsallis C. *Introduction to Nonextensive Statistical Mechanics. Approaching a complex world*. — New York : Springer-Verlag, 2009. — 389 p.
43. Abe S. Stability of Tsallis entropy and instabilities of Rényi and normalized Tsallis entropies: A basis for  $q$ -exponential distributions // *Phys. Rev. E*. —

2002. — Vol. 66, no. 4. — P. 046134.
44. Abe S., Bagci G. B. Necessity of  $q$ -expectation value in nonextensive statistical mechanics // *Phys. Rev. E*. — 2005. — Vol. 71, no. 1. — P. 016139.
  45. Saguia A., Sarandy M. Nonadditive entropy for random quantum spin-S chains // *Physics Letters A*. — 2010. — Vol. 374, no. 34. — P. 3384–3388.
  46. Lutsko J. F., Boon J. P., Grosfils P. Is the Tsallis entropy stable? // *Europhysics Letters*. — 2009. — Vol. 86, no. 4. — P. 40005.
  47. Tsallis C. From nonlinear statistical mechanics to nonlinear quantum mechanics — Concepts and applications. — 2004. — arXiv:1202.3178v1.
  48. T. S. Biró E. M. Non-extensive statistics, relativistic kinetic theory and fluid dynamics. — 2012. — arXiv:1205.6079v2.
  49. Rényi A. Probability theory. — Amsterdam : North-Holland, 1970. — 670 p.
  50. Selected papers by Alfréd Rényi / Ed. by P. Turan. — Budapest : Akadémiai Kiado, 1976. — Vol. 2. — 662 p.
  51. Beck C., Schlogl F. Thermodynamics of Chaotic Systems. — Cambridge : Cambridge Univ. Press, 1993. — 308 p.
  52. Климонтович Ю. Л. Статистическая теория открытых систем. — М. : ТОО «Янус», 1995. — 624 с.
  53. Bashkirov A. G., Vityazev A. V. Information entropy and power-law distributions for chaotic systems // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2000. — Vol. 277, no. 1. — P. 136–145.
  54. Lesche B. Rényi entropies and observables // *Phys. Rev. E*. — 2004. — Vol. 70, no. 1. — P. 017102.
  55. Jizba P., Arimitsu T. Generalized statistics: yet another generalization // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2004. — Vol. 340, no. 1. — P. 110–116.
  56. Jizba P., Arimitsu T. The world according to Rényi: thermodynamics of multifractal systems // *Annals of Physics*. — 2004. — Vol. 312, no. 1. — P. 17–59.
  57. Masi M. A step beyond Tsallis and Rényi entropies // *Physics Letters A*. —

2005. — Vol. 338, no. 3. — P. 217–224.
58. Башкиров А. Г., Суханов А. Д. Функция распределения для подсистемы, испытывающей флуктуации температуры // ЖЭТФ. — 2002. — Т. 122, № 3. — С. 513–520.
  59. Bashkirov A. G. On maximum entropy principle, superstatistics, power-law distribution and renyi parameter // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. — 2004. — Vol. 340, no. 1. — P. 153–162.
  60. Bashkirov A. G. Maximum Renyi Entropy Principle for Systems with Power-Law Hamiltonians // Phys. Rev. Lett. — 2004. — Vol. 93, no. 13. — P. 130601.
  61. Башкиров А. Г. Энтропия Реньи как статистическая энтропия сложных систем // ТМФ. — 2006. — Т. 149, № 2. — С. 299–317.
  62. Markiv B., Tokarchuk R., Kostrobij P., Tokarchuk M. Nonequilibrium statistical operator method in Renyi statistics // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. — 2011. — Vol. 390, no. 5. — P. 785–791.
  63. Sharma B. D., Mittal D. P. New non-additive measures of entropy for discrete probability distributions // J. Math. Sci. — 1975. — Vol. 1. — P. 28–40.
  64. Akturk E., Bagci G. B., Sever R. Is Sharma-Mittal entropy really a step beyond Tsallis and Renyi entropies? — 2007. — arXiv:cond-mat/0703277v1.
  65. Beck C. Superstatistics: theory and applications // Continuum Mechanics and Thermodynamics. — 2004. — Vol. 16, no. 3. — P. 293–304.
  66. Beck C. Superstatistics: Theoretical Concepts and Physical Applications // Anomalous Transport. — Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. — P. 433–457.
  67. Abe S., Beck C., Cohen E. G. D. Superstatistics, thermodynamics, and fluctuations // Phys. Rev. E. — 2007. — Vol. 76, no. 3. — P. 031102.
  68. Beck C. Recent developments in superstatistics // Brazilian Journal of Physics. — 2009. — Vol. 39. — P. 357–363.
  69. Tsallis C., Souza A. M. C. Constructing a statistical mechanics for Beck-Cohen superstatistics // Phys. Rev. E. — 2003. — Vol. 67, no. 2. — P. 026106.

70. Sob'yanin D. N. Generalization of the Beck-Cohen superstatistics // *Phys. Rev. E*. — 2011. — Vol. 84, no. 5. — P. 051128.
71. Essex C., Schulzky C., Franz A., Hoffmann K. H. Tsallis and Rényi entropies in fractional diffusion and entropy production // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2000. — Vol. 284, no. 1–4. — P. 299–308.
72. Tsallis C., Lenzi E. Anomalous diffusion: nonlinear fractional Fokker–Planck equation // *Chemical Physics*. — 2002. — Vol. 284, no. 1–2. — P. 341–347.
73. Bologna M., Tsallis C., Grigolini P. Anomalous diffusion associated with nonlinear fractional derivative Fokker-Planck-like equation: Exact time-dependent solutions // *Phys. Rev. E*. — 2000. — Vol. 62, no. 2. — P. 2213–2218.
74. Boon J. P., Lutsko J. F. Generalized diffusion equation // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2006. — Vol. 368, no. 1. — P. 55–62.
75. Beck C., Lewis G. S., Swinney H. L. Measuring nonextensivity parameters in a turbulent Couette-Taylor flow // *Phys. Rev. E*. — 2001. — Vol. 63, no. 3. — P. 035303.
76. Arimitsu T., Arimitsu N. Analysis of fully developed turbulence in terms of Tsallis statistics // *Phys. Rev. E*. — 2000. — Vol. 61, no. 3. — P. 3237–3240.
77. Ramos F. M., Rosa R. R., Neto C. R. et al. Non-extensive statistics and three-dimensional fully developed turbulence // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2001. — Vol. 295, no. 1–2. — P. 250–253.
78. Arimitsu T., Arimitsu N. Tsallis statistics and turbulence // *Chaos, Solitons & Fractals*. — 2002. — Vol. 13, no. 3. — P. 479–489.
79. Arimitsu T., Arimitsu N. Multifractal analysis of fluid particle accelerations in turbulence // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. — 2004. — Vol. 193, no. 1. — P. 218–230.
80. Gotoh T., Kraichnan R. H. Turbulence and Tsallis statistics // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. — 2004. — Vol. 193, no. 1. — P. 231–244.
81. Yoshida K., Arimitsu T. Energy spectra in quantum fluid turbulence // *J Low Temp Phys*. — 2006. — Vol. 145. — P. 219–230.

82. Arimitsu T., Arimitsu N., Mouri H. Analyses of turbulence in a wind tunnel by a multifractal theory for probability density functions // *Fluid Dynamics Research*. — 2012. — Vol. 44, no. 3. — P. 031402.
83. Bezerra J. R., Silva R., Lima J. A. S. Transport coefficients and nonextensive statistics // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2003. — Vol. 322. — P. 256–266.
84. Lima J. A. S., Silva R., Santos J. Plasma oscillations and nonextensive statistics // *Phys. Rev. E*. — 2000. — Vol. 61, no. 3. — P. 3260–3263.
85. Kirchanov V. S. Using the Renyi entropy to describe quantum dissipative systems in statistical mechanics // *Theoretical and Mathematical Physics*. — 2008. — Vol. 156, no. 3. — P. 1347–1355.
86. Anghel D. V., Parvan A. S. The statistics of mesoscopic systems and the physical interpretation of extensive and non-extensive entropies // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. — 2018. — Vol. 51, no. 44. — P. 445002.
87. Vasconcellos A. R., Galvão Ramos J., Gorenstein A. et al. Statistical Approach To Non-Fickian Diffusion // *International Journal of Modern Physics B*. — 2006. — Vol. 20, no. 28. — P. 4821–4841.
88. Partenskii M. B. Self-consistent electron theory of a metallic surface // *Phys. Usp.* — 1979. — Vol. 22, no. 5. — P. 330–351.
89. Партенский М. Б. Самосогласованная электронная теория металлической поверхности // *Усп. физ. наук*. — 1979. — Т. 128, № 5. — С. 69–106.
90. Jones R. O., Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects // *Rev. Mod. Phys.* — 1989. — Vol. 61, no. 3. — P. 689–746.
91. Gombás P. *Die Statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen*. — Wien : Springer-Verlag, 1949. — 406 p.
92. Вакарчук І. О. Квантова механіка. — Львів : Львівський національний університет ім. І. Франка, 2012. — С. 872.
93. Sarry A. M., Sarry M. F. On the density functional theory // *Physics of the*

- Solid State. — 2012. — Vol. 54, no. 6. — P. 1315–1322.
94. Сарры А. М., Сарры М. К теории функционала плотности // Физ. тв. тела. — 2012. — Т. 54, № 6. — С. 1237–1243.
  95. Monnier R., Perdew J. P. Surfaces of real metals by the variational self-consistent method // Phys. Rev. B. — 1978. — Vol. 17, no. 6. — P. 2595–2611.
  96. Monnier R., Perdew J. P. Erratum: Surfaces of real metals by the variational self-consistent method // Phys. Rev. B. — 1980. — Vol. 22, no. 2. — P. 1124.
  97. Perdew J. P., Monnier R. Surface energy of simple metals: Self-consistent inclusion of the ion potential // Phys. Rev. Lett. — 1976. — Vol. 37, no. 19. — P. 1286–1289.
  98. Perdew J. P., Monnier R. Erratum: Surface energy of simple metals: Self-consistent inclusion of the ion potential // Phys. Rev. Lett. — 1976. — Vol. 37, no. 24. — P. 1652.
  99. Appelbaum J. A., Hamann D. R. Electronic structure of the Cu(111) surface // Solid State Communications. — 1978. — Vol. 27, no. 9. — P. 881–883.
  100. Paasch G., Hietschold M. Surface energies of simple metals (i) // Physica Status Solidi (B). — 1975. — Vol. 67, no. 2. — P. 743–754.
  101. Hietschold M., Paasch G., Ziesche P. Surface energies of simple metals (ii) // Physica Status Solidi (B). — 1975. — Vol. 70, no. 2. — P. 653–662.
  102. Perdew J. P., Tran H. Q., Smith E. D. Stabilized jellium: Structureless pseudopotential model for the cohesive and surface properties of metals // Phys. Rev. B. — 1990. — Vol. 42, no. 18. — P. 11627–11636.
  103. Shore H. B., Rose J. H. Theory of ideal metals // Phys. Rev. Lett. — 1991. — Vol. 66, no. 19. — P. 2519–2522.
  104. Rose J. H., Shore H. B. Bonding energetics of metals: Explanation of trends // Phys. Rev. B. — 1991. — Vol. 43, no. 14. — P. 11605–11611.
  105. Schmit J., Lucas A. A. Plasmon theory of the surface energy of metals – i // Solid State Communications. — 1972. — Vol. 11, no. 3. — P. 415–418.
  106. Craig R. A. Dynamic contributions to the surface energy of simple metals //

- Phys. Rev. B. — 1972. — Vol. 6, no. 4. — P. 1134–1142.
107. Peuckert V. Microscopic theory of some surface effects in a dense electron gas // Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei. — 1971. — Vol. 241, no. 3. — P. 191–204.
  108. Kohn W. Correlation effects in the surface energy of metals // Solid State Communications. — 1973. — Vol. 13, no. 3. — P. 323–324.
  109. Feibelman P. J. On the plasmon contribution to the surface energy of metals // Solid State Communications. — 1973. — Vol. 13, no. 3. — P. 319–321.
  110. Jonson M., Srinivasan G. On the plasmon-theory of the surface energy of metals // Physics Letters A. — 1973. — Vol. 43, no. 5. — P. 427–428.
  111. Craig R. A. On the collective contribution to the surface energy of simple metals // Solid State Communications. — 1973. — Vol. 13, no. 9. — P. 1517–1519.
  112. Heinrichs J. Theory of the plasmon contribution to the surface energy of metals // Solid State Communications. — 1973. — Vol. 13, no. 10. — P. 1599–1602.
  113. Harris J., Jones R. O. On the surface energy of a bounded electron gas // Physics Letters A. — 1974. — Vol. 46, no. 6. — P. 407–408.
  114. Harris J., Jones R. O. The surface energy of a bounded electron gas // Journal of Physics F: Metal Physics. — 1974. — Vol. 4, no. 8. — P. 1170.
  115. Paasch G. The dynamic contribution to the surface energy // Physica Status Solidi (B). — 1974. — Vol. 65, no. 1. — P. 221–229.
  116. Wikborg E., Inglesfield J. E. The exchange and correlation energy at a metal surface // Solid State Communications. — 1975. — Vol. 16, no. 3. — P. 335–339.
  117. Jonson M., Srinivasan G. Correlation contribution to the surface energy of metals // Physica Scripta. — 1974. — Vol. 10, no. 5. — P. 262.
  118. Lang N. D., Sham L. J. Exchange-correlation in inhomogeneous systems — a comment on the surface energy problem // Solid State Communications. —



1975. — Vol. 17, no. 5. — P. 581–584.
119. Paasch G., Wonn H. Electrons in a well potential: Density of states, surface energy, and phase rule for wave functions // *Physica Status Solidi (B)*. — 1975. — Vol. 70, no. 2. — P. 555–566.
120. El-Mamoun E., Röpke G. Exchange energy of a strongly inhomogeneous electron gas // *Physica Status Solidi (B)*. — 1977. — Vol. 82, no. 2. — P. 617–625.
121. Wang J. S.-Y., Rasolt M. Study of the density gradient expansion in the surface energy calculation for metals // *Phys. Rev. B*. — 1976. — Vol. 13, no. 12. — P. 5330–5337.
122. Sahni V., Krieger J. B., Gruenebaum J. Metal surface properties in the linear potential approximation // *Phys. Rev. B*. — 1977. — Vol. 15, no. 4. — P. 1941–1949.
123. Sahni V., Gruenebaum J. Metal surface energies in the infinite and step-potential approximations // *Phys. Rev. B*. — 1977. — Vol. 15, no. 4. — P. 1929–1935.
124. Rasolt M., Wang J. S.-Y., Kahn L. M. Convergence of the gradient expansion in metallic surface-energy calculations // *Phys. Rev. B*. — 1977. — Vol. 15, no. 2. — P. 580–583.
125. Rasolt M., Geldart D. J. W. Gradient corrections in the exchange and correlation energy of an inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev. Lett.* — 1975. — Vol. 35, no. 18. — P. 1234–1237.
126. Rose J. H., Shore H. B., Geldart D. J. W., Rasolt M. Calculation of ground state surface properties of simple metals including non-local effects of the exchange and correlation energy // *Solid State Communications*. — 1976. — Vol. 19, no. 7. — P. 619–622.
127. Gupta A. K., Singwi K. S. Gradient corrections to the exchange-correlation energy of electrons at metal surfaces // *Phys. Rev. B*. — 1977. — Vol. 15, no. 4. — P. 1801–1810.

128. Perdew J. P., Langreth D. C., Sahni V. Corrections to the local density approximation: Gradient expansion versus wave-vector analysis for the metallic surface problem // *Phys. Rev. Lett.* — 1977. — Vol. 38, no. 18. — P. 1030–1033.
129. Langreth D. C., Perdew J. P. The exchange-correlation energy of a metallic surface // *Solid State Communications.* — 1975. — Vol. 17, no. 11. — P. 1425–1429.
130. Langreth D. C., Perdew J. P. Exchange-correlation energy of a metallic surface: Wave-vector analysis // *Phys. Rev. B.* — 1977. — Vol. 15, no. 6. — P. 2884–2901.
131. Krotscheck E., Kohn W., Qian G.-X. Theory of inhomogeneous quantum systems. IV. Variational calculations of metal surfaces // *Phys. Rev. B.* — 1985. — Vol. 32, no. 9. — P. 5693–5712.
132. Krotscheck E., Kohn W. Nonlocal screening in metal surfaces // *Phys. Rev. Lett.* — 1986. — Vol. 57, no. 7. — P. 862–865.
133. Zhang Z. Y., Langreth D. C., Perdew J. P. Planar-surface charge densities and energies beyond the local-density approximation // *Phys. Rev. B.* — 1990. — Vol. 41, no. 9. — P. 5674–5684.
134. Langreth D. C., Mehl M. J. Easily implementable nonlocal exchange-correlation energy functional // *Phys. Rev. Lett.* — 1981. — Vol. 47, no. 6. — P. 446–450.
135. Li X.-P., Needs R. J., Martin R. M., Ceperley D. M. Green's-function quantum monte carlo study of a jellium surface // *Phys. Rev. B.* — 1992. — Vol. 45, no. 11. — P. 6124–6130.
136. Acioli P. H., Ceperley D. M. Diffusion Monte Carlo study of jellium surfaces: Electronic densities and pair correlation functions // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 54, no. 23. — P. 17199–17207.
137. Pitarke J. M., Eguiluz A. G. Surface energy of a bounded electron gas: Analysis of the accuracy of the local-density approximation via ab initio self-

- consistent-field calculations // *Phys. Rev. B.* — 1998. — Vol. 57, no. 11. — P. 6329–6332.
138. Gross E. K. U., Kohn W. Time-dependent density-functional theory // *Advances in Quantum Chemistry.* — 1990. — Vol. 21. — P. 255–291.
139. Костробій П. П., Маркович Б. М. Поверхнева енергія напівобмеженого металу у моделі «желе» // *Укр. фіз. журн.* — 2002. — Т. 47, № 12. — С. 1180–1184.
140. Костробій П. П., Маркович Б. М. Статистична теорія просторово-обмежених систем заряджених фермі-частинок: II. Функції розподілу // *Журн. фіз. досл.* — 2003. — Т. 7, № 3. — С. 298–312.
141. Костробій П. П., Маркович Б. М. Бінарна функція розподілу електронів напівобмеженого металу у моделі “желе” // *Науковий вісник Чернівецького Національного університету. Фізика: Електроніка.* — 2002. — № 151. — С. 51—53.
142. Костробій П. П., Маркович Б. М. Статистична теорія просторово-обмежених систем заряджених фермі-частинок: II. Функції розподілу. — Львів, 2002. — 32 с. — (Препр./ НАН України. Інститут фізики конденсованих систем; ICMP-02-03U).
143. Takahashi K., Onzawa T. Simple formula for the surface energy by a shifted-step-potential approximation // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 48, no. 8. — P. 5689–5691.
144. Mahan G. D. Surface energy of jellium metal // *Phys. Rev. B.* — 1975. — Vol. 12, no. 12. — P. 5585–5589.
145. Vannimenus J., Budd H. F. Sum-rules and the surface energy of metals // *Solid State Communications.* — 1974. — Vol. 15, no. 11. — P. 1739–1743.
146. Ваврух М. В., Костробій П. П., Маркович Б. М. Базисний підхід в теорії багатоелектронних систем : Монографія. — Львів : Растр-7, 2017. — 510 с.
147. Kostrobij P. P., Markovych B. M. A new approach to the calculation of the thermodynamic potential of inhomogeneous electron gas // *Condensed Matter*

- Physics. — 2003. — Vol. 6, no. 2(34). — P. 347–362.
148. Костробій П. П., Маркович Б. М. Статистична теорія просторово-обмежених систем заряджених фермі-частинок: I. Метод функціонального інтегрування та ефективні потенціали // Журн. фіз. досл. — 2003. — Т. 7, № 2. — С. 195–206.
  149. Костробій П. П., Маркович Б. М. Статистична теорія просторово-обмежених систем заряджених фермі-частинок: I. Метод функціонального інтегрування та ефективні потенціали. — Львів, 2002. — 38 с. — (Препр./ НАН України. Інститут фізики конденсованих систем; ICMP-02-02U).
  150. Kostrobij P. P., Markovych B. M. An effective potential of electron-electron interaction in semi-infinite jellium // Condensed Matter Physics. — 2006. — Vol. 9, no. 4(48). — P. 747–756.
  151. Костробій П. П., Маркович Б. М. Дослідження впливу зовнішнього електричного поля на електронну густину напівобмеженого металу // Укр. фіз. журн. — 2007. — Т. 52, № 2. — С. 170–174.
  152. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Investigation of the influence of external electric field on the electron density of semi-bounded metal // Ukr. J. Phys. — 2007. — Vol. 52, no. 2. — P. 167–171.
  153. Vavrukh M., Krokhmalskii T. Reference system approach in the electron liquid theory. II. Ground state characteristics in the medium density region // Physica Status Solidi (B). — 1992. — Vol. 169, no. 2. — P. 451–462.
  154. Vavrukh M., Paslavskii V. Reference system approach in the electron liquid theory // Physica Status Solidi (B). — 1998. — Vol. 208, no. 1. — P. 91–104.
  155. Vavrukh M., Blazhievskii O. Reference system approach in the electron liquid theory: V. Application to the two-component fermi systems // Physica Status Solidi (B). — 1994. — Vol. 186, no. 2. — P. 449–460.
  156. Ваврух М. В., Паславський В. Н., Тишко Н. Л. Температурна залежність поправки на локальне поле // Журн. фіз. досл. — 2000. — Т. 4, № 1. —

С. 6–15.

157. Hedin L. New method for calculating the one-particle Green's function with application to the electron-gas problem // *Phys. Rev.* — 1965. — Vol. 139, no. 3A. — P. A796–A823.
158. Fratesi G., Brivio G. P., Molinari L. G. Many-body method for infinite non-periodic systems // *Phys. Rev. B.* — 2004. — Vol. 69, no. 24. — P. 245113.
159. Костробій П. П., Маркович Б. М. Розрахунок електронної густини та дипольного бар'єра для металів з плоскою поверхнею поділу // *Укр. фіз. журн.* — 2002. — Т. 47, № 9. — С. 884–889.
160. Mattsson A. E., Kohn W. An energy functional for surfaces // *J. Chem. Phys.* — 2001. — Vol. 115, no. 8. — P. 3441–3443.
161. Eguiluz A. G., Heinrichsmeier M., Fleszar A., Hanke W. First-principles evaluation of the surface barrier for a Kohn-Sham electron at a metal surface // *Phys. Rev. Lett.* — 1992. — Vol. 68, no. 9. — P. 1359–1362.
162. Костробій П. П., Маркович Б. М., Казановська О. З. Двочастинкова кореляційна функція “густина–густина” напівобмеженого електронного газу із врахуванням поправки на локальне поле. — Львів, 2006. — 15 с. — (Препр./ НАН України. Інститут фізики конденсованих систем; ICMP-06-15U).
163. Mahan G. D. Many-particle physics. — New York : Plenum Press, 1990. — 1032 p.
164. Горобченко В. Д., Максимов Е. Г. Диэлектрическая проницаемость электронного газа // *Усп. физ. наук.* — 1980. — Т. 130, № 1. — С. 65–111.
165. Gorobchenko V. D., Maksimov E. G. The dielectric constant of an interacting electron gas // *Sov. Phys. Usp.* — 1980. — Vol. 23, no. 1. — P. 35–58.
166. Учайкин В. В. Метод дробных производных. — Ульяновск : Артишок, 2008. — 512 с.
167. Sahimi M. Non-linear and non-local transport processes in heterogeneous media: from long-range correlated percolation to fracture and materials breakdown // *Physics Reports.* — 1998. — Vol. 306, no. 4–6. — P. 213–395.

168. Korošak D., Cviki B., Kramer J. et al. Fractional calculus applied to the analysis of spectral electrical conductivity of clay–water system // *Journal of Contaminant Hydrology*. — 2007. — Vol. 92, no. 1–2. — P. 1–9.
169. Hobbie R. K., Roth B. J. *Intermediate Physics for Medicine and Biology*. — 4 edition. — New York : Springer-Verlag, 2007. — 616 p.
170. Metzler R., Klafter J. The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach // *Physics Reports*. — 2000. — Vol. 339, no. 1. — P. 1–77.
171. Hilfer R. Fractional dynamics, irreversibility and ergodicity breaking // *Chaos, Solitons & Fractals*. — 1995. — Vol. 5, no. 8. — P. 1475–1484.
172. Hilfer R. *Fractional Time Evolution // Applications of Fractional Calculus in Physics* / Ed. by R. Hilfer. — Singapore, New Jersey, London, Hong Kong : World Scientific, 2000. — P. 87–130.
173. Kosztolowicz T., Dworecki K., Mrówczyński S. Measuring subdiffusion parameters // *Phys. Rev. E*. — 2005. — Vol. 71, no. 4. — P. 041105.
174. Kosztolowicz T. Subdiffusive random walk in a membrane system: the generalized method of images approach // *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*. — 2015. — Vol. 2015, no. 10. — P. P10021.
175. Bisquert J., Garcia-Belmonte G., Fabregat-Santiago F. et al. Doubling Exponent Models for the Analysis of Porous Film Electrodes by Impedance. Relaxation of TiO<sub>2</sub> Nanoporous in Aqueous Solution // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2000. — Vol. 104, no. 10. — P. 2287–2298.
176. Bisquert J., Compte A. Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. — 2001. — Vol. 499, no. 1. — P. 112–120.
177. Kosztolowicz T., Lewandowska K. D. Hyperbolic subdiffusive impedance // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. — 2009. — Vol. 42, no. 5. — P. 055004.
178. Pyanylo Y. D., Prytula M. G., Prytula N. M., Lopuh N. B. Models of mass

- transfer in gas transmission systems // *Mathematical Modeling and Computing*. — 2014. — Vol. 1, no. 1. — P. 84–96.
179. Berkowitz B., Scher H. Theory of anomalous chemical transport in random fracture networks // *Phys. Rev. E*. — 1998. — Vol. 57, no. 5. — P. 5858–5869.
  180. Bouchaud J.-P., Georges A. Anomalous diffusion in disordered media: Statistical mechanisms, models and physical applications // *Physics Reports*. — 1990. — Vol. 195, no. 4. — P. 127–293.
  181. Balescu R. Anomalous transport in turbulent plasmas and continuous time random walks // *Phys. Rev. E*. — 1995. — Vol. 51, no. 5. — P. 4807–4822.
  182. Tribeche M., Shukla P. K. Charging of a dust particle in a plasma with a non extensive electron distribution function // *Physics of Plasmas*. — 2011. — Vol. 18, no. 10. — P. 103702.
  183. Gong J., Du J. Dust charging processes in the nonequilibrium dusty plasma with nonextensive power-law distribution // *Physics of Plasmas*. — 2012. — Vol. 19, no. 2. — P. 023704.
  184. Carreras B. A., Lynch V. E., Zaslavsky G. M. Anomalous diffusion and exit time distribution of particle tracers in plasma turbulence model // *Physics of Plasmas*. — 2001. — Vol. 8, no. 12. — P. 5096–5103.
  185. Tarasov V. E. Electromagnetic field of fractal distribution of charged particles // *Physics of Plasmas*. — 2005. — Vol. 12, no. 8. — P. 082106.
  186. Tarasov V. E. Magnetohydrodynamics of fractal media // *Physics of Plasmas*. — 2006. — Vol. 13, no. 5. — P. 052107.
  187. Монин А. С. Уравнения турбулентной диффузии // *ДАН СССР, сер. геофиз.* — 1955. — Т. 2. — С. 256–259.
  188. Zaslavsky G. M. Chaos, fractional kinetics, and anomalous transport // *Physics Reports*. — 2002. — Vol. 371, no. 6. — P. 461–580.
  189. Zaslavsky G. M. Fractional kinetic equation for Hamiltonian chaos // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. — 1994. — Vol. 76, no. 1. — P. 110–122.
  190. Saichev A. I., Zaslavsky G. M. Fractional kinetic equations: solutions and

- applications // *Chaos*. — 1997. — Vol. 7, no. 4. — P. 753–764.
191. Zaslavsky G. M., Edelman M. A. Fractional kinetics: from pseudochaotic dynamics to Maxwell's demon // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. — 2004. — Vol. 193, no. 1–4. — P. 128–147.
  192. Nigmatullin R. 'Fractional' kinetic equations and 'universal' decoupling of a memory function in mesoscale region // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2006. — Vol. 363, no. 2. — P. 282–298.
  193. Chechkin A. V., Gonchar V. Y., Szydlowski M. Fractional kinetics for relaxation and superdiffusion in a magnetic field // *Physics of Plasmas*. — 2002. — Vol. 9, no. 1. — P. 78–88.
  194. Gafiychuk V. V., Datsko B. Y. Stability analysis and oscillatory structures in time-fractional reaction-diffusion systems // *Phys. Rev. E*. — 2007. — Vol. 75, no. 5. — P. 055201.
  195. Kosztolowicz T., Lewandowska K. D. Time evolution of the reaction front in a subdiffusive system // *Phys. Rev. E*. — 2008. — Vol. 78, no. 6. — P. 066103.
  196. Шкилев В. П. Субдиффузия смешанного происхождения с химическими реакциями // *ЖЭТФ*. — 2013. — Т. 144. — С. 1210–1215.
  197. Laskin N. Fractals and quantum mechanics // *Chaos*. — 2000. — Vol. 10, no. 4. — P. 780–790.
  198. Laskin N. Fractional quantum mechanics // *Phys. Rev. E*. — 2000. — Vol. 62, no. 3. — P. 3135–3145.
  199. Laskin N. Fractional quantum mechanics and Lévy path integrals // *Physics Letters A*. — 2000. — Vol. 268, no. 4–6. — P. 298–305.
  200. Laskin N. Fractional Schrödinger equation // *Phys. Rev. E*. — 2002. — Vol. 66, no. 5. — P. 056108.
  201. Naber M. Time fractional Schrödinger equation // *Journal of Mathematical Physics*. — 2004. — Vol. 45, no. 8. — P. 3339–3352.
  202. Сибатов Р. Т., Учайкин В. В. Дробно-дифференциальный подход к описанию дисперсионного переноса в полупроводниках // *Усп. физ. наук*. —



2009. — Т. 179, № 10. — С. 1079–1104.
203. Sibatov R. T., Uchaikin V. V. Fractional differential approach to dispersive transport in semiconductors // *Phys. Usp.* — 2009. — Vol. 52, no. 10. — P. 1019–1043.
204. Учайкин В. В. Дробно-дифференциальная феноменология аномальной диффузии космических лучей // *Усп. физ. наук.* — 2013. — Т. 183, № 11. — С. 1175–1223.
205. Uchaikin V. V. Fractional phenomenology of cosmic ray anomalous diffusion // *Physics-Uspekhi.* — 2013. — Vol. 56, no. 11. — P. 1074–1119.
206. Oldham K. B., Spanier J. *The Fractional Calculus: Theory and Applications of Differentiation and Integration to Arbitrary Order.* Dover Books on Mathematics. — Dover Publications, 2006.
207. Samko S. G., Kilbas A. A., Marichev O. I. *Fractional Integrals and Derivatives: Theory and Applications.* — 1 edition. — Gordon and Breach Science Publishers, 1993.
208. O'Shaughnessy B., Procaccia I. Analytical Solutions for Diffusion on Fractal Objects // *Phys. Rev. Lett.* — 1985. — Vol. 54, no. 5. — P. 455–458.
209. Mandelbrot B. B. *The fractal geometry of nature.* — W. H. Freeman and Company, 1982.
210. Metzler R., Barkai E., Klafter J. Deriving fractional Fokker-Planck equations from a generalised master equation // *Europhysics Letters.* — 1999. — Vol. 46, no. 4. — P. 431–436.
211. Tsallis C. *Nonextensive Statistical Mechanics and Its Applications* / Ed. by Sumiyoshi Abe, Okamoto Yuko. *Lecture Notes in Physics* 560. — Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 2001. — 272 p.
212. Учайкин В. В. Аномальная диффузия и дробно-устойчивые распределения // *ЖЭТФ.* — 2003. — Т. 124, № 4. — С. 903–920.
213. Uchaikin V. V. Anomalous diffusion and fractional stable distributions // *Journal of Experimental and Theoretical Physics.* — 2003. — Vol. 97, no. 4. —

- P. 810–825.
214. Станиславский А. А. Вероятностная интерпретация интеграла дробного порядка // Теор. мат. физ. — 2004. — Т. 138, № 3. — С. 491–507.
  215. Nigmatullin R. R. To the Theoretical Explanation of the “Universal Response” // *Physica Status Solidi (B)*. — 1984. — Vol. 123, no. 2. — P. 739–745.
  216. Nigmatullin R. R. On the Theory of Relaxation for Systems with “Remnant” Memory // *Physica Status Solidi (B)*. — 1984. — Vol. 124, no. 1. — P. 389–393.
  217. Nigmatullin R. R. The realization of the generalized transfer equation in a medium with fractal geometry // *Physica Status Solidi (B)*. — 1986. — Vol. 133, no. 1. — P. 425–430.
  218. Nigmatullin R. R. Fractional integral and its physical interpretation // *Theoretical and Mathematical Physics*. — 1992. — Vol. 90, no. 3. — P. 242–251.
  219. Nigmatullin R. R., Ryabov Y. E. Cole-Davidson dielectric relaxation as a self-similar relaxation process // *Physics of the Solid State*. — 1997. — Vol. 39, no. 1. — P. 87–90.
  220. Nigmatullin R. R. Dielectric relaxation phenomenon based on the fractional kinetics: theory and its experimental confirmation // *Physica Scripta*. — 2009. — Vol. 2009, no. T136. — P. 014001.
  221. Khamzin A. A., Nigmatullin R. R., Popov I. I. Microscopic model of a non-debye dielectric relaxation: The Cole-Cole law and its generalization // *Theoretical and Mathematical Physics*. — 2012. — Vol. 173, no. 2. — P. 1604–1619.
  222. Tarasov V. E. Fractional generalization of Liouville equations // *Chaos*. — 2004. — Vol. 14, no. 1. — P. 123–127.
  223. Tarasov V. E. Fractional Liouville and BBGKI equations // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2005. — Vol. 7, no. 1. — P. 17–33.
  224. Tarasov V. E. Fractional systems and fractional Bogoliubov hierarchy equations // *Phys. Rev. E*. — 2005. — Vol. 71, no. 1. — P. 011102.
  225. Tarasov V. E. Fractional statistical mechanics // *Chaos*. — 2006. — Vol. 16, no. 3. — P. 033108.

226. Tarasov V. E. Transport equations from Liouville equations for fractional systems // International Journal of Modern Physics B. — 2006. — Vol. 20, no. 3. — P. 341–353.
227. Tarasov V. E. Fractional diffusion equations for open quantum system // Nonlinear Dynamics. — 2013. — Vol. 71, no. 4. — P. 663–670.
228. Tarasov V. E. Fractional Heisenberg equation // Physics Letters A. — 2008. — Vol. 372, no. 17. — P. 2984–2988.
229. Tarasov V. E. Fractional hydrodynamic equations for fractal media // Annals of Physics. — 2005. — Vol. 318, no. 2. — P. 286–307.
230. Tarasov V. E. Liouville and bogoliubov equations with fractional derivatives // Modern Physics Letters B. — 2007. — Vol. 21, no. 05. — P. 237–248.
231. Tarasov V. E. The Fractional Chapman–Kolmogorov Equation // Modern Physics Letters B. — 2007. — Vol. 21, no. 04. — P. 163–174.
232. Тарасов В. Е. Дробное обобщение квантового марковского управляющего уравнения // Теор. мат. физ. — 2009. — Т. 158, № 2. — С. 214–233.
233. Tarasov V. E. Quantum dissipation from power-law memory // Annals of Physics. — 2012. — Vol. 327, no. 6. — P. 1719–1729.
234. Tarasov V. E. Power-law spatial dispersion from fractional Liouville equation // Physics of Plasmas. — 2013. — Vol. 20, no. 10. — P. 102110.
235. Tarasov V. E. Fractional Dynamics: Applications of Fractional Calculus to Dynamics of Particles, Fields and Media. Nonlinear Physical Science. — 1st edition. — Springer Berlin Heidelberg, 2010.
236. Kobelev L. Y. The Multifractal Time and Irreversibility in Dynamic Systems. — 2000. — arXiv:physics/0002002.
237. Kobelev Y. L., Kobelev L. Y., Romanov E. P. Kinetic equations for large systems with fractal structures // Doklady Physics. — 2000. — Vol. 45, no. 5. — P. 194–197.
238. Kobelev Y. L., Kobelev L. Y., Kobelev V. L., Romanov E. P. Description of diffusion in fractal media on the basis of the klimontovich kinetic equation in

- fractal space // *Doklady Physics*. — 2002. — Vol. 47, no. 8. — P. 580–582.
239. Lukashchuk S. Y. Time-fractional extensions of the Liouville and Zwanzig equations // *Central European Journal of Physics*. — 2013. — Vol. 11, no. 6. — P. 740–749.
  240. Popov I. I., Nigmatullin R. R., Koroleva E. Y., Nabereznov A. A. The generalized Jonscher's relationship for conductivity and its confirmation for porous structures // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2012. — Vol. 358, no. 1. — P. 1–7.
  241. Podlubny I., Kenneth V. T. E. *Fractional Differential Equations: An Introduction to Fractional Derivatives, Fractional Differential Equations, to Methods of Their Solution and Some of Their Applications*. Mathematics in Science and Engineering 198. — 1st edition. — Academic Press, 1998.
  242. Yoshida K., Arimitsu T. Inertial-range structure of gross-pitaevskii turbulence within a spectral closure approximation // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. — 2013. — Vol. 46, no. 33. — P. 335501.
  243. Valente P. C., Vassilicos J. C. The non-equilibrium region of grid-generated decaying turbulence // *Journal of Fluid Mechanics*. — 2014. — Vol. 744. — P. 5–37.
  244. Valente P. C., Vassilicos J. C. The energy cascade in grid-generated non-equilibrium decaying turbulence // *Physics of Fluids*. — 2015. — Vol. 27, no. 4. — P. 045103.
  245. Tokuyama M. Statistical-mechanical theory of nonlinear density fluctuations near the glass transition // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2014. — Vol. 395. — P. 31–47.
  246. Mendoza-Méndez P., López-Flores L., Vizcarra-Rendón A. et al. Generalized Langevin equation for tracer diffusion in atomic liquids // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2014. — Vol. 394. — P. 1–16.
  247. Du J. Transition state theory: A generalization to nonequilibrium systems with power-law distributions // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*.

- tions. — 2012. — Vol. 391, no. 4. — P. 1718–1728.
248. Guo R., Du J. Are power-law distributions an equilibrium distribution or a stationary nonequilibrium distribution? // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2014. — Vol. 406. — P. 281–286.
249. Boon J. P., Lutsko J. F., Lutsko C. Microscopic approach to nonlinear reaction-diffusion: The case of morphogen gradient formation // *Phys. Rev. E*. — 2012. — Vol. 85, no. 2. — P. 021126.
250. Mazenko G. F. Fundamental theory of statistical particle dynamics // *Phys. Rev. E*. — 2010. — Vol. 81, no. 6. — P. 061102.
251. Mazenko G. F. Smoluchowski dynamics and the ergodic-nonergodic transition // *Phys. Rev. E*. — 2011. — Vol. 83, no. 4. — P. 041125.
252. Das S. P., Mazenko G. F. Field Theoretic Formulation of Kinetic Theory: Basic Development // *Journal of Statistical Physics*. — 2012. — Vol. 149, no. 4. — P. 643–675.
253. Kostrobij P., Tokarchuk R., Tokarchuk M., Markiv B. Zubarev nonequilibrium statistical operator method in Renyi statistics. Reaction-diffusion processes // *Condensed Matter Physics*. — 2014. — Vol. 17, no. 3. — P. 33005.
254. Hlushak P. A., Tokarchuk M. V. Quantum transport equations for Bose systems taking into account nonlinear hydrodynamics processes // *Condensed Matter Physics*. — 2014. — Vol. 17, no. 2. — P. 23606.
255. Silva C. A. B., Vasconcellos A. R., Galvão Ramos J., Luzzi R. Generalized Kinetic Equation for Far-from-Equilibrium Many-Body Systems // *Journal of Statistical Physics*. — 2011. — Vol. 143, no. 5. — P. 1020–1034.
256. Silva C. A. B., Rodrigues C. G., Ramos J. G. a., Luzzi R. Higher-order generalized hydrodynamics: Foundations within a nonequilibrium statistical ensemble formalism // *Phys. Rev. E*. — 2015. — Vol. 91, no. 6. — P. 063011.
257. Tsytovich V. N., de Angelis U. Kinetic theory of dusty plasmas. V. The hydrodynamic equations // *Physics of Plasmas*. — 2004. — Vol. 11, no. 2. — P. 496–506.

258. Olemskoi A. I. Theory of Structure Transitions in Non-Equilibrium Condensed Matter. — New York : Nova Science, 1999. — 285 p.
259. Frank T. D. Nonlinear Fokker-Planck Equations. Fundamentals and Applications. — Berlin, Heidelberg : Springer, 2005. — 413 p.
260. Boon J., Yip S. Molecular Hydrodynamics. — New York : McGraw-Hill Inc., 1980. — 417 p.
261. Мрыглод И. М., Токарчук М. В. К статистической гидродинамике простых жидкостей // *Вопр. атом. науки и техн.* — 1992. — Т. 3(24). — С. 134–139.
262. Mryglod I. M., Omelyan I. P., Tokarchuk M. V. Generalized collective modes for the Lennard-Jones fluid // *Molecular Physics.* — 1995. — Vol. 84, no. 2. — P. 235–259.
263. Markiv B., Omelyan I., Tokarchuk M. Relaxation to the state of molecular hydrodynamics in the generalized hydrodynamics of liquids // *Phys. Rev. E.* — 2010. — Vol. 82, no. 4. — P. 041202.
264. Zubarev D. N., Morozov V. G., Omelyan I. P., Tokarchuk M. V. Unification of the kinetic and hydrodynamic approaches in the theory of dense gases and liquids // *Theoretical and Mathematical Physics.* — 1993. — Vol. 96, no. 3. — P. 997–1012.
265. Зубарев Д. Н., Морозов В. Г., Омелян И. П., Токарчук М. В. Объединение кинетического и гидродинамического подходов в теории плотных газов и жидкостей // *ТМФ.* — 1993. — Т. 96, № 3. — С. 325—350.
266. Tokarchuk M. V., Omelyan I. P., Kobryn A. E. A consistent description of kinetics and hydrodynamics of systems of interacting particles by means of the nonequilibrium statistical operator method // *Condensed Matter Physics.* — 1998. — Vol. 1, no. 4. — P. 687–751.
267. Kobryn A. E., Omelyan I. P., Tokarchuk M. V. The Modified Group Expansions for Construction of Solutions to the BBGKY Hierarchy // *Journal of Statistical Physics.* — 1998. — Vol. 92, no. 5. — P. 973–994.
268. Markiv B., Omelyan I., Tokarchuk M. Consistent description of kinetics and

- hydrodynamics of weakly nonequilibrium processes in simple liquids // *Journal of Statistical Physics*. — 2014. — Vol. 155, no. 5. — P. 843–866.
269. Markiv B., Tokarchuk M. Consistent description of kinetics and hydrodynamics of dusty plasma // *Physics of Plasmas*. — 2014. — Vol. 21, no. 2. — P. 023707.
270. Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. — М. : Наука, 1971. — 415 с.
271. Cercignani C., Gerasimenko V., Petrina D. Y. *Many-Particle Dynamics and Kinetic Equations*. — Netherlands : Springer, 1997. — 247 p.
272. Зубарев Д. Н., Морозов В. Г., Репке Г. Статистическая механика неравновесных процессов. — М. : Физматлит, 2002. — Т. 2. — 296 с.
273. Bak P. *How Nature Works: The Science of Self-Organized Criticality*. — New York : Springer-Verlag, 1996. — 212 p.
274. Feng Z.-H., Liu L.-Y. Energy fluctuation and correlation in Tsallis statistics // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2010. — Vol. 389, no. 2. — P. 237–241.
275. Du J. Nonextensivity in nonequilibrium plasma systems with Coulombian long-range interactions // *Physics Letters A*. — 2004. — Vol. 329, no. 4. — P. 262–267.
276. Jiulin D. Jeans' criterion in nonextensive statistical mechanics // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2004. — Vol. 335, no. 1. — P. 107–114.
277. Yulmetyev R. M., Gafarov F. M., Yulmetyeva D. G., Emeljanova N. A. Intensity approximation of random fluctuation in complex systems // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2002. — Vol. 303, no. 3. — P. 427–438.
278. Yulmetyev R. M., Emelyanova N. A., Gafarov F. M. Dynamical Shannon entropy and information Tsallis entropy in complex systems // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2004. — Vol. 341. — P. 649–676.

279. Plastino A. R., Casas M., Plastino A. A nonextensive maximum entropy approach to a family of nonlinear reaction–diffusion equations // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2000. — Vol. 280, no. 3. — P. 289–303.
280. Niven R. K.  $q$ -Exponential structure of arbitrary-order reaction kinetics // *Chemical Engineering Science*. — 2006. — Vol. 61, no. 11. — P. 3785–3790.
281. Bağcı G. B. Nonextensive reaction rate // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2007. — Vol. 386, no. 1. — P. 79–84.
282. Parvan A. S., Biró T. S. Extensive Rényi statistics from non-extensive entropy // *Physics Letters A*. — 2005. — Vol. 340, no. 5. — P. 375–387.
283. Parvan A. S., Biró T. S. Rényi statistics in equilibrium statistical mechanics // *Physics Letters A*. — 2010. — Vol. 374, no. 19–20. — P. 1951–1957.
284. Figueiredo A., Amato M. A., da Rocha Filho T. M. On the statistical interpretation of generalized entropies // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2006. — Vol. 367. — P. 191–206.
285. Luzzi R., Vasconcellos A. R., Ramos J. G. Non-equilibrium statistical mechanics of complex systems: An overview // *La Rivista del Nuovo Cimento*. — 2007. — Vol. 30, no. 3. — P. 95.
286. Vidiella-Barranco A., Moya-Cessa H. Nonextensive approach to decoherence in quantum mechanics // *Physics Letters A*. — 2001. — Vol. 279, no. 1. — P. 56–60.
287. Milburn G. J. Intrinsic decoherence in quantum mechanics // *Phys. Rev. A*. — 1991. — Vol. 44, no. 9. — P. 5401–5406.
288. Bonifacio R., Olivares S., Tombesi P., Vitali D. Model-independent approach to nondissipative decoherence // *Phys. Rev. A*. — 2000. — Vol. 61, no. 5. — P. 053802.
289. Kaniadakis G. Non-linear kinetics underlying generalized statistics // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2001. — Vol. 296, no. 3. — P. 405–425.



290. Borland L. Microscopic dynamics of the nonlinear Fokker-Planck equation: A phenomenological model // *Phys. Rev. E.* — 1998. — Vol. 57, no. 6. — P. 6634–6642.
291. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. — М.; Л. : Гостехиздат, 1946. — 123 с.
292. Костробій П. П., Маркович Б. М. Напівобмежене «желе»: термодинамічний потенціал, хімічний потенціал, поверхнева енергія. — Львів, 2014. — 66 с. — (Препр./ НАН України. Інститут фізики конденсованих систем; ICMP-14-02U).
293. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Semi-infinite jellium: Thermodynamic potential, chemical potential, and surface energy // *Phys. Rev. B.* — 2015. — Vol. 92, no. 7. — P. 075441.
294. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Semi-infinite jellium: Step potential model // *Phys. Rev. B.* — 2016. — Vol. 93, no. 15. — P. 155401.
295. Костробій П., Маркович Б., Задворняк І. Двочастинкова кореляційна функція “густина–густина” напівобмеженого металу: вплив зовнішнього електричного поля // *Фізико–математичне моделювання та інформаційні технології.* — 2011. — № 14. — С. 63–72.
296. Маркович Б., Задворняк І. Дослідження впливу зовнішнього електричного поля на електронну структуру напівобмеженого металу // *Фізико–математичне моделювання та інформаційні технології.* — 2013. — № 17. — С. 120–130.
297. Маркович Б. М., Задворняк І. М. Ефективний потенціал міжелектронної взаємодії для напівобмеженого електронного газу з врахуванням поправки на локальне поле // *Укр. фіз. журн.* — 2014. — Т. 59, № 11. — С. 1108–1114.
298. Markovych B., Zadvorniak I. An effective electron-electron interaction in semi-infinite metal in the presence of external static electric field with taking into account the local field approximation // *Mathematical Modeling and Computing.* — 2016. — Vol. 3, no. 1. — P. 90–96.

299. Вакарчук І. О. Вступ до проблеми багатьох тіл. — Львів : Львівський національний університет ім. І. Франка, 1999. — С. 220.
300. Kleinert H. Gauge Fields in Condensed Matter. — World Scientific Pub Co Inc, 1990. — Vol. 1.
301. Kadanoff L. P., Baym G. Quantum statistical mechanics. Frontiers in Physics. — W. A. Benjamin, Inc. New York, 1962. — P. 203.
302. Каданов Л., Бейм Г. Квантовая статистическая механика. — М. : Мир, 1964. — С. 255.
303. Костробій П. П., Маркович Б. М. Ефективний потенціал міжелектронної взаємодії та двочастинкова кореляційна функція напівобмеженого електронного газу. — Львів, 2006. — 18 с. — (Препр./ НАН України. Інститут фізики конденсованих систем; ICMP-06-05U).
304. García-Martín A., Torres J. A., Sáenz J. J. Finite size corrections to the conductance of ballistic wires // Phys. Rev. B. — 1996. — Vol. 54, no. 19. — P. 13448–13451.
305. Kiejna A., Wojciechowski K. F. Metal Surface Electron Physics. — 1st edition. — Pergamon, 1996. — 303 p.
306. Пааш Г., Хитшольд М. Поверхности твердых тел // Достижения электронной теории металлов / Под ред. П. Цише, Г. Леманн. — М. : Мир, 1984. — Т. 2. — С. 279.
307. Paasch G., Hietschold M. Die Oberfläche der festen Körper // Ergebnisse in der Elektronentheorie der Metalle / ed. P. Ziesche, G. Lehmann. — Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1983. — S. 579.
308. Huntington H. B. Calculations of surface energy for a free-electron metal // Phys. Rev. — 1951. — Vol. 81, no. 6. — P. 1035–1039.
309. Stratton R. The surface free energy of a metal-I: Normal state // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. — 1953. — Vol. 44, no. 358. — P. 1236–1246.
310. Moore I. D., March N. H. Density matrices and exchange hole for metal

- surfaces // *Annals of Physics*. — 1976. — Vol. 97, no. 1. — P. 136–159.
311. Sugiyama A. An extended form of Weyl-Laue theorem and its application to surface problems // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 1959. — Vol. 14, no. 7. — P. 977–978.
312. Sugiyama A. Theory of formation energy of the external and the internal surface for free electron metals // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 1960. — Vol. 15, no. 6. — P. 965–982.
313. Tyson W. R., Miller W. A. Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements // *Surface Science*. — 1977. — Vol. 62, no. 1. — P. 267–276.
314. Shyu W.-M., Singwi K. S., Tosi M. P. Many-electron correlation effects on the metallic interionic potential // *Phys. Rev. B*. — 1971. — Vol. 3, no. 2. — P. 237–243.
315. Shyu W.-M., Wehling J. H., Cordes M. R., Gaspari G. D. Pseudopotential form factor and interionic potential in simple metals: Many-electron effects // *Phys. Rev. B*. — 1971. — Vol. 4, no. 6. — P. 1802–1815.
316. Габович А. М., Пашицкий Э. А. Непрямое взаимодействие адсорбированных атомов на поверхности металла через электронный газ подложки // *Физ. тв. тела*. — 1976. — Т. 18, № 2. — С. 377–382.
317. Габович А. М., Ильченко Л. Г., Пашицкий Э. А., Романов Ю. А. Экранировка зарядов и фриделевские осцилляции электронной плотности в металлах с разной формой поверхности ферми // *Журн. эксп. теор. физ.* — 1978. — Т. 75, № 1. — С. 249–264.
318. Gabovich A. M., Il'chenko L. G., Pashitski E. A., Romanov Y. A. Screening of charges and Friedel oscillations of the electron density in metals having differently shaped Fermi surfaces // *Sov. Phys. JETP*. — 1978. — Vol. 48, no. 1. — P. 124–131.
319. Harrison W. A. *Solid State Theory*. — New York – London – Toronto : McGraw-Hill, 1970.

320. Харрисон У. Теория твердого тела. — Москва : Мир, 1972. — 616 с.
321. Курыляк И. И., Костробий П. П., Пизин А. А. Экранированные потенциалы взаимодействия пространственно-ограниченных систем заряженных ферми-частиц. — К., 1987. — 23 с. — (Препр. / АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-87-7Р).
322. Kostrobij P., Markovych B. Effective inter-electron interaction for metallic slab // *Mathematical Modeling and Computing*. — 2016. — Vol. 3, no. 1. — P. 51–58.
323. Kostrobij P., Markovych B. Effect of the film thickness on the effective electron-electron interaction in a metal film // *Mathematical Modeling and Computing*. — 2018. — Vol. 5, no. 1. — P. 21–26.
324. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Effect of Coulomb interaction on chemical potential of metal film // *Philosophical Magazine*. — 2018. — Vol. 98, no. 21. — P. 1991–2002.
325. Kostrobij P. P., Markovych B. M. The chemical potential and the work function of a metal film on a dielectric substrate. — 2018. — arXiv:1804.08884.
326. Kostrobij P. P., Markovych B. M. The chemical potential and the work function of a metal film on a dielectric substrate // *Philosophical Magazine Letters*. — 2019. — Vol. 99, no. 1. — P. 1–9.
327. van Himbergen J. E., Silbey R. Exact solution of metal surface properties in square barrier and linear one-electron potential models // *Phys. Rev. B*. — 1978. — Vol. 18, no. 6. — P. 2674–2682.
328. Bardeen J. Theory of the Work Function. II. The Surface Double Layer // *Phys. Rev.* — 1936. — Vol. 49, no. 9. — P. 653–663.
329. Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. — М. : Наука, 1971. — 1108 с.
330. Thompson C., Blatt J. Shape resonances in superconductors – ii simplified theory // *Physics Letters*. — 1963. — Vol. 5, no. 1. — P. 6–9.
331. Schulte F. A theory of thin metal films: electron density, potentials and work

- function // *Surface Science*. — 1976. — Vol. 55, no. 2. — P. 427–444.
332. Smith B. A size effect in nearly free electron metals // *Physics Letters*. — 1965. — Vol. 18, no. 3. — P. 210–211.
333. Dymnikov V. D. Fermi energy of electrons in a thin metallic plate // *Physics of the Solid State*. — 2011. — Vol. 53, no. 5. — P. 901–907.
334. Дымников В. Д. Энергия ферми электронов в тонкой металлической пластине // *Физ. тв. тела*. — 2011. — Т. 53, № 5. — С. 847–852.
335. Atkinson W. A., Slavin A. J. A free-electron calculation for quantum size effects in the properties of metallic islands on surfaces // *American Journal of Physics*. — 2008. — Vol. 76, no. 12. — P. 1099–1101.
336. Wu B., Zhang Z. Stability of metallic thin films studied with a free electron model // *Phys. Rev. B*. — 2008. — Vol. 77, no. 3. — P. 035410.
337. Schulte F. K. Energies and fermi level of electrons in thin size-quantized metal films // *Physica Status Solidi (B)*. — 1977. — Vol. 79, no. 1. — P. 149–153.
338. Han Y., Liu D.-J. Quantum size effects in metal nanofilms: Comparison of an electron-gas model and density functional theory calculations // *Phys. Rev. B*. — 2009. — Vol. 80, no. 15. — P. 155404.
339. Fischer G., Hoffmann H. Size quantization of electronic states in very thin platinum films // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. — 1980. — Vol. 39, no. 4. — P. 287–297.
340. Fischer G., Hoffmann H., Vancea J. Mean free path and density of conductance electrons in platinum determined by the size effect in extremely thin films // *Phys. Rev. B*. — 1980. — Vol. 22, no. 12. — P. 6065–6073.
341. Костробій П. П., Маркович Б. М. Напівобмежене «желе»: термодинамічний потенціал, хімічний потенціал, поверхнева енергія. — Львів, 2014. — 66 с. — Препр./ НАН України. Інститут фізики конденсованих систем; ICMP-14-02U).
342. Boettger J. C., Birkenheuer U., Rösch N., Trickey S. B. Quantum size effects in hexagonal aluminum films // *International Journal of Quantum Chemistry*. —

1994. — Vol. 52, no. 28. — P. 675–686.
343. Feibelman P. J., Hamann D. R. Quantum-size effects in work functions of free-standing and adsorbed thin metal films // *Phys. Rev. B.* — 1984. — Vol. 29, no. 12. — P. 6463–6467.
  344. Korotun A. V. Size oscillations of the work function of a metal film on a dielectric substrate // *Physics of the Solid State.* — 2015. — Vol. 57, no. 2. — P. 391–394.
  345. Каим С. Д. О многочастичном подходе в теории металлической поверхности // *Укр. фіз. журн.* — 1981. — Т. 26, № 8. — С. 1354–1357.
  346. Lau K., Kohn W. Indirect long-range oscillatory interaction between adsorbed atoms // *Surface Science.* — 1978. — Vol. 75, no. 1. — P. 69 – 85.
  347. Rogowska J., Wojciechowski K. Indirect interactions in clusters and sub-monolayers of noble metal adatoms on a jellium surface // *Surface Science.* — 1989. — Vol. 213, no. 2. — P. 422 – 429.
  348. Stepanyuk V. S., Niebergall L., Longo R. C. et al. Magnetic nanostructures stabilized by surface-state electrons // *Phys. Rev. B.* — 2004. — Vol. 70, no. 7. — P. 075414.
  349. Negulyaev N. N., Stepanyuk V. S., Niebergall L. et al. Self-organization of Ce adatoms on Ag(111): A kinetic Monte Carlo study // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 74, no. 3. — P. 035421.
  350. Костробій П. П., Маркович Б. М., Казановська О. З. Моделювання ефективного потенціалу парної міжйонної взаємодії для напівобмеженого металевого тіла // *Фізико-математичне моделювання та інформаційні технології.* — 2007. — № 5. — С. 75–84.
  351. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Semi-infinite metal: perturbative treatment based on semi-infinite jellium // *Condensed Matter Physics.* — 2008. — Vol. 11, no. 4(56). — P. 641–651.
  352. Костробій П. П., Маркович Б. М., Казановська О. З. Дослідження електронної густини простих металів за наявності поверхні поділу “метал–

вакуум” // Фізико–математичне моделювання та інформаційні технології. — 2010. — № 12. — С. 112–121.

353. Markovych B., Zadvorniak I. An effective interionic interaction in semi-infinite metal in the presence of external electrostatic field with taking into account the local field approximation // *Mathematical Modeling and Computing*. — 2016. — Vol. 3, no. 2. — P. 177–182.
354. Markovych B. Investigation of effective potential of electron-ion interaction in semibounded metal // *Mathematical Modeling and Computing*. — 2018. — Vol. 5, no. 2. — P. 184–192.
355. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Semi-infinite metal: thermodynamic potential and effective interionic pair potentials // *AIP Conference Proceedings*. — 2009. — Vol. 1198. — P. 78–86.
356. Yakibchuk P. M. Calculation of the thermodynamical potential for the electron-ionic model of metal with nonlocal interactions // *Condensed Matter Physics*. — 1997. — Vol. 10. — P. 179–187.
357. Якібчук П. М., Швець В. Т. Модельні методи у фізиці металів. — Львів : Львів. нац. ун-т ім. Івана Франка, 2012. — С. 650.
358. Гурский З. А., Краско Г. Л. Модельный псевдопотенциал и некоторые атомные свойства щелочных и щелочноземельных металлов // *Доклады Академии наук СССР*. — 1971. — Т. 197, № 4. — С. 810–813.
359. Краско Г. Л., Гурский З. А. Об одном модельном псевдопотенциале // *Письма в ЖЭТФ*. — 1969. — Т. 9. — С. 596–601.
360. Fiolhais C., Nogueira F., Henriques C. Evanescent core pseudopotential: Applications to surfaces and clusters // *Progress in Surface Science*. — 1996. — Vol. 53, no. 2. — P. 315–322.
361. Fiolhais C., Perdew J. P., Armster S. Q. et al. Dominant density parameters and local pseudopotentials for simple metals // *Phys. Rev. B*. — 1995. — Vol. 51, no. 20. — P. 14001–14011.
362. Fiolhais C., Perdew J. P., Armster S. Q. et al. Erratum: Dominant density

- parameters and local pseudopotentials for simple metals // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 53, no. 19. — P. 13193–13193.
363. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике // *Избранные труды в трех томах.* — М. : Наукова думка, 1970. — Т. 2.
364. Sahni V., Perdew J. P., Gruenebaum J. Variational calculations of low-index crystal face-dependent surface energies and work functions of simple metals // *Phys. Rev. B.* — 1981. — Vol. 23, no. 12. — P. 6512–6523.
365. Sahni V., Perdew J. P., Gruenebaum J. Erratum: Variational calculations of low-index crystal face-dependent surface energies and work functions of simple metals // *Phys. Rev. B.* — 1981. — Vol. 24, no. 4. — P. 2315–2315.
366. Кобелева Р. М., Гельчинский Б. Р., Ухов В. Ф. К расчету поверхностной энергии металлов в модели дискретного положительного заряда // *ФММ.* — 1978. — Т. 1. — С. 25–32.
367. Fiolhais C., Henriques C., Sarria I., Pitarke J. Metallic slabs: perturbative treatments based on jellium // *Progress in Surface Science.* — 2001. — Vol. 67, no. 1–8. — P. 285–298.
368. Боголюбов Н. Н. Избранные труды по статистической физике. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1979. — С. 343.
369. Боголюбов Н. Н., Боголюбов Н. Н., (мл.). Введение в квантовую статистическую механику. — М. : Наука, 1984. — С. 384.
370. Боголюбов Н. Н., (мл.), Ермилов А. Н., Курбатов А. М. Введение в аналитический аппарат статистической механики. — К. : Наукова думка, 1988. — С. 176.
371. Nogueira F., Fiolhais C., He J. et al. Transferability of a local pseudopotential based on solid-state electron density // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 1996. — Vol. 8, no. 3. — P. 287–302.
372. Inglesfield J. E., Benesh G. A. Surface electronic structure: Embedded self-consistent calculations // *Phys. Rev. B.* — 1988. — Vol. 37, no. 12. — P. 6682–6700.



373. Маркович Б. М., Костробій П. П., Василенко А. І., Токарчук М. В. Електронні властивості металевих підкладів з врахуванням структури ґратки // Моделі квантово-статистичного опису каталітичних процесів на металевих підкладах : Монографія / Під ред. П. П. Костробія. — Львів : Растр-7, 2012. — С. 42–110.
374. Kostrobii P. P., Markovych B. M., Vasylenko A. I., Tokarchuk M. V. Statistical description of electrodiffusion processes in the electron subsystem of a semibounded metal within the generalized “jellium” model // Ukr. J. Phys. — 2011. — Vol. 56, no. 2. — P. 179–191.
375. Костробій П. П., Маркович Б. М., Василенко А. І., Токарчук М. В. До статистичного опису електродифузійних процесів електронної підсистеми напівобмеженого металу в узагальненій моделі “желе” // Укр. фіз. журн. — 2011. — Т. 56, № 2. — С. 183–195.
376. Kostrobij P. P., Markovych B. M., Vasylenko A. I., Tokarchuk M. V. Viscoelastic description of electron subsystem of a semi-bounded metal within generalized “jellium” model // Condens. Matter Phys. — 2011. — Vol. 14, no. 4. — P. 43001–1–43001–16.
377. Костробій П. П., Маркович Б. М., Токарчук Р. М., Токарчук М. В. Нерівноважний квантово-статистичний опис реакційно-дифузійних процесів в статистиці Рені та Гіббса // Моделі квантово-статистичного опису каталітичних процесів на металевих підкладах : Монографія / Під ред. П. П. Костробія. — Львів : Растр-7, 2012. — С. 186–225.
378. Kostrobij P., Ryzha I., Markovych B. Mathematical model of carbon monoxide oxidation: influence of the catalyst surface structure // Mathematical Modeling and Computing. — 2018. — Vol. 5, no. 2. — P. 184–192.
379. Holst B., Piskur J., Kostrobiy P. P. et al. Field ionization of helium in a supersonic beam: Kinetic energy of neutral atoms and probability of their field ionization // Ultramicroscopy. — 2009. — Vol. 109, no. 5. — P. 413 – 417.

380. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. — М. : Наука, 1986. — 303 с.
381. Матрос Ю. С. Каталитические процессы в нестационарных условиях. — Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1987. — 226 с.
382. Kiselev V., Krylov O. Adsorption and catalysis on transition metals and their oxides. — Berlin, New York : Springer-Verlag, 1989. — 445 p.
383. Рудавський Ю. К., Костробій П. П., Токарчук М. В., Бацевич О. Ф. Неоднорідні рівняння дифузії магнітоактивних атомів у неоднорідному магнітному полі магнітоактивної поверхні металу. — Львів, 2005. — 14 с. — (Препр./ НАН України. Інститут фізики конденсованих систем; ICMP-05-02U).
384. Weber W., Riesen S., Back C. H. et al. Spin motion of electrons during reflection from a ferromagnetic surface // *Phys. Rev. B.* — 2002. — Vol. 66, no. 10. — P. 100405.
385. Dantziger M., Glinsmann B., Scheffler S. et al. In-plane dipole coupling anisotropy of a square ferromagnetic Heisenberg monolayer // *Phys. Rev. B.* — 2002. — Vol. 66, no. 9. — P. 094416.
386. Muniz R. B., Mills D. L. Local spin dynamics of magnetic moments on metal surfaces // *Phys. Rev. B.* — 2003. — Vol. 68, no. 22. — P. 224414.
387. Ullrich C. A., Vignale G. Time-dependent current-density-functional theory for the linear response of weakly disordered systems // *Phys. Rev. B.* — 2002. — Vol. 65, no. 24. — P. 245102.
388. Ullrich C. A., Vignale G. Erratum: Time-dependent current-density-functional theory for the linear response of weakly disordered systems *Phys. Rev. B* 65, 245102 (2002) // *Phys. Rev. B.* — 2004. — Vol. 70, no. 23. — P. 239903.
389. Kiejna A. Stabilized jellium—simple model for simple-metal surfaces // *Progress in Surface Science.* — 1999. — Vol. 61, no. 5. — P. 85–125.
390. Ignatyuk V. V., Tokarchuk M. V., Kostrobij P. P. Quantum kinetic equations approach to the description of chemical reactions between adparticles at a metallic surface // *Condensed Matter Physics.* — 2006. — Vol. 9, no. 1. —

P. 55–63.

391. Galenko P. K., Kharchenko D., Lysenko I. Stochastic generalization for a hyperbolic model of spinodal decomposition // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2010. — Vol. 389, no. 17. — P. 3443–3455.
392. Kharchenko V. O., Kharchenko D. O., Kokhan S. V. et al. Properties of nano-islands formation in nonequilibrium reaction-diffusion systems with memory effects. — 2012. — arXiv:1206.0174.
393. Horsthemke W. Spatial instabilities in reaction random walks with direction-independent kinetics // *Phys. Rev. E*. — 1999. — Vol. 60, no. 3. — P. 2651–2663.
394. Ghosh P., Sen S., Ray D. S. Reaction-Cattaneo systems with fluctuating relaxation time // *Phys. Rev. E*. — 2010. — Vol. 81, no. 2. — P. 026205.
395. Cattaneo C. R. Sur une forme de l'équation de la chaleur éliminant le paradoxe d'une propagation instantanée // *C. R. Acad. Sci. Paris*. — 1958. — Vol. 247. — P. 431–433.
396. Joseph D. D., Preziosi L. Heat waves // *Rev. Mod. Phys.* — 1989. — Vol. 61, no. 1. — P. 41–73.
397. Langmuir I. The mechanism of the catalytic action of platinum in the reactions  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  and  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$  // *Trans. Faraday Soc.* — 1922. — Vol. 17. — P. 621–654.
398. Wilf M., Dawson P. T. The adsorption and desorption of oxygen on the Pt(110) surface; A thermal desorption and LEED/AES study // *Surf. Sci.* — 1977. — Vol. 65, no. 2. — P. 399–418.
399. Gasser R. P. H., Smith E. B. A surface mobility parameter for chemisorption // *Chem. Phys. Lett.* — 1967. — Vol. 1. — P. 457–458.
400. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. — М. : Химия, 1976. — 484 с.
401. Ziff R. M., Gulari E., Barshad Y. Kinetic phase transitions in an irreversible surface-reaction model // *Phys. Rev. Lett.* — 1986. — Vol. 56, no. 24. —

- P. 2553–2556.
402. Bertram M., Mikhailov A. S. Pattern formation on the edge of chaos: Mathematical modeling of CO oxidation on a Pt(110) surface under global delayed feedback // *Phys. Rev. E.* — 2003. — Vol. 67, no. 3. — P. 036207.
  403. O'Donnell K. M., Fahy A., Barr M. et al. Field ionization detection of helium using a planar array of carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 85, no. 11. — P. 113404.
  404. MacLaren D. A., Holst B., Riley D. J., Allison W. Focusing Elements and Design Considerations for a Scanning Helium Microscope (SHeM) // *Surface Review and Letters.* — 2003. — Vol. 10, no. 02n03. — P. 249–255.
  405. Braun J., Day P. K., Toennies J. P. et al. Micrometer-sized nozzles and skimmers for the production of supersonic He atom beams // *Review of Scientific Instruments.* — 1997. — Vol. 68, no. 8. — P. 3001–3009.
  406. DePonte D. P., Kevan S. D., Patton F. S. Brightness of micronozzle helium source // *Review of Scientific Instruments.* — 2006. — Vol. 77, no. 5. — P. 055107.
  407. Holst B., Allison W. An atom-focusing mirror // *Nature.* — 1997. — Vol. 390. — P. 244.
  408. Daniel B., Fabian C., Pablo N. et al. A Quantum-Stabilized Mirror for Atoms // *Advanced Materials.* — 2008. — Vol. 20, no. 18. — P. 3492–3497.
  409. Koch M., Rehbein S., Schmahl G. et al. Imaging with neutral atoms—a new matter-wave microscope // *Journal of Microscopy.* — 2007. — Vol. 229, no. 1. — P. 1–5.
  410. Smith P. T. The Ionization of Helium, Neon, and Argon by Electron Impact // *Phys. Rev.* — 1930. — Vol. 36, no. 8. — P. 1293–1302.
  411. Tsong T. T. *Atom-Probe Field Ion Microscopy.* — Cambridge : Cambridge University Press, 1990.
  412. Doak R. B. The assessment of field ionization detectors for molecular beam use // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 2004. — Vol. 16, no. 29. —

P. S2863–S2878.

413. Haydock R., Kingham D. R. Field ionization theory: A new, analytic, formalism // *Surface Science*. — 1981. — Vol. 103, no. 1. — P. 239–247.
414. Lam S. C., Needs R. J. Calculations of ionization rate-constants for the field-ion microscope // *Surface Science*. — 1992. — Vol. 277, no. 3. — P. 359–369.
415. Piskur J., Borg L., Stupnik A. et al. Field ionization of free helium atoms: Correlation between the kinetic energy of ionized atoms and probability of their field ionization // *Applied Surface Science*. — 2008. — Vol. 254, no. 14. — P. 4365–4369.
416. Григорчак І. І., Костробій П. П., Стасюк І. В. та ін. Фізичні процеси та їх мікроскопічні моделі в періодичних неорганічно/органічних клатратах. — Львів : Растр-7, 2015. — С. 285.
417. Костробій П. П., Токарчук М. В., Григорчак І. І. та ін. Субдифузійний імпеданс у мультишарових наноструктурах: експеримент, моделювання, теорія // Фізичні процеси та їх мікроскопічні моделі в періодичних неорганічно/органічних клатратах : Монографія / Григорчак І. І. та ін. — Львів : Растр-7, 2015. — С. 276–285.
418. Костробій П. П., Маркович Б. М., Візнович О. В., Токарчук М. В. Узагальнене рівняння дифузії в статистиці рені // *Фіз.-матем. модел. інформ. техн.* — 2015. — Т. 21, № 2. — С. 117–124.
419. Костробій П., Маркович Б., Візнович О., М. Т. Узагальнене рівняння дифузії у дробових похідних у статистиці рені // *Фіз.-матем. модел. інформ. техн.* — 2016. — Т. 23. — С. 108–118.
420. Костробій П. П., Маркович Б. М., Візнович О. В., Токарчук М. В. Узагальнене рівняння дифузії в статистиці Рені // Науково-технічна конференція «Мікро– та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент» (INTERPOR'15). Збірник матеріалів. — Львів, 22–24 вересня 2015. — С. 57–59.
421. Kostrobij P., Markovych B., Viznovych O., Tokarchuk M. Generalized elec-

- trodiffusion equation with fractality of space-time // *Mathematical Modeling and Computing*. — 2016. — Vol. 3, no. 2. — P. 163–172.
422. Kostrobij P., Markovych B., Viznovych O., Tokarchuk M. Generalized diffusion equation with fractional derivatives within Renyi statistics // *Journal of Mathematical Physics*. — 2016. — Vol. 57, no. 9. — P. 093301.
423. Kostrobij, P. and Grygorchak, I. and Ivashchyshyn, F. and Markovych, B. and Viznovych, O. and Tokarchuk, M. Generalized electrodiffusion equation with fractality of space-time: Experiment and theory // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2018. — Vol. 122, no. 16. — P. 4099–4110.
424. Kostrobij P., Markovych B., Viznovych O., Tokarchuk M. Generalized transport equation with fractality of space-time. zubarev's nso method // *Proceedings of the International Conference Advanced Computer Information Technologies (ACIT 2018)*. — 2018. — P. 75–78.
425. Kostrobij P., Markovych B., Viznovych O., Tokarchuk M. Generalized transport equation with nonlocality of space-time. zubarev's nso method // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2019. — Vol. 514. — P. 63–70.
426. Kostrobij P. P., Grygorchak I. I., Ivaschyshyn F. O. et al. Mathematical modeling of subdiffusion impedance in multilayer nanostructures // *Mathematical Modeling and Computing*. — 2015. — Vol. 2, no. 2. — P. 154–159.
427. Cottrill-Shepherd K., Naber M. Fractional differential forms // *Journal of Mathematical Physics*. — 2001. — Vol. 42, no. 5. — P. 2203–2212.
428. Mainardi F. *Fractional Calculus* // *Fractals and Fractional Calculus in Continuum Mechanics* / Ed. by A. Carpinteri, F. Mainardi. — Vienna : Springer, 1997. — P. 291–348.
429. Caputo M., Mainardi F. A new dissipation model based on memory mechanism // *Pure and Applied Geophysics*. — 1971. — Vol. 91, no. 1. — P. 134–147.
430. Compte A., Metzler R. The generalized Cattaneo equation for the description of anomalous transport processes // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. — 1997. — Vol. 30, no. 21. — P. 7277–7289.

431. Qi H., Jiang X. Solutions of the space-time fractional Cattaneo diffusion equation // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2011. — Vol. 390, no. 11. — P. 1876–1883.
432. Sun H. G., Chen W., Li C., Chen Y. Fractional differential models for anomalous diffusion // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. — 2010. — Vol. 389, no. 14. — P. 2719–2724.
433. Стойнов З. Б., Графов Б. М., и д. Электрохимический импеданс. — М. : Наука, 1991. — 336 с.
434. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications / Ed. by E. Barsoukov, J. R. Macdonald. — 2 edition. — Canada : Wiley interscience, 2005.
435. Григорчак І. І., Понеділок Г. В. Імпедансна спектроскопія. — Львів : Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2011. — 352 с.
436. Bertoluzzi L., Boix P. P., Mora-Sero I., Bisquert J. Theory of impedance spectroscopy of ambipolar solar cells with trap-mediated recombination // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2014. — Vol. 118, no. 30. — P. 16574–16580.
437. Bisquert J., Bertoluzzi L., Mora-Sero I., Garcia-Belmonte G. Theory of Impedance and Capacitance Spectroscopy of Solar Cells with Dielectric Relaxation, Drift-Diffusion Transport, and Recombination // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2014. — Vol. 118, no. 33. — P. 18983–18991.
438. Bertoluzzi L., Lopez-Varo P., Jimenez Tejada J. A., Bisquert J. Charge transfer processes at the semiconductor/electrolyte interface for solar fuel production: insight from impedance spectroscopy // *J. Mater. Chem. A*. — 2016. — Vol. 4, no. 8. — P. 2873–2879.
439. Umeda M., Dokko K., Fujita Y. et al. Electrochemical impedance study of Li-ion insertion into mesocarbon microbead single particle electrode: Part I. Graphitized carbon // *Electrochimica Acta*. — 2001. — Vol. 47, no. 6. —

- P. 885–890.
440. Hjelm A.-K., Lindbergh G. Experimental and theoretical analysis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathodes for use in rechargeable lithium batteries by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) // *Electrochimica Acta*. — 2002. — Vol. 47, no. 11. — P. 1747–1759.
  441. Metzler R., Klafter J. The restaurant at the end of the random walk: recent developments in the description of anomalous transport by fractional dynamics // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. — 2004. — Vol. 37, no. 31. — P. R161–R208.
  442. Bisquert J. Fractional Diffusion in the Multiple-Trapping Regime and Revision of the Equivalence with the Continuous-Time Random Walk // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — Vol. 91, no. 1. — P. 010602.
  443. Bisquert J. Interpretation of a fractional diffusion equation with nonconserved probability density in terms of experimental systems with trapping or recombination // *Phys. Rev. E*. — 2005. — Vol. 72, no. 1. — P. 011109.
  444. Kosztolowicz T., Dworecki K., Mrówczyński S. How to Measure Subdiffusion Parameters // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Vol. 94, no. 17. — P. 170602.
  445. Kant R., Kumar R., Yadav V. K. Theory of Anomalous Diffusion Impedance of Realistic Fractal Electrode // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2008. — Vol. 112, no. 11. — P. 4019–4023.
  446. Рехвиашвили С. Ш., Мамчугев М. О., Мамчугев М. О. Модель диффузионно-дрейфового транспорта носителей заряда в слоях с фрактальной структурой // *Физ. твер. тела*. — 2016. — Т. 58, № 4. — С. 763–766.
  447. Grygorchak I. I., Ivashchyshyn F. O., Tokarchuk M. V. et al. Modification of properties of  $\text{GaSe}\langle\beta\text{-cyclodextrin}\langle\text{FeSO}_4\rangle\rangle$  Clathrat by synthesis in superposed electric and light-wave fields // *Journal of Applied Physics*. — 2017. — Vol. 121, no. 18. — P. 185501.
  448. Newns D. M. Dielectric response of a semi-infinite degenerate electron gas // *Phys. Rev. B*. — 1970. — Vol. 1, no. 8. — P. 3304–3322.



449. Pines D., Nozières P. The theory of quantum liquids. — New York – Amsterdam : W. A. Benjamin, Inc., 1966. — P. 364.
450. Пайнс Н., Нозьер Ф. Теория квантовых жидкостей. — М. : Мир, 1967. — С. 382.

# Д1

## МОДЕЛІ ПОВЕРХНЕВОГО ПОТЕНЦІАЛУ

### Прямокутний потенціальний бар'єр

Прямокутний потенціальний бар'єр

$$V_{\text{surf}}(z) = \begin{cases} W, & z > d, \\ 0, & z < d, \end{cases} \quad (\text{Д1.1})$$

який знаходиться у точці  $z = d$  та має висоту  $W = \frac{\hbar^2 s^2}{2m} = \widetilde{W} \mu$ , тобто  $\widetilde{W} = W/\mu$ ,  $\widetilde{s} = s/\mathcal{K}_F = \sqrt{W/\mu}$ , допускає аналітичний розв'язок одновимірного стаціонарного рівняння Шредінгера

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V_{\text{surf}}(z) \right] \varphi_\alpha(z) = \varepsilon_\alpha \varphi_\alpha(z)$$

з крайовими умовами

$$\varphi_\alpha(-L/2) = 0, \quad \varphi_\alpha(+L/2) = 0, \quad L \rightarrow \infty$$

та умовами неперервності та гладкості

$$\begin{cases} \varphi_\alpha(z < d)|_{z=d} = \varphi_\alpha(z > d)|_{z=d}, \\ \varphi'_\alpha(z < d)|_{z=d} = \varphi'_\alpha(z > d)|_{z=d}. \end{cases}$$

Якщо  $\varepsilon_\alpha \leq W$ , то

$$\varepsilon_\alpha = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m}, \quad \varphi_\alpha(z) = C(\alpha) \begin{cases} \sin(\alpha(d - z) + \gamma(\alpha)), & z \leq d, \\ \frac{\alpha}{s} e^{-\kappa(\alpha)(z-d)}, & z > d, \end{cases} \quad (\text{Д1.2})$$

де

$$\gamma(\alpha) = \arcsin \frac{\alpha}{s}, \quad (\text{Д1.3})$$

$$\kappa(\alpha) = \left( \frac{d\gamma(\alpha)}{d\alpha} \right)^{-1} = \sqrt{s^2 - \alpha^2}, \quad \alpha \leq s,$$

причому квантові числа  $\alpha$  задовольняють алгебраїчне трансцендентне рівняння

$$\alpha \left( \frac{L}{2} + d \right) + \gamma(\alpha) = \pi n, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{Д1.4})$$

З умови нормування хвильових функцій

$$\int_{-L/2}^{+L/2} |\varphi_\alpha(z)|^2 dz = 1, \quad L \rightarrow \infty \quad (\text{Д1.5})$$

випливає, що

$$\begin{aligned} C(\alpha) &= \frac{2}{\sqrt{L + 2 \left( d + \frac{1}{\kappa(\alpha)} \right)}} = \\ &= \frac{2}{\sqrt{L + 2 \left( d + \frac{d\gamma(\alpha)}{d\alpha} \right)}}. \end{aligned}$$

Якщо  $\varepsilon_\alpha > W$ , то

$$\varepsilon_\alpha = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m}, \quad \varphi_\alpha(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \begin{cases} \cos(\alpha(z - d)), & z \leq d, \\ \cos(\sqrt{\alpha^2 - s^2}(z - d)), & z > d, \end{cases} \quad (\text{Д1.6})$$

Якщо висоту потенціального бар'єра спрямувати до безмежності, то

$$V_{\text{surf}}(z) = \begin{cases} \infty, & z > d, \\ 0, & z < d, \end{cases} \quad (\text{Д1.7})$$

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \gamma(\alpha) = \lim_{s \rightarrow \infty} \arcsin \frac{\alpha}{s} = 0,$$

$$\lim_{s \rightarrow \infty} C(\alpha) = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{2}{\sqrt{L + 2 \left( d + \frac{d\gamma(\alpha)}{d\alpha} \right)}} = \frac{2}{\sqrt{L + 2d}}$$

і в результаті отримуємо, що

$$\varepsilon_\alpha = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m}, \quad \varphi_\alpha(z) = \frac{2}{\sqrt{L + 2d}} \begin{cases} \sin(\alpha(d - z)), & z \leq d, \\ 0, & z > d \end{cases} \quad (\text{Д1.8})$$

та алгебраїчне рівняння (Д1.4) легко розв'язується, квантові числа  $\alpha$  мають такий вигляд:

$$\alpha = \frac{\pi n}{\left( \frac{L}{2} + d \right)}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Модельний потенціал (Д1.1) містить параметр  $d$ , який необхідно визначити з умови електронейтральності (1.2). Для цього необхідно розрахувати унарну функцію розподілу електронів.

### Лінійний потенціал

Лінійний потенціал

$$V_{\text{surf}}(z) = \frac{\hbar^2}{2m} k z \theta(z), \quad z \in [-L/2, +\infty). \quad (\text{Д1.9})$$

Власні значення та відповідні хвильові функції є такими:

$$\varepsilon_\alpha = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m}, \quad \varphi_\alpha(z) = \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{L}} \sin(\alpha z - \gamma_\alpha), & z \leq 0, \\ -\frac{2}{\sqrt{L}} \frac{\sin \gamma_\alpha}{\text{Ai}\left(-\frac{\alpha^2}{k^{2/3}}\right)} \text{Ai}\left(k^{1/3} z - \frac{\alpha^2}{k^{2/3}}\right), & z > 0, \end{cases}$$

де  $\alpha$  — квантове число, яке визначається з алгебраїчного рівняння:  $\alpha L/2 + \gamma(\alpha) = \pi n$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ ,  $\text{Ai}(x)$  — функція Ейрі [329],

$$\gamma_\alpha = -\arctg \left[ \frac{\alpha}{k^{1/3}} \frac{\text{Ai}\left(-\frac{\alpha^2}{k^{2/3}}\right)}{\text{Ai}'\left(-\frac{\alpha^2}{k^{2/3}}\right)} \right].$$

Областю зміни нормальної координати  $z \in [-L/2, +\infty)$ .

### Прямокутний потенціальний бар'єр за присутності зовнішнього постійного електричного поля

Прямокутний потенціальний бар'єр (Д1.1) за присутності зовнішнього постійного електричного поля має такий вигляд:

$$V_{\text{surf}}(z) = \begin{cases} W + e\mathcal{E}_{\text{ext}}z, & z > 0, \\ 0, & z < 0, \end{cases} \quad (\text{Д1.10})$$

де  $\mathcal{E}_{\text{ext}}$  — напруженість зовнішнього постійного електричного поля, яке прикладене перпендикулярно до поверхні,  $z \in [-L/2, +\infty)$ .

Хвильові функції та відповідні власні значення є такими:

$$\varepsilon_\alpha = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m}, \quad \varphi_\alpha(z) = \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{L}} \sin(\alpha z - \gamma(\alpha)), & z \leq 0, \\ \frac{2}{\sqrt{L}} \frac{\sin \gamma(\alpha)}{\text{Ai}\left(\frac{s^2 - \alpha^2}{k^{2/3}}\right)} \text{Ai}\left(k^{1/3} z + \frac{s^2 - \alpha^2}{k^{2/3}}\right), & z > 0, \end{cases}$$

де  $k = 2me\mathcal{E}_{\text{ext}}/\hbar^2$ ,  $\alpha$  — квантове число, яке визначається з алгебраїчного рів-

няння:  $\alpha L/2 + \gamma(\alpha) = \pi n$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ ,

$$\gamma(\alpha) = -\operatorname{arctg} \left[ \frac{\alpha}{k^{1/3}} \frac{\operatorname{Ai} \left( \frac{s^2 - \alpha^2}{k^{2/3}} \right)}{\operatorname{Ai}' \left( \frac{s^2 - \alpha^2}{k^{2/3}} \right)} \right].$$

## Д2

### УНАРНА ФУНКЦІЯ РОЗПОДІЛУ ЕЛЕКТРОНІВ ТА ПАРАМЕТР ЗСУВУ МОДЕЛЬНОГО ПОВЕРХНЕВОГО ПОТЕНЦІАЛУ

Розрахуємо унарну функцію розподілу електронів в моделі напівобмеженого «желе» [140, 142] для прямокутного потенціального бар'єру (Д1.1) у границі низьких температур

$$\begin{aligned} F_1^0(z) &= \frac{V}{\langle N \rangle_0} \frac{1}{S} \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha} |\varphi_\alpha(z)|^2 n_\alpha(\mathbf{k}_{||}) = \\ &= \frac{V}{\langle N \rangle_0} \frac{1}{S} \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha} |\varphi_\alpha(z)|^2 \theta(\mathcal{K}_F^2 - k_{||}^2 - \alpha^2). \end{aligned} \quad (\text{Д2.1})$$

Здійснивши перехід від підсумовування до інтегрування згідно з правилами (2.2) та (2.4)

$$\sum_{\mathbf{k}_{||}} f(k_{||}) = \frac{2S}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{k}_{||} f(k_{||}) = \frac{S}{\pi} \int_0^\infty dk_{||} k_{||} f(k_{||}), \quad (\text{Д2.2})$$

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} f(\alpha) &= \int_0^\infty d\alpha \left\{ \frac{L}{2\pi} \left[ 1 + \frac{2}{L} \left( d + \frac{d\gamma(\alpha)}{d\alpha} \right) \right] - \frac{1}{2} \delta(\alpha) \right\} f(\alpha) = \\ &= \int_0^\infty d\alpha \left( \frac{2}{\pi |C(\alpha)|^2} - \frac{1}{2} \delta(\alpha) \right) f(\alpha) \end{aligned} \quad (\text{Д2.3})$$

та проінтегрувавши за змінною  $k_{||}$ , отримуємо

$$F_1^0(z) = \frac{3}{\mathcal{K}_F^3} \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha (\mathcal{K}_F^2 - \alpha^2) \begin{cases} \sin^2(\alpha(d-z) + \gamma(\alpha)), & z \leq d, \\ \frac{\alpha^2}{s^2} e^{-2\kappa(\alpha)(z-d)}, & z > d. \end{cases} \quad (\text{Д2.4})$$

Інтегрування за змінною  $\alpha$  необхідно виконувати чисельно.

Якщо у формулі (Д2.4) висоту бар'єру спрямувати до безмежності, то інтегрування за змінною  $\alpha$  виконується аналітично і цей вираз набуває такого вигляду:

$$F_1^0(z) = \left[ 1 + \frac{3 \cos(2\mathcal{K}_F(d-z))}{(2\mathcal{K}_F(d-z))^2} - \frac{3 \sin(2\mathcal{K}_F(d-z))}{(2\mathcal{K}_F(d-z))^3} \right] \theta(d-z), \quad (\text{Д2.5})$$

який є унарною функцією розподілу електронів у разі безмежного потенціального бар'єру. Якщо у виразі (Д2.5) покласти  $d = 0$  та  $\mathcal{K}_F = \mathcal{K}_F^0$ , де  $\mathcal{K}_F^0$  — величина хвильового вектора Фермі невзаємодіючої системи,

$$\mathcal{K}_F^0 = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s}, \quad (\text{Д2.6})$$

то він перетворюється на відомий вираз для унарної функції розподілу невзаємодіючих електронів (див. праці [140, 142, 328, 448]).

Параметр  $d$  визначаємо з умови електронейтральності (1.2), яка для унарної функції розподілу записується так:

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-L/2}^{+L/2} (F_1^0(z) - \theta(-z)) dz = 0.$$

Підставивши (Д2.1) у цю умову, отримуємо

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \left[ \frac{V}{\langle N \rangle_0 S} \sum_{\mathbf{k}_{||}, \alpha} |\varphi_\alpha(z)|^2 \theta(\mathcal{K}_F^2 - k_{||}^2 - \alpha^2) - \frac{L}{2} \right] = 0.$$

Використовуючи умову нормування (Д1.5), правила переходу від сум до інтегралів (Д2.2), (Д2.3) та  $\langle N \rangle_0 / V = \mathcal{K}_F^3 / (3\pi^2)$  отримуємо рівняння для параметра  $d$

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \left[ \frac{L}{2} + d + \frac{3}{2\mathcal{K}_F^3} \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha (\mathcal{K}_F^2 - \alpha^2) \frac{d\gamma(\alpha)}{d\alpha} - \frac{3\pi}{8\mathcal{K}_F} - \frac{L}{2} \right] = 0.$$

З цього рівняння знаходимо, що

$$d = \frac{3\pi}{8\mathcal{K}_F} - \frac{3}{2\mathcal{K}_F^3} \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha (\mathcal{K}_F^2 - \alpha^2) \frac{d\gamma(\alpha)}{d\alpha}.$$

Проінтегрувавши цей вираз частинами, отримуємо

$$d = \frac{3\pi}{8\mathcal{K}_F} - \frac{3}{\mathcal{K}_F^3} \int_0^{\mathcal{K}_F} d\alpha \alpha \gamma(\alpha). \quad (\text{Д2.7})$$

Врахувавши, що  $\gamma(\alpha) = \arcsin \frac{\alpha}{s}$ , вираз для параметра  $d$  набуває вигляду

$$\begin{aligned} d &= \frac{3\pi}{8\mathcal{K}_F} - \frac{3}{4\mathcal{K}_F} \left( \sqrt{\tilde{s}^2 - 1} + (2 - \tilde{s}^2) \arcsin \frac{1}{\tilde{s}} \right) = \\ &= \frac{3\pi}{8\mathcal{K}_F} - \frac{3}{4\mathcal{K}_F} \left( (\widetilde{W} - 1)^{1/2} + (2 - \widetilde{W}) \arcsin \frac{1}{\sqrt{\widetilde{W}}} \right). \end{aligned} \quad (\text{Д2.8})$$

Зауважимо, що якщо у виразі (Д2.8) замість величини хвильового вектора

Фермі взаємодіючої системи  $\mathcal{K}_F$  покласти  $\mathcal{K}_F^0$ , то цей вираз співпадає з відомим виразом для невзаємодіючої системи [305, 308, 309].

Зауважимо також, що зростання висоти потенціального бар'єру приводить до зростання віддалі  $d$ , причому

$$\lim_{W \rightarrow \infty} d = d_\infty = \frac{3\pi}{8\mathcal{K}_F}, \quad (\text{Д2.9})$$

ця величина є віддалю від площини поділу ( $z = 0$ ) до безмежного потенціального бар'єру (див., наприклад, [292, 293]).

Якщо ж висота потенціального бар'єру  $W$  дорівнює хімічному потенціалу  $\mu$ , то віддаль  $d$  перетворюється на нуль, тобто положення площини поділу та потенціального бар'єру співпадають.



### ДЗ

## РОЗРАХУНОК СУМ ВІД ФУНКЦІЙ РОЗПОДІЛУ ФЕРМІ–ДІРАКА

У цьому додатку розраховано суми за двовимірним хвильовим вектором  $\mathbf{k}_{||}$  від функції розподілу Фермі–Дірака та їх добутків у границі низьких температур, де ця функція є сходинкоподібною, тобто

$$n_{\alpha}(\mathbf{k}_{||}) = \frac{1}{e^{\beta(E_{\alpha}(\mathbf{k}_{||}) - \mu)} + 1} \xrightarrow{\beta\mu \rightarrow \infty} \theta(\mu - E_{\alpha}(\mathbf{k}_{||})).$$

$$\text{ДЗ.1. } \sum_{\mathbf{k}_{||}} n_{\alpha}(\mathbf{k}_{||}), \sum_{\mathbf{k}_{||}} \partial n_{\alpha}(\mathbf{k}_{||}) / \partial \mu$$

Розрахуємо суму за двовимірним хвильовим вектором  $\mathbf{k}_{||}$  від функції розподілу Фермі–Дірака у границі низьких температур. Здійснивши перехід від підсумовування до інтегрування згідно з (2.2), отримуємо

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}_{||}} n_{\alpha}(\mathbf{k}_{||}) &= \frac{2S}{(2\pi)^2} \int d\mathbf{k}_{||} \theta\left(\frac{2m\mu}{\hbar^2} - \alpha^2 - \mathbf{k}_{||}^2\right) = \\ &= \frac{2S}{(2\pi)^2} 2\pi \int_0^{\infty} dk_{||} k_{||} \theta(\mathcal{K}_F^2 - \alpha^2 - \mathbf{k}_{||}^2) = \\ &= \frac{S}{2\pi} (\mathcal{K}_F^2 - \alpha^2) \theta(\mathcal{K}_F^2 - \alpha^2), \end{aligned}$$

де для обчислення інтегралу було здійснено перехід до полярної системи координат.

Продиференціювавши отриманий вираз за хімічним потенціалом, отримуємо

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}_{||}} \frac{\partial n_{\alpha}(\mathbf{k}_{||})}{\partial \mu} &= \frac{S}{2\pi} \frac{\partial}{\partial \mu} \left( \frac{2m\mu}{\hbar^2} - \alpha^2 \right) \theta\left(\frac{2m\mu}{\hbar^2} - \alpha^2\right) = \\ &= \frac{S}{2\pi} \left[ \frac{2m}{\hbar^2} \theta\left(\frac{2m\mu}{\hbar^2} - \alpha^2\right) + \left(\frac{2m\mu}{\hbar^2} - \alpha^2\right) \delta\left(\frac{2m\mu}{\hbar^2} - \alpha^2\right) \right] = \\ &= \frac{S}{2\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \theta(\mathcal{K}_F^2 - \alpha^2). \end{aligned}$$

$$\text{ДЗ.2.} \sum_{\mathbf{k}_{\parallel}} n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{\parallel}) n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{q})$$

Розрахуємо суму за двовимірним хвильовим вектором  $\mathbf{k}_{\parallel}$  від добутку двох функцій розподілу Фермі–Дірака у границі низьких температур. Здійснивши перехід від підсумовування до інтегрування згідно з (2.2), отримуємо

$$\begin{aligned} J(\mathbf{q}, \alpha_1, \alpha_2) &= \sum_{\mathbf{k}_{\parallel}} n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{\parallel}) n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{q}) = \\ &= \frac{2S}{(2\pi)^2} \int d\mathbf{k}_{\parallel} \theta(\mathcal{K}_F^2 - \alpha_1^2 - k_{\parallel}^2) \theta(\mathcal{K}_F^2 - \alpha_2^2 - (\mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{q})^2) = \\ &= \frac{2S}{(2\pi)^2} \int d\mathbf{k}_{\parallel} \theta(c_1^2 - k_{\parallel}^2) \theta(c_2^2 - (\mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{q})^2), \end{aligned} \quad (\text{ДЗ.1})$$

де

$$c_1^2 = \mathcal{K}_F^2 - \alpha_1^2, \quad \alpha_1 \leq \mathcal{K}_F,$$

$$c_2^2 = \mathcal{K}_F^2 - \alpha_2^2, \quad \alpha_2 \leq \mathcal{K}_F.$$

Якщо ж  $\alpha_1 > \mathcal{K}_F$  або  $\alpha_2 > \mathcal{K}_F$ , то  $J(\mathbf{q}, \alpha_1, \alpha_2) = 0$ .

У площині  $k_x O k_y$  функція  $\theta(c_1^2 - k_{\parallel}^2)$  задає рівняння круга з центром у початку координат та радіусом  $c_1$ , аналогічно функція  $\theta(c_2^2 - (\mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{q})^2)$  — рівняння круга з центром, який зміщений на вектор  $\mathbf{q}$ , та радіусом  $c_2$ . Виберемо систему координат так, щоб вісь  $k_x$  була спрямована вздовж вектора  $\mathbf{q}$ , тоді функція  $J$  залежатиме лише від модуля вектора  $\mathbf{q}$ , тобто  $J(\mathbf{q}, \alpha_1, \alpha_2) = J(q, \alpha_1, \alpha_2)$ .

Перший можливий випадок — ці два круги не мають спільних точок, тоді підінтегральна функція у виразі (ДЗ.1) перетворюється на нуль (див. рис. ДЗ.1), тобто

$$J(q, \alpha_1, \alpha_2) = 0, \quad q \geq c_1 + c_2.$$

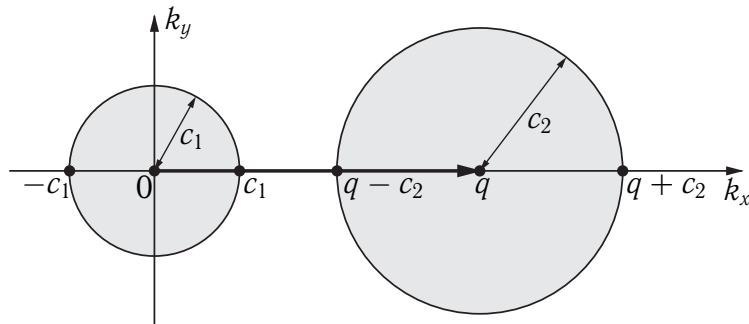


Рис. ДЗ.1.

Другий можливий випадок — один круг повністю міститься в іншому (див. рис. ДЗ .2), тоді інтеграл дорівнюватиме площі меншого круга

$$J(q, \alpha_1, \alpha_2) = \frac{2S}{(2\pi)^2} \begin{cases} \pi c_1^2, & q < c_2 - c_1 \quad (c_2 > c_1), \\ \pi c_2^2, & q < c_1 - c_2 \quad (c_1 > c_2). \end{cases}$$

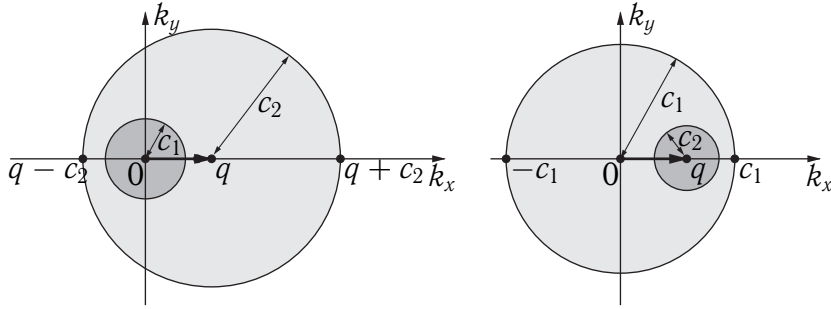


Рис. ДЗ .2.

Третій можливий випадок — два круги перекриваються, це відбудеться за умови  $q < c_1 + c_2$  (див. рис. ДЗ .3).

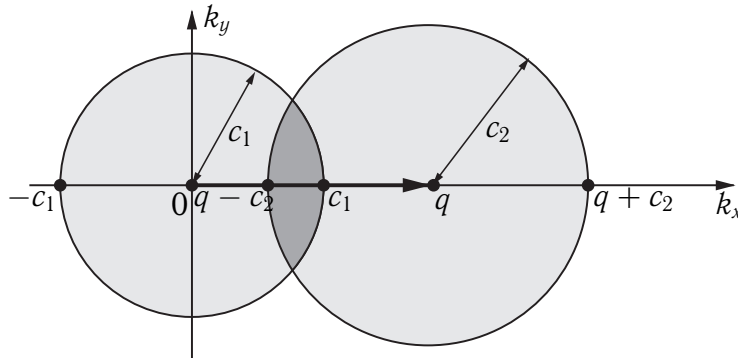


Рис. ДЗ .3.

З рівнянь кіл

$$\begin{cases} k_x^2 + k_y^2 = c_1^2, \\ (k_x - q)^2 + k_y^2 = c_2^2 \end{cases}$$

знаходимо абсцису точок перетину кіл

$$k_x = \frac{q^2 - c_2^2 + c_1^2}{2q},$$

тоді

$$J(q, \alpha_1, \alpha_2) = \frac{2S}{(2\pi)^2} \left[ 2 \int_{q-c_2}^{(q^2-c_2^2+c_1^2)/(2q)} dk_x \int_0^{\sqrt{c_2^2-(k_x-q)^2}} dk_y + 2 \int_{(q^2-c_2^2+c_1^2)/(2q)}^{c_1} dk_x \int_0^{\sqrt{c_1^2-k_x^2}} dk_y \right].$$

Ці інтеграли легко обчислюються, у результаті отримуємо

$$J(q, \alpha_1, \alpha_2) = \frac{2S}{(2\pi)^2} [f(c_1, c_2, q) + f(c_2, c_1, q)],$$

де

$$f(c_1, c_2, q) = c_1^2 \left( \frac{\pi}{2} - \arcsin \frac{c_1^2 - c_2^2 + q^2}{2qc_1} \right) - \frac{c_1^2 - c_2^2 + q^2}{2q} \sqrt{c_1^2 - \frac{(c_1^2 - c_2^2 + q^2)^2}{4q^2}}, \quad q < c_1 + c_2.$$

Отже, функцію  $J(q, \alpha_1, \alpha_2)$  може подати так (для  $\alpha_1 \leq \mathcal{K}_F$  та  $\alpha_2 \leq \mathcal{K}_F$ ):

$$J(q, \alpha_1, \alpha_2) = \sum_{\mathbf{k}_{||}} n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||}) n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}) = \frac{2S}{(2\pi)^2} \tilde{J}(q, \alpha_1, \alpha_2), \quad (\text{Д3.2})$$

де

$$\tilde{J}(q, \alpha_1, \alpha_2) = \begin{cases} \begin{cases} \pi c_1^2, & c_2 > c_1, \\ \pi c_2^2, & c_1 > c_2, \end{cases} & 0 \leq q < |c_1 - c_2|, \\ f(c_1, c_2, q) + f(c_2, c_1, q), & |c_1 - c_2| \leq q < c_1 + c_2, \\ 0, & q \geq c_1 + c_2, \end{cases} \quad (\text{Д3.3})$$

$$c_1 = \sqrt{\mathcal{K}_F^2 - \alpha_1^2}, \quad c_2 = \sqrt{\mathcal{K}_F^2 - \alpha_2^2}.$$

Зауважимо, що отримана функція (Д3.3) є неперервною за усіма аргументами.

Розрахуємо суму за хвильовим вектором  $\mathbf{k}$  від добутку двох функцій розподілу Фермі–Дірака для однорідної системи у границі низьких температур. Такі розрахунки проводилися раніше (див., наприклад, [449, 450]) для знаходження статичного форм-фактора невзаємодіючого електронного газу, але для повноти викладу приведемо їх і тут. У такому разі вектори  $\mathbf{q}$  та  $\mathbf{k}$  є тривимірними. Здійснивши перехід від підсумовування до інтегрування згідно з правилом (2.3), отримуємо

$$J_{\text{unif}}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) n(\mathbf{k} - \mathbf{q}) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \theta(\mathcal{K}_F^2 - k^2) \theta(\mathcal{K}_F^2 - (\mathbf{k} - \mathbf{q})^2), \quad (\text{Д3.4})$$

Функція  $\theta(\mathcal{K}_F^2 - k^2)$  задає рівняння кулі з центром у початку координат та радіусом  $\mathcal{K}_F$ , аналогічно функція  $\theta(\mathcal{K}_F^2 - (\mathbf{k} - \mathbf{q})^2)$  — рівняння кулі з центром,

яка зміщена на вектор  $\mathbf{q}$ , та радіусом  $\mathcal{K}_F$ . Виберемо систему координат так, щоб вісь  $k_z$  була спрямована вздовж вектора  $\mathbf{q}$ , тоді функція  $J_{\text{unif}}$  залежатиме від модуля вектора  $\mathbf{q}$ , тобто  $J_{\text{unif}}(\mathbf{q}) = J_{\text{unif}}(q)$ .

Перший можливий випадок — ці дві кулі не мають спільних точок, тоді підінтегральна функція у виразі (Д3.4) перетворюється на нуль, тобто

$$J_{\text{unif}}(q) = 0, \quad q \geq 2\mathcal{K}_F.$$

У випадку  $q < 2\mathcal{K}_F$  дві кулі перетинаються (див. рис. Д3.4), тоді функція  $J_{\text{unif}}(q)$  дорівнює об'єму фігури, яка виникла у результаті перетину куль. Цей об'єм зручно обчислити у циліндричній системі координат. У результаті

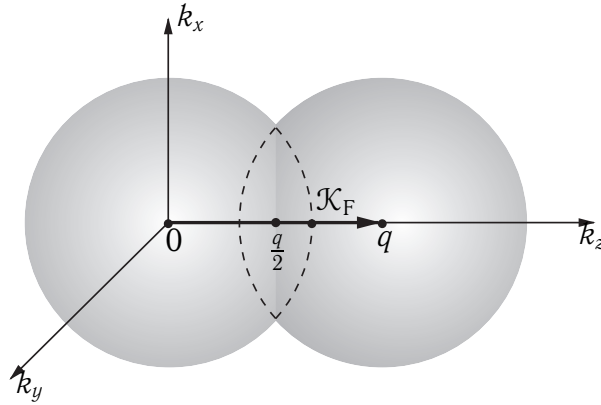


Рис. Д3.4.

отримуємо, що

$$\begin{aligned} J_{\text{unif}}(q) &= 2 \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{q/2}^{\mathcal{K}_F} dk_z \int_0^{\sqrt{\mathcal{K}_F^2 - k_z^2}} dk k = \\ &= \frac{V}{(2\pi)^2} \frac{4}{3} \mathcal{K}_F^3 \left( 1 - \frac{3}{4} \frac{q}{\mathcal{K}_F} + \frac{1}{16} \frac{q^3}{\mathcal{K}_F^3} \right), \quad q < 2\mathcal{K}_F \end{aligned}$$

або

$$J_{\text{unif}}(q) = \frac{V}{(2\pi)^2} \frac{4}{3} \mathcal{K}_F^3 \tilde{J}_{\text{unif}}(q),$$

де

$$\tilde{J}_{\text{unif}}(q) = \begin{cases} 1 - \frac{3}{4} \frac{q}{\mathcal{K}_F} + \frac{1}{16} \frac{q^3}{\mathcal{K}_F^3}, & q < 2\mathcal{K}_F, \\ 0, & q \geq 2\mathcal{K}_F. \end{cases} \quad (\text{Д3.5})$$

Зауважимо, що отримана функція (Д3.5) є неперервною.

$$\text{ДЗ.3.} \sum_{k_{||}} \partial n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||}) / \partial \mu (n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}) + n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} + \mathbf{q}))$$

Розрахуємо функцію у границі низьких температур

$$I(\mathbf{q}, \alpha_1, \alpha_2) = \sum_{k_{||}} \frac{\partial n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||})}{\partial \mu} (n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}) + n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} + \mathbf{q})).$$

Оскільки функція розподілу Фермі–Дірака є парною відносно хвильового вектора, то, зробивши у другому доданку заміну  $\mathbf{k}_{||}$  на  $-\mathbf{k}_{||}$ , функцію  $I(\mathbf{q}, \alpha_1, \alpha_2)$  можна подати так:

$$I(\mathbf{q}, \alpha_1, \alpha_2) = 2 \sum_{k_{||}} \frac{\partial n_{\alpha_1}(\mathbf{k}_{||})}{\partial \mu} n_{\alpha_2}(\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q}).$$

Здійснивши перехід від підсумовування до інтегрування згідно з (2.2), у границі низьких температур отримуємо

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}, \alpha_1, \alpha_2) &= \frac{4S}{(2\pi)^2} \int d\mathbf{k}_{||} \frac{\partial \theta\left(\frac{2m\mu}{\hbar^2} - \alpha_1^2 - k_{||}^2\right)}{\partial \mu} \theta(\mathcal{K}_F^2 - \alpha_2^2 - (\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q})^2) = \\ &= \frac{4S}{(2\pi)^2} \frac{2m}{\hbar^2} \int d\mathbf{k}_{||} \delta(\mathcal{K}_F^2 - \alpha_1^2 - k_{||}^2) \theta(\mathcal{K}_F^2 - \alpha_2^2 - (\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q})^2) = \\ &= \frac{4S}{(2\pi)^2} \frac{2m}{\hbar^2} \int d\mathbf{k}_{||} \delta(c_1^2 - k_{||}^2) \theta(c_2^2 - (\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q})^2), \end{aligned}$$

де

$$c_1^2 = \mathcal{K}_F^2 - \alpha_1^2, \quad \alpha_1 \leq \mathcal{K}_F,$$

$$c_2^2 = \mathcal{K}_F^2 - \alpha_2^2, \quad \alpha_2 \leq \mathcal{K}_F.$$

Якщо ж  $\alpha_1 > \mathcal{K}_F$  та  $\alpha_2 > \mathcal{K}_F$ , то  $I(\mathbf{q}, \alpha_1, \alpha_2) = 0$ .

Функцію  $I(\mathbf{q}, \alpha_1, \alpha_2)$  можна подати так:

$$I(\mathbf{q}, \alpha_1, \alpha_2) = \frac{4S}{(2\pi)^2} \frac{2m}{\hbar^2} \bar{I}(\mathbf{q}, \alpha_1, \alpha_2),$$

де

$$\bar{I}(\mathbf{q}, \alpha_1, \alpha_2) = \int d\mathbf{k}_{||} \delta(c_1^2 - p^2) \theta(c_2^2 - (\mathbf{k}_{||} - \mathbf{q})^2),$$

Розрахуємо функцію  $\bar{I}(\mathbf{q}, \alpha_1, \alpha_2)$  у полярній системі координат та врахуємо, що дельта-функцію Дірака можна подати так

$$\delta(c_1^2 - k_{||}^2) = \frac{\delta(c_1 - k_{||})}{2c_1} + \frac{\delta(c_1 + k_{||})}{2c_1}, \quad (\text{ДЗ.6})$$

тоді

$$\begin{aligned}
 \bar{I}(\mathbf{q}, \alpha_1, \alpha_2) &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty dk_{\parallel} k_{\parallel} \left( \frac{\delta(c_1 - p)}{2c_1} + \frac{\delta(c_1 + k_{\parallel})}{2c_1} \right) \times \\
 &\quad \times \theta(c_2^2 - k_{\parallel}^2 - q^2 + 2k_{\parallel}q \cos \phi) = \\
 &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty dk_{\parallel} k_{\parallel} \frac{\delta(c_1 - k_{\parallel})}{2c_1} \theta(c_2^2 - k_{\parallel}^2 - q^2 + 2k_{\parallel}q \cos \phi) = \\
 &= \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} d\phi \theta(c_2^2 - c_1^2 - q^2 + 2c_1q \cos \phi) = \\
 &= \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} d\phi \theta\left(\cos \phi - \frac{q^2 + c_1^2 - c_2^2}{2c_1q}\right).
 \end{aligned}$$

Ця функція залежить лише від модуля вектора  $\mathbf{q}$ , тобто  $\bar{I}(\mathbf{q}, \alpha_1, \alpha_2) = \bar{I}(q, \alpha_1, \alpha_2)$ .

Якщо

$$\frac{q^2 + c_1^2 - c_2^2}{2c_1q} > 1,$$

що еквівалентне до  $q > c_1 + c_2$  та  $q < c_1 - c_2$ , то підінтегральна функція перетворюється на нуль і  $\bar{I}(q, \alpha_1, \alpha_2) = 0$ .

Якщо

$$-1 \leq \frac{q^2 + c_1^2 - c_2^2}{2c_1q} \leq 1,$$

що еквівалентне до  $c_1 - c_2 \leq q \leq c_1 + c_2$  та  $q \geq c_2 - c_1$ , то підінтегральна функція на відрізках  $[0, \phi_0]$  та  $[2\pi - \phi_0, 2\pi]$ , де  $\phi_0 = \arccos \frac{q^2 + c_1^2 - c_2^2}{2c_1q}$ , перетворюється на одиницю і

$$\bar{I}(q, \alpha_1, \alpha_2) = \frac{1}{2} \int_0^{\phi_0} d\phi + \frac{1}{2} \int_{2\pi - \phi_0}^{2\pi} d\phi = \phi_0 = \arccos \frac{q^2 + c_1^2 - c_2^2}{2c_1q}.$$

Якщо

$$\frac{q^2 + c_1^2 - c_2^2}{2c_1q} < -1,$$

що еквівалентне до  $0 \leq q < c_2 - c_1$ , то підінтегральна функція перетворюється

на одиницю і

$$\bar{I}(q, \alpha_1, \alpha_2) = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} d\phi = \pi.$$

Отже, функцію  $\bar{I}(q, \alpha_1, \alpha_2)$  може подати так (для  $\alpha_1 \leq \mathcal{K}_F$  та  $\alpha_2 \leq \mathcal{K}_F$ ):

$$\bar{I}(q, \alpha_1, \alpha_2) = \begin{cases} \begin{cases} 0, & 0 \leq q \leq c_1 - c_2, \\ \arccos \frac{q^2 + c_1^2 - c_2^2}{2c_1q}, & c_1 - c_2 < q \leq c_1 + c_2, \end{cases}, & c_1 > c_2, \\ \begin{cases} 0, & c_1 + c_2 < q < \infty, \\ \pi, & 0 \leq q \leq c_2 - c_1, \\ \arccos \frac{q^2 + c_1^2 - c_2^2}{2c_1q}, & c_2 - c_1 < q \leq c_1 + c_2, \end{cases}, & c_2 \geq c_1, \\ \begin{cases} 0, & c_1 + c_2 < q < \infty, \end{cases} \end{cases} \quad (\text{Д3.7})$$

де

$$c_1 = \sqrt{\mathcal{K}_F^2 - \alpha_1^2}, \quad c_2 = \sqrt{\mathcal{K}_F^2 - \alpha_2^2}.$$

Зауважимо, що отримана функція (Д3.7) є неперервною за усіма аргументами.

Розрахуємо таку ж функцію, але в однорідному випадку. Здійснивши перехід від підсумовування до інтегрування згідно з правилом (2.3), у границі низьких температур отримуємо, що

$$\begin{aligned} I_{\text{unif}}(\mathbf{q}) &= 2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial n(\mathbf{k})}{\partial \mu} n(\mathbf{k} - \mathbf{q}) = \\ &= \frac{4V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \frac{\partial \theta\left(\frac{2m\mu}{\hbar^2} - k^2\right)}{\partial \mu} \theta(\mathcal{K}_F^2 - (\mathbf{k} - \mathbf{q})^2) = \\ &= \frac{4V}{(2\pi)^3} \frac{2m}{\hbar^2} \int d\mathbf{k} \delta(\mathcal{K}_F^2 - k^2) \theta(\mathcal{K}_F^2 - (\mathbf{k} - \mathbf{q})^2). \end{aligned}$$

Цей вираз можна подати так:

$$I_{\text{unif}}(\mathbf{q}) = \frac{4V}{(2\pi)^3} \frac{2m}{\hbar^2} \bar{I}_{\text{unif}}(\mathbf{q}),$$

де

$$\bar{I}_{\text{unif}}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{k} \delta(\mathcal{K}_F^2 - k^2) \theta(\mathcal{K}_F^2 - (\mathbf{k} - \mathbf{q})^2),$$

Розрахуємо функцію  $I_{\text{unif}}^-(\mathbf{q})$  у сферичній системі координат та врахуємо влас-



тивість (ДЗ.6) дельта-функції Дірака, тоді

$$\begin{aligned}
 \bar{I}_{\text{unif}}(\mathbf{q}) &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^\infty dk k^2 \left( \frac{\delta(\mathcal{K}_F - k)}{2\mathcal{K}_F} + \frac{\delta(\mathcal{K}_F + k)}{2\mathcal{K}_F} \right) \times \\
 &\quad \times \theta(\mathcal{K}_F^2 - k^2 - q^2 + 2kq \cos \vartheta) = \\
 &= 2\pi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^\infty dk k^2 \frac{\delta(\mathcal{K}_F - k)}{2\mathcal{K}_F} \theta(\mathcal{K}_F^2 - k^2 - q^2 + 2kq \cos \vartheta) = \\
 &= \pi \mathcal{K}_F \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \theta\left(\cos \vartheta - \frac{q}{2\mathcal{K}_F}\right) = \\
 &= \pi \mathcal{K}_F \int_{-1}^1 dx \theta\left(x - \frac{q}{2\mathcal{K}_F}\right) = \pi \mathcal{K}_F \tilde{I}_{\text{unif}}(q),
 \end{aligned}$$

де

$$\tilde{I}_{\text{unif}}(q) = \begin{cases} 2, & \frac{q}{2\mathcal{K}_F} \leq -1, \\ 1 - \frac{q}{2\mathcal{K}_F}, & -1 < \frac{q}{2\mathcal{K}_F} \leq 1, \\ 0, & \frac{q}{2\mathcal{K}_F} > 1. \end{cases} \quad (\text{ДЗ.8})$$

Ця функція є неперервною та залежить лише від модуля вектора  $\mathbf{q}$ , тобто

$$\tilde{I}_{\text{unif}}(\mathbf{q}) = \tilde{I}_{\text{unif}}(q).$$

**СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Ваврух М. В., Костробій П. П., Маркович Б. М. Базисний підхід в теорії багатоелектронних систем : монографія. — Львів: Растр-7, 2017. — 510 с.
2. Маркович Б. М., Костробій П. П., Василенко А. І., Токарчук М. В. Електронні властивості металевих підкладів з врахуванням структури ґратки // Моделі квантово-статистичного опису каталітичних процесів на металевих підкладах : монографія / За заг. ред. П. П. Костробія. — Львів : Растр-7, 2012. — С. 42–110.
3. Костробій П. П., Маркович Б. М., Токарчук Р. М., Токарчук М. В. Нерівноважний квантово-статистичний опис реакційно-дифузійних процесів в статистиці Рені та Гіббса // Моделі квантово-статистичного опису каталітичних процесів на металевих підкладах : монографія / За заг. ред. П. П. Костробія. — Львів : Растр-7, 2012. — С. 186–225.
4. Костробій П. П., Токарчук М. В., Григорчак І. І., Іващишин Ф. О., Маркович Б. М., Візнович О. Субдифузійний імпеданс у мультишарових наноструктурах: експеримент, моделювання, теорія // Фізичні процеси та їх мікроскопічні моделі в періодичних неорганічно/органічних клатратах : монографія / Григорчак І. І. та ін. — Львів : Растр-7, 2015. — С. 276–285.
5. Костробій П. П., Маркович Б. М., Казановська О. З. Моделювання ефективного потенціалу парної міжіонної взаємодії для напівобмеженого металевого тіла // Фіз.-мат. модел. та інформ. технол. — 2007. — В. 5. — С. 75–84.
6. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Semi-infinite metal: perturbative treatment based on semi-infinite jellium // Condens. Matter Phys. — 2008. — Vol. 11, no. 4(56). — P. 641–651.
7. Костробій П. П., Маркович Б. М., Казановська О. З. Дослідження електронної густини простих металів за наявності поверхні поділу «метал–вакуум»

- // Фіз.-мат. модел. та інформ. технол. — 2010. — В. 12. — С. 122–131.
8. Костробій П. П., Маркович Б. М., Василенко А. І., Токарчук М. В. До статистичного опису електродифузійних процесів електронної підсистеми напівобмеженого металу в узагальненій моделі «желе» // Укр. фіз. журн. — 2011. — Т. 56, №2. — С. 183–195. [Kostrobij P. P., Markovych B. M., Vasylenko A. I., Tokarchuk M. V. Statistical description of electrodiffusion processes in the electron subsystem of a semibounded metal within the generalized “jellium” model // Ukr. J. Phys. — 2011. — V. 56, no. 2. — P. 179–191.]
  9. Kostrobij P. P., Markovych B. M., Vasylenko A. I., Tokarchuk M. V. Viscoelastic description of electron subsystem of a semi-bounded metal within generalized “jellium” model // Condens. Matter Phys. — 2011. — Vol. 14, no.4. — P. 43001-1–43001-16.
  10. Костробій П., Маркович Б., Задворняк І. Двочастинкова кореляційна функція «густина–густина» напівобмеженого металу: вплив зовнішнього електричного поля // Фіз.-мат. модел. та інформ. технол. — 2011. — В. 14. — С. 63–72.
  11. Маркович Б., Задворняк І. Дослідження впливу зовнішнього електричного поля на електронну структуру напівобмеженого металу // Фіз.-мат. модел. та інформ. технол. — 2013. — В. 17. — С. 120–130.
  12. Маркович Б. М., Задворняк І. М. Ефективний потенціал міжелектронної взаємодії для напівобмеженого електронного газу з врахуванням поправки на локальне поле // Укр. фіз. журн. — 2014. — Т. 59, №11. — С. 1108–1114. [Markovych B. M., Zadvorniyak I. M. Effective potential of electron-electron interaction in the semiinfinite electron gas with regard for the local-field correction // Ukr. J. Phys. — 2014. — V. 59, no. 11. — P. 1107–1113.]
  13. Костробій П., Маркович Б., Візнович О., Токарчук М. Узагальнене рівняння дифузії в статистиці Рені // Фіз.-мат. модел. та інформ. технол. — 2015. — В. 21. — С. 117–124.
  14. Костробій П., Маркович Б., Візнович О., Токарчук М. Узагальнене рівнян-

- ня дифузії у дробових похідних у статистиці Рені // Фіз.-мат. модел. та інформ. технол. — 2016. — В. 23. — С. 108–118.
15. Kostrobij P., Markovych B. Effective inter-electron interaction for metallic slab // Math. Model. Comput. — 2016. — V. 3, no. 1. — P. 51–58.
  16. Markovych B., Zadvorniak I. An effective interionic interaction in semi-infinite metal in the presence of external electrostatic field with taking into account the local field approximation // Math. Model. Comput. — 2016. — V. 3, no. 2. — P. 177–182.
  17. Kostrobij P., Markovych B. Effect of the film thickness on the effective electron-electron interaction in a metal film // Math. Model. Comput. — 2018. — V. 5, no. 1. — P. 21–26.
  18. Markovych B. Investigation of effective potential of electron-ion interaction in semibounded metal // Math. Model. Comput. — 2018. — V. 5, no. 2. — P. 184–192.
  19. Holst B., Piskur J., Kostrobij P. P., Markovych B. M., Suchorski Yu. Field ionization of helium in a supersonic beam: Kinetic energy of neutral atoms and probability of their field ionization // Ultramicroscopy. — 2009. — Vol. 109, no. 5. — P. 413–417.
  20. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Semi-infinite jellium: Thermodynamic potential, chemical potential, and surface energy // Phys. Rev. B. — 2015. — V. 92, no. 7. — P. 075441-1–075441-17.
  21. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Semi-infinite jellium: Step potential model // Phys. Rev. B. — 2016. — V. 93, no. 15. — P. 155401-1–155401-9.
  22. Kostrobij P. P., Markovych B. M., Viznovych O., Tokarchuk M. V. Generalized diffusion equation with fractional derivatives within Renyi statistics // J. Math. Phys. — 2016. — V. 57. — P. 093301-1–093301-8.
  23. Kostrobij P., Grygorchak I., Ivashchyshyn F., Markovych B., Viznovych O., Tokarchuk M. Generalized Electrodiffusion Equation with Fractality of

- Space–Time: Experiment and Theory // J. Phys. Chem. A. — 2018. — V. 122, no. 16. — P. 4099–4110.
24. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Effect of Coulomb interaction on chemical potential of metal film // Philos. Magaz. — 2018. — V. 98, no. 21. — P. 1991–2002.
25. Kostrobij P. P., Markovych B. M., Viznovych O. V., Tokarchuk M. V. Generalized transport equation with nonlocality of space–time. Zubarev’s NSO method // Physica A. — 2019. — V. 514. — P. 63–70.
26. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Semi-infinite metal: thermodynamic potential and effective interionic pair potentials // AIP Conference Proceedings. — 2009. — Vol. 1198. — P. 78–86.
27. Kostrobij P. P., Markovych B. M. The chemical potential and the work function of a metal film on a dielectric substrate // Philosophical Magazine Letters. — 2019. — Vol. 99, no. 1. — P. 12–20. [Preprint arXiv: 1804.08884. — 2018. — 11 p.]
28. Kostrobij P. P., Grygorchak I. I., Ivaschyshyn F. O., Markovych B. M., Viznovych O., Tokarchuk M. V. Mathematical modeling of subdiffusion impedance in multilayer nanostructures // Math. Model. Comput. — 2015. — V. 2, no. 2. — P. 154–159.
29. Markovych B., Zadvorniak I. An effective electron-electron interaction in semi-infinite metal in the presence of external static electric field with taking into account the local field approximation // Math. Model. Comput. — 2016. — V. 3, no. 1. — P. 90–96.
30. Kostrobij P., Markovych B., Viznovych O., Tokarchuk M. Generalized electrodiffusion equation with fractality of space-time // Math. Model. Comput. — 2016. — V. 3, no. 2. — P. 163–172.
31. Kostrobij P., Ryzha I., Markovych B. Mathematical model of carbon monoxide oxidation: influence of the catalyst surface structure // Math. Model. Comput. — 2018. — V. 5, no. 2. — P. 158–168.
32. Generalized Transport Equation with Fractality of Space–Time. Zubarev’s NSO

- Method / P. Kostrobij, B. Markovych, O. Viznovych, M. Tokarchuk // CEUR Workshop Proceedings. – 2018. – V. 2300. – P. 75–78.
33. Костробій П. П., Маркович Б. М., Казановська О. З. Дослідження ефективної парної міжіонної взаємодії в напівобмеженому металі // Third international workshop “Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials – growth and optical properties” – RNAOPM’2006, September 06–10, 2006, Lutsk – Shatsk Lakes, Ukraine, Proceedings. – 2006. – С. 104–107.
  34. Kostrobij P., Markovych B. Dielectric function for a semi-infinite metal // Statistical Physics 2009: Modern Trends and Applications (Lviv, 23–25 June 2009). Book of Abstracts. – 2009. – P. 177.
  35. Костробій П. П., Маркович Б. М., Казановська О. З. Математичне моделювання електронної густини металів з поверхнею поділу «метал–вакуум» // Обчислювальна математика і математичні проблеми механіки (Львів, 31 серпня – 4 вересня 2009). Тези доповідей. – Львів: Інститут прикладних проблем механіки і математики, 2009. – С. 283–284.
  36. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Semi-Infinite Metal: Electron Density Distribution and Effective Pair Interionic Potentials // Modern Problems of Theoretical and Mathematical Physics: Book of Abstracts of the Bogolyubov Kyiv Conference dedicated to the 100th anniversary of M. M. Bogolyubov (Kyiv, September 15–18, 2009). – Kyiv: BITP. – 2009. – P. 116.
  37. Markovych B. M., Zadvorniyak I. M. Calculation of two-particle correlator of spacebounded metal // Abstracts of Conference of young scientists “Modern problems of theoretical physics” (Kyiv, December 22–24, 2010). – Kyiv, 2010. – P. 118.
  38. Kostrobij P. P., Markovych B. M., Zadvorniyak I. M. Two-particle electron correlation function of semi-infinite jellium // The 36-th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics: Programme and abstracts (5–7 April 2011, Lviv, Ukraine). – Lviv. – 2011. – P. P114.
  39. Kostrobij P., Markovych B., Beznosjuk A. Chemical potential of semi-infinite

- jellium // 28th European Conference on Surface Science (Wroclaw, Poland; 28 August – 2 September, 2011). Book of Abstracts. — 2011. — P. 127.
40. Kostrobij P., Markovych B. Semibounded metal: quantum statistics theory // 5th International Workshop on Surface Physics. Surfaces and Nanostructures (Ladek Zdrój, Poland; 2–5 September, 2011). Book of Abstracts. — 2011.
  41. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Semi-infinite jellium: thermodynamic characteristics // The 4th Conference of Statistical Physics: Modern Trends and Applications: Programme and abstracts (3–6 July 2012, Lviv, Ukraine). — Lviv. — 2012. — P. 144.
  42. Костробій П., Маркович Б., Задворняк І. Дослідження впливу зовнішнього електричного поля на напівобмежений метал // VIII International Conference POROUS MATERIALS: Theory and Experiment (INTERPOR' 12) (18–22 September 2012, Lviv–Briukhovychi, Ukraine). — Lviv–Briukhovychi, 2012. — P. 71.
  43. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Semibounded metal in external electric field // XIV International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XIV) (20–25 May 2013, Ivano-Frankivsk, Ukraine). — Івано-Франківськ: Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. — 2013. — С. 172.
  44. Markovych B. M., Zadvorniyak I. M. An effective potential of electron-electron interaction in semi-infinity electron gas taking into account the local field approximation // Program & Abstracts of V Young Scientists Conference “Problems of Theoretical Physics” (Kyiv, December 24–27, 2013). — Kyiv. — 2013. — P. 105.
  45. Markovych B. M., Zadvorniyak I. M. Investigation the influence of external static electric field on semi-infinity electron gas // Proceedings of the X International conference “Electronics and applied physics” (October, 22–25, 2014, – Kyiv, Ukraine). — Kyiv, 2014. — P. 50–51.
  46. Костробій П. П., Маркович Б. М. Поверхнева енергія металу в моделі на-

- півобмеженого «желе». Модель прямокутного бар'єру // Науково-технічна конференція “Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент” (INTERPOR'15) (Львів, 22–24 вересня 2015). Збірник матеріалів. — Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка». — 2015. — С. 91.
47. Kostrobij P. P., Markovych B. M. Surface energy of semi-infinite jellium // Bogolyubov Conference: Problems of Theoretical Physics dedicated to the 50th anniversary of the Bogolyubov Institute for Theoretical Physics of the NAS of Ukraine (Kyiv, 24–26 May 2016). Program & Abstracts. — 2016. — P. 18.
  48. Костробій П., Маркович Б. Моделювання впливу поверхні на характеристики напівобмеженого металу // Міжнародна наукова конференція “Сучасні проблеми термомеханіки” (22–24 вересня 2016 р. Львів, Україна). Сучасні проблеми термомеханіки. Збірник наукових праць / за заг. ред. Р. М. Кушніра [Електронний ресурс] // Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача НАН України. — 2016. — Режим доступу: [www.iapmm.lviv.ua/MPT2016](http://www.iapmm.lviv.ua/MPT2016). — С. 93.
  49. Kostrobij P., Markovych B. Effect of Coulomb interaction on chemical potential of metal film // Ulam Computer Simulations Workshop (Lviv, 21–24 June 2017). Programme and Abstracts. — 2017. — P. 66.
  50. Kostrobij P., Markovych B. Effect of Coulomb interaction on chemical potential of metal film // Joint Conferences on Advanced Materials and Technologies: The 14th Conference on Functional and Nanostructured Materials – FNMA'17, The 17th International Conference on Physics of Disordered Systems – PDS'17 (25–29 September 2017, Lviv & Yaremche, Ukraine). Abstract Book. — 2017. — P. 87–88.
  51. Костробій П., Маркович Б. Вплив поверхні на розподіл густини маси в твердих тілах // Міжнародна наукова конференція “Сучасні проблеми термомеханіки” (22–25 травня 2018 р. Львів, Україна). Сучасні проблеми термомеханіки. Збірник наукових праць / за заг. ред. Р. М. Кушніра



[Електронний ресурс] // Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача НАН України. – 2018. – Режим доступу: [www.iapmm.lviv.ua/mpmm2018](http://www.iapmm.lviv.ua/mpmm2018). – С. 240.

52. Костробій П., Маркович Б., Візнович О., Токарчук М. Узагальнені рівняння переносу з просторово-часовою нелокальністю // Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент (Львів, 17–18 вересня 2018). Матеріали Міжнародної наукової конференції. – Львів: Растр-7, 2018. – С. 12.
53. Kostrobij P., Kurylyak I., Markovych B. The chemical potential and the work function of a metal film on a dielectric substrate // Clusters and nanostructured materials (CNM-5'2018) (Uzhgorod, 22–28 October 2018). Program and Materials. – 2018. – P. 149–150.

**АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ**

Основні наукові результати та положення дисертації представлені та обговорені на 22 міжнародних і державних наукових та науково-технічних конференціях, наукових семінарах кафедри прикладної математики Національного університету «Львівська політехніка» та наукових семінарах відділу теорії м'якої речовини Інституту фізики конденсованих систем НАН України, зокрема: Third international workshop “Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials – growth and optical properties” – RNAOPM’2006, September 06–10, 2006, Lutsk – Shatsk Lakes, Ukraine; Statistical Physics 2009: Modern Trends and Applications (Lviv, 23–25 June 2009); Обчислювальна математика і математичні проблеми механіки (Львів, 31 серпня – 4 вересня 2009); Modern Problems of Theoretical and Mathematical Physics: Bogolyubov Kyiv Conference dedicated to the 100th anniversary of M. M. Bogolyubov (Kyiv, September 15–18, 2009); Conference of young scientists “Modern problems of theoretical physics” (Kyiv, December 22–24, 2010); The 36-th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (5–7 April 2011, Lviv, Ukraine); 28th European Conference on Surface Science (Wroclaw, Poland; 28 August – 2 September, 2011); 5th International Workshop on Surface Physics. Surfaces and Nanostructures (Ladek Zdrój, Poland; 2–5 September, 2011); The 4th Conference of Statistical Physics: Modern Trends and Applications (3–6 July 2012, Lviv, Ukraine); VIII International Conference Porous Materials: Theory and Experiment (INTERPOR’ 12) (18–22 September 2012, Lviv–Briukhovychi, Ukraine); XIV International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XIV) (20–25 May 2013, Ivano-Frankivsk, Ukraine); V Young Scientists Conference “Problems of Theoretical Physics” (Kyiv, December 24–27, 2013); X International conference “Electronics and applied physics” (October, 22–25, 2014, Kyiv, Ukraine);

Науково-технічна конференція «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент» (INTERPOR'15) (Львів, 22–24 вересня 2015); Bogolyubov Conference: Problems of Theoretical Physics dedicated to the 50th anniversary of the Bogolyubov Institute for Theoretical Physics of the NAS of Ukraine (Kyiv, 24–26 May 2016); Міжнародна наукова конференція «Сучасні проблеми термомеханіки» (22–24 вересня 2016 р. Львів, Україна); Ulam Computer Simulations Workshop (Lviv, 21–24 June 2017); Joint Conferences on Advanced Materials and Technologies: The 14th Conference on Functional and Nanostructured Materials – FNMA'14, The 17th International Conference on Physics of Disordered Systems – PDS'17 (25–29 September 2017, Lviv & Yaremche, Ukraine); Міжнародна наукова конференція «Сучасні проблеми термомеханіки» (22–25 травня 2018 р. Львів, Україна); Міжнародна наукова конференція «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент» (Львів, 17–18 вересня 2018); Advanced Computer Information Technologies: International Conference (Ceske Budejovice, Czech Republic, 1–3 June 2018); International Meeting “Clusters and nanostructured materials” (CNM-5'2018) (Uzhgorod, 22–28 October 2018).

Д6

## АКТ ПРО ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ



“Затверджую”  
Проректор з науково-педагогічної роботи  
Національного університету  
“Львівська політехніка”  
\_\_\_\_\_ Давидчак О.Р.  
\_\_\_\_\_ 2018 р.

### А К Т

про впровадження результатів докторської дисертаційної роботи доцента кафедри прикладної математики Марковича Богдана Михайловича на тему «Квантово-статистичний опис рівноважних характеристик та дифузійних процесів у просторово обмежених металевих системах» у навчальний процес на кафедрі прикладної математики Національного університету «Львівська політехніка».

Даним актом засвідчується, що наукові та практичні результати дисертаційної роботи доцента кафедри прикладної математики Марковича Богдана Михайловича на тему «Квантово-статистичний опис рівноважних характеристик та дифузійних процесів у просторово обмежених металевих системах» впроваджено у навчальний процес кафедри прикладної математики Національного університету «Львівська політехніка», а саме:

- вивід системи рівнянь типу Кеттано для опису взаємодії газової фази з каталітичною поверхнею металу з врахуванням адсорбційних, десорбційних та хімічних реакцій між адсорбованими атомами використано у лекційному курсі «Стохастичні моделі систем» для студентів другого (магістерського) рівня вищої освіти (спеціальність 113 – «Прикладна математика», освітньо-наукова програма «Прикладна математика») у таких темах:
  - тема №2: Процеси дифузійного переносу;
  - тема №4: Система рівнянь збереження для швидких та повільних потоків;
  - тема №5: Турбулентність;
- знаходження хімічного потенціалу та роботи виходу для металевої плівки, яка знаходиться на діелектричному підкладі, використано у лекційному курсі «Математичне моделювання в нанотехнологіях» другого (магістерського) рівня вищої освіти (спеціальність 113 – «Прикладна математика», освітньо-наукова програма «Прикладна математика») у такій темі:
  - тема №15: Математичні моделі конденсованих систем (тверді тіла). Процеси на поверхні кристалу;
- отримання узагальнених рівнянь переносу у дробових похідних для класичної системи частинок в статистиці Рені, узагальнених рівнянь дифузії типу Кеттано

та Максвелла-Кеттано у дробових похідних для систем з просторово-часовою фрактальністю використано у лекційному курсі «Випадкові процеси» для студентів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти (спеціальність 113 – «Прикладна математика») у такій темі:

- тема №5: Процеси Маркова.

Розроблений Марковичем Б. М. підхід для отримання рівнянь переносу з дробовими похідними за допомогою метода нерівноважного статистичного оператора дає можливість студентам оволодіти основними підходами до побудови узагальнених рівнянь переносу на основі математичних стохастичних моделей. Розроблений Марковичем Б. М. підхід для знаходження хімічного потенціалу та роботи виходу для металевої плівки, яка знаходиться на діелектричному підкладі, дає можливість студентам оволодіти основними моделями для дослідження просторово обмежених металевих систем.

Лектори курсів:

д.ф.-м.н., професор



Токарчук М.В.

Завідувач кафедри прикладної математики,  
д.ф.-м.н., професор



Костробій П.П.

Директор  
Інституту прикладної математики  
та фундаментальних наук,  
д. ф.-м. н., професор



Каленюк П.І.