

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

Побудова міроскопічної електрон-іонної моделі металу з нелокальними взаємодіями

М.Ваврух, Я.Мулява

Анотація. В рамках електрон-ядерної моделі запропоновано поетапний метод розрахунку статистичної суми електронної підсистеми простих металів. На першому етапі розраховано ефективний статистичний оператор електрон-іонної моделі металу з нелокальними багаточастинковими взаємодіями. Доведено, що при міроскопічному підході неможливо одержати напівфеноменологічні гамільтоніани електрон-іонної моделі, які широко використовуються в сучасній теорії металів. Досліджено потенціали електрон-іонних взаємодій.

Construction of the Microscopic Electron-Ion Metal Model with Nonlocal Interactions.

M.Vavruk and Ya.Muliava

Abstract. In framework of the electron-nuclear model a successive method of the electron subsystem partition function calculation for simple metals is proposed. On the first step the effective electron-ion model statistical operator with non-local many-particle interaction is calculated. It is proved the impossibility to obtain semi-phenomenological Hamiltonians of the electron-ion model, which are so widely used in the present metal theory. The non-local pair electron-ion interaction potentials are investigated.

Подається до Журнал фізичних досліджень
Submitted to Journal of Physical Studies

ICMP-96-09U

М.Ваврух, Я.Мулява

ПОБУДОВА МІКРОСКОПІЧНОЇ ЕЛЕКТРОН-ІОННОЇ
МОДЕЛІ МЕТАЛУ З НЕЛОКАЛЬНИМИ ВЗАЄМОДІЯМИ

1. Вступ

Як відомо, електрон-іонна модель є загальноприйнятою в сучасній теорії металів. Вона має достатнє фізичне обґрунтування, оскільки в багатьох процесах електрони внутрішніх оболонок іонів металу відіграють відносно пасивну роль. Використання псевдопотенціалів (і модельних потенціалів на їх основі) складає основу напівфеноменологічного підходу до розв'язання проблеми локалізованих станів у теорії металів (див. [1, 2]). Сучасний варіант багатоелектронної теорії металів, започаткований в роботах [3,4], орієнтований на врахування кореляційних ефектів у підсистемі електронів провідності. Врахування ж електронної структури іонів виконано при цьому традиційним способом, шляхом використання модельних локальних одноелектронних потенціалів.

Гамільтоніан електрон-іонної моделі металу в такому підході має стандартну форму [3,4] :

$$\hat{H} = \hat{H}_{ion} (R) + \hat{H}_0 + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ei} \quad (1.1)$$

Тут $\hat{H}_{ion} (R)$ – гамільтоніан іонної підсистеми з ефективними взаємодіями, які мають асимптотику потенціалу Кулона $-z^2 e^2 / R_{ij}$ (де z – валентність іона) на великих відстанях між іонами. \hat{H}_0 – оператор кінетичної енергії підсистеми електронів провідності, \hat{V}_{ee} – взаємодія електронів між собою, а \hat{V}_{ei} – оператор локальної ефективної взаємодії електронів з іонами. У представленні вторинного квантування на базисі плоских хвиль $\{\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\} = \{V^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})\}$

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \sum_{\mathbf{k},s} \epsilon_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k},s}^+ C_{\mathbf{k},s}, \\ \hat{V}_{ee} &= (2V)^{-1} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_{s_1, s_2} \times \\ &\times C_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, s_1}^+ C_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}, s_2}^+ C_{\mathbf{k}_2, s_2} C_{\mathbf{k}_1, s_1}, \\ \hat{V}_{ei} &= V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} V_{ei}(\mathbf{q}) S_{-\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k},s} C_{\mathbf{k} + \mathbf{q}, s}^+ C_{\mathbf{k}, s}. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Тут $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$, $V_{\mathbf{q}} = 4\pi e^2 / q^2$, $V_{ei}(\mathbf{q})$ – фур'є-образ модельного потенціалу взаємодії електрона з іоном, $S_{\mathbf{q}} = \sum_{j=1}^{N_i} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_j)$ – структурний фактор іонної підсистеми (\mathbf{R}_j – радіус-вектор j -го іона, N_i – число іонів), V – об'єм системи; $C_{\mathbf{k},s}$ – оператори Фермі, що відповідають станам електронів з хвильовим вектором \mathbf{k} і проекцією

спіна $s = \pm 1/2$. У представленні (1.2) оператор числа колективізованих електронів записується у формі $\hat{N} = \sum_{\mathbf{k},s} C_{\mathbf{k},s}^+ C_{\mathbf{k},s}$. Модель (1.1)

– (1.2) – напівфеноменологічна, інтуїтивна.

Варіанти конструювання електрон-іонного модельного потенціалу суто наближені і мають якісний характер. Послідовне врахування локалізованих станів у металі можливе шляхом побудови мікроскопічної електрон-іонної моделі. Один із способів такої побудови шляхом статистичного засереднення точної електрон-ядерної моделі за станами "несуттєвої" підсистеми локалізованих електронів був запропонований в роботі [5]. При такому підході виникають нелокальні багаточастинкові (як відносно іонів, так і електронів) ефективні взаємодії, що не зводяться до локальних. В [5] досліджено ефективні двочастинкові потенціали електрон-іонних взаємодій у випадку металів з мінімальним числом локалізованих електронів – літію та берилію.

Метою даної роботи є перший етап розрахунку статистичної суми точної електрон-ядерної моделі металу при рівноправному описі підсистем локалізованих і колективізованих електронів за допомогою базисного підходу. Використання спеціального базису представлення, орти якого близькі до хвильових функцій одночастинкових станів у системі, дає можливість описати підсистему локалізованих електронів за допомогою термодинамічної теорії збурень. В результаті обчислення сліду статистичного оператора за змінними цієї підсистеми виникає ефективний статистичний оператор для підсистеми колективізованих електронів з багаточастинковими нелокальними взаємодіями, який не зводиться до статистичного оператора моделі (1.1) – (1.2).

2. Модель і базис представлення

Розглянемо електрон-ядерну модель, що має N_n ядер заряду Qe_0 та $N_e = NQ$ електронів ($e_0 = -e$, де e – заряд електрона) в об'ємі V в термодинамічній границі $N, V \rightarrow \infty, N/V = const$. Обмежимося адіабатичним наближенням, використовуючи координатне представлення для ядерної підсистеми. Опис електронної підсистеми виконаємо у представленні вторинного квантування на базисі одночастинкових координатних функцій $\{\Psi_{\sigma}(\mathbf{r})\}$, що задовільняють умовам ортогональності і повноти

$$(\Psi_{\sigma_1}^*(\mathbf{r}), \Psi_{\sigma_2}(\mathbf{r})) = \delta_{\sigma_1, \sigma_2},$$

$$\sum_{\sigma} \Psi_{\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}_2) = \delta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (2.1)$$

Згідно з ідеєю базисного підходу, використаємо оптимальний базис, орти якого найбільш близькі до хвильових функцій одночастинкових станів у системі. Звідси впливає доцільність включення у базис хвильових функцій заповнених станів ізолюваного іона $\varphi_{\lambda|j}(\mathbf{r}) = \varphi_{\lambda}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$, де $\lambda \equiv (n, l, m)$ – набір квантових чисел, \mathbf{R}_j – радіус-вектор j -го ядра. Оскільки $\varphi_{\lambda|j}(\mathbf{r})$, що належать різним ядрам, не ортогональні між собою, перейдемо до підпростору ортогональних функцій

$$\varphi_{\lambda|j}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu, i} u_{\mu\lambda}^{ij} \varphi_{\mu|i}(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

використовуючи спосіб ортогоналізації атомних функцій роботи [6], згідно з яким матричні елементи $u_{\mu\lambda}^{ij}$ зображаються у вигляді розкладів за степенями інтегралів перекривання функцій $\varphi_{\lambda|j}(\mathbf{r})$:

$$u_{\mu\lambda}^{ij} = \delta_{i,j} \delta_{\mu,\lambda} - \frac{1}{2}(1 - \delta_{i,j}) s_{\mu\lambda}^{ij} + \frac{3}{8} \sum_{\delta; l(\neq i, j)} s_{\mu\delta}^{jl} s_{\delta\lambda}^{li} + \dots, \quad (2.3)$$

$$(\varphi_{\lambda|j}, \varphi_{\mu|i}) = \delta_{i,j} \delta_{\mu\lambda} + s_{\lambda\mu}^{ji}.$$

Підпростір $\{\Psi_{\lambda|j}(\mathbf{r})\}$ доповнимо функціями $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, що мають асимптотику плоских хвиль на великих відстанях від ядер (тут \mathbf{k} – хвильовий вектор). Способи побудови змішаних базисів $\{\Psi_{\sigma}(\mathbf{r})\}$ розроблені в роботах [7,8]. Відмітимо лиш, що підпростір $\{\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\}$ будується на основі базису плоских хвиль $\{\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\}$ за допомогою унітарного оператора $\hat{W} \equiv \hat{W}(\mathbf{r})$, так що

$$\Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) = \hat{W} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \varphi_{\mathbf{k}} = \hat{W}^+ \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (2.4)$$

Оператор \hat{W} діє на функції змінної \mathbf{r} і визначається набором функцій $\Psi_{\lambda|j}(\mathbf{r})$. Для функцій $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ використовується квазидискретний спектр, причому множина \mathbf{k} не має включати скінчену множину векторів $\{\mathbf{k}_i\} \equiv (\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N)$, де N – число локалізованих функцій (2.2). З (2.4) випливає, що змішаний базис

$$\{\Psi_{\sigma}(\mathbf{r})\} = \{\Psi_{\lambda|j}(\mathbf{r})\} \oplus \{\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\} \quad (2.5)$$

є системою власних функцій лінійного ермітового оператора

$$\hat{\Lambda} = \hat{W} \hat{T} \hat{W}^+, \quad \hat{W}^+ \hat{W} = \hat{I}, \quad (2.6)$$

де $\hat{T} = -\hbar^2 \nabla^2 / 2m$ – оператор кінетичної енергії, а \hat{I} – одиничний (оператор тотожного перетворення). При цьому функціям $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ відповідають власні значення $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$, а локалізованим функціям – відповідним чином впорядковані значення $\epsilon_{\mathbf{k}_i} = \hbar^2 k_i^2 / 2m$ (див. [7]). Щоб відобразити той факт, що з множини хвильових векторів \mathbf{k} виключена підмножина $\{\mathbf{k}_i\}$, будемо надалі записувати суми за вектором \mathbf{k} із знаком "штрих", на відміну від повних сум у формулі (1.2).

У представленні вторинного квантування гамільтоніан електрон-ядерної моделі має таку форму:

$$\hat{H} = \hat{H}_n(R) + \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \sum_s \epsilon_{\sigma_1, \sigma_2} a_{\sigma_1, s}^+ a_{\sigma_2, s} + \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_4} \sum_{s_1, s_2} V_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4} a_{\sigma_1, s_1}^+ a_{\sigma_2, s_2}^+ a_{\sigma_3, s_2} a_{\sigma_4, s_1}. \quad (2.7)$$

Тут \hat{H}_n – гамільтоніан ядерної підсистеми з чисто кулонівською взаємодією

$$\hat{H}_n(R) = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{j=1}^{N_n} \nabla_j^2 + \frac{Q^2 e_0^2}{2} \sum_{i \neq j=1}^{N_n} |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|^{-1}, \quad (2.8)$$

$a_{\sigma, s}$ – фермі-оператори електронів для станів $\Psi_{\sigma}(\mathbf{r})$ з проекцією спіну s , а матричні елементи визначені такими співвідношеннями:

$$\epsilon_{\sigma_1, \sigma_2} = T_{\sigma_1, \sigma_2} + \sum_{j=1}^{N_n} \nu_{\sigma_1, \sigma_2}^j, \quad (2.9)$$

$$T_{\sigma_1, \sigma_2} = (\Psi_{\sigma_1}^* | \hat{T} | \Psi_{\sigma_2}),$$

$$\nu_{\sigma_1, \sigma_2}^j = -\frac{Q}{V} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} R_{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j),$$

$$V_{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} R_{\sigma_1, \sigma_4}(\mathbf{q}) R_{\sigma_2, \sigma_3}(-\mathbf{q}),$$

$$R_{\sigma_1, \sigma_2}(q) = (\Psi_{\sigma_1}^* | \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) | \Psi_{\sigma_2}).$$

Згідно із співвідношеннями (2.2) – (2.4), (2.9) матричні елементи мають багаточастинковий характер відносно ядер і можуть бути представлені у формі розкладів за степенями інтегралів перекривання $s_{\mu\lambda}^{ij}$ або співмірних з ними величин. З метою організації теорії збурень для розрахунку $Z(\mu)$ розіб'ємо гамільтоніан на такі складові:

$$\hat{H} = \hat{H}_n(R) + \hat{H}_{\lambda} + \hat{H}_{\mathbf{k}} + \hat{H}_{\lambda\mathbf{k}}. \quad (2.10)$$

Тут \hat{H}_λ відповідає підсистемі локалізованих електронів, $\hat{H}_\mathbf{k}$ – колективізованих, а $\hat{H}_{\lambda\mathbf{k}}$ описує взаємодію двох підсистем. Багаточастинкова структура цих складових може бути представлена у вигляді таких розкладів :

$$\begin{aligned} \hat{H}_\lambda &= \sum_{l \geq 1} \hat{H}_\lambda^{(l)}, & \hat{H}_\lambda^{(1)} &= \sum_{i=1}^{N_n} \hat{\mathcal{H}}_i, \\ \hat{H}_\lambda^{(2)} &= \frac{1}{2!} \sum_{i \neq j} \hat{\mathcal{H}}_{ij}, & \hat{H}_\lambda^{(3)} &= \frac{1}{3!} \sum_{i \neq j \neq l} \hat{\mathcal{H}}_{ijl}, \dots \end{aligned} \quad (2.11)$$

Тут \hat{H}_i – гамільтоніан i -го іона, в якому матричні елементи розраховані на атомних функціях $\varphi_{\lambda|j}(\mathbf{r})$; $\hat{\mathcal{H}}_{ij}$ залежить від координат двох ядер, $\hat{\mathcal{H}}_{ijl}$ – трьох і т.д. Складова $\hat{H}_\lambda^{(1)}$ є головною, а всі інші мають характер поправок, зумовлених ортогоналізаційними ефектами та взаємодією іонів між собою.

Завдання цієї роботи – розрахунок статистичної суми моделі (2.7) відносно електронних змінних у великому канонічному ансамблі

$$Z_e(\mu) = Sp_e \{ \exp[-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N}_e)] \}, \quad (2.12)$$

де μ – змінна хімічного потенціалу, а

$$\hat{N}_e = \sum_{\sigma,s} a_{\sigma,s}^+ a_{\sigma,s} \quad (2.13)$$

оператор числа електронів. Як і в роботі [8], розрахунок $Z_e(\mu)$ виконаємо за допомогою двох послідовних етапів. На першому з них обчислимо слід статистичного оператора за змінними підсистеми локалізованих електронів, одержуючи ефективний статистичний оператор електрон-іонної моделі :

$$\hat{P}_{ef} = Sp_{\lambda|j} \{ \exp[-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N}_e)] \}. \quad (2.14)$$

На другому етапі передбачається розрахунок сліду оператора \hat{P}_{ef} за змінними підсистеми колективізованих електронів з використанням моделі електронної рідини в ролі базисної системи.

3. Перехід до електрон-іонної моделі

З метою розрахунку \hat{P}_{ef} введемо простий допоміжний гамільтоніан

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_{\lambda|j;s} E_{\lambda|j;s} a_{\lambda|j,s}^+ a_{\lambda|j,s}, \quad (3.1)$$

який відігравав би роль апроксимаційного по відношенню до складової \hat{H}_λ або ж $\hat{H}_\lambda^{(1)}$. Використовуючи (3.1) як гамільтоніан базисної системи, реалізуємо таке представлення взаємодії у статистичному операторі :

$$\begin{aligned} \exp[-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N}_e)] &= \exp(-\beta\hat{\mathcal{H}}_0(\mu)\hat{S}), \\ \hat{S} &= T \exp\left\{-\int_0^\beta d\beta' [\hat{H}_n(R) + \hat{H}'_\lambda(\beta') + \hat{H}_\mathbf{k}(\mu) + \hat{H}_{\lambda\mathbf{k}}(\beta')]\right\}, \\ \hat{H}'_\lambda &\equiv \hat{H}_\lambda - \hat{\mathcal{H}}_0, & \hat{H}_\mathbf{k}(\mu) &\equiv \hat{H}_\mathbf{k} - \mu \sum_{\mathbf{k},s} a_{\mathbf{k},s}^+ a_{\mathbf{k},s}, \\ \hat{\mathcal{H}}_0(\mu) &= \hat{\mathcal{H}}_0 - \mu \sum_{\lambda|j} \sum_s a_{\lambda|j,s}^+ a_{\lambda|j,s}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Згідно з означеннями (3.1) та (3.2)

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ef} &= \exp[-\beta\Omega_0(\mu)] \langle \hat{S} \rangle_{H_0} = \\ &= \exp\{-\beta[\hat{H}_n(R) + \Omega_\lambda(\mu) + \hat{\Omega}_\mathbf{k}(\mu)]\}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

де

$$\Omega_0(\mu) = -\beta^{-1} \sum_{\lambda|j;s} \ln\{1 + \exp[-\beta(E_{\lambda|j,s} - \mu)]\} - \quad (3.4)$$

термодинамічний потенціал базисної системи (3.1), $\Omega_\lambda(\mu)$ – термодинамічний потенціал підсистеми локалізованих електронів. Складова $\Omega_\mathbf{k}(\mu)$ побудована на операторах вторинного квантування $a_{\mathbf{k},s}$. Символ $\langle \dots \rangle_{H_0}$ означає статистичне засереднення за станами базисної системи. Для розрахунку $\Omega_\lambda(\mu)$, $\Omega_\mathbf{k}(\mu)$ використаємо теорію збурень, оскільки \hat{H}'_λ та $\hat{H}_{\lambda\mathbf{k}}$ відіграють роль поправок відносно $\hat{\mathcal{H}}_0$. Особливістю теорії збурень для S -матриці (3.2) є некомутативність складових гамільтоніану. Однак вона проявляється лише у третьому і вищих порядках теорії збурень, дає незначні внески і ми будемо нехтувати цим ефектом заради простоти і ясності викладу.

Очевидно, що при врахуванні всіх членів ряду теорії збурень $\Omega_\lambda(\mu)$ було б інваріантним відносно вибору $E_{\lambda|j,s}$, тобто

$$\frac{\delta\Omega_\lambda(\mu)}{\delta E_{\lambda|j,s}} = 0. \quad (3.5)$$

Оскільки практичний розрахунок може бути лише наближеним, то (3.5) фактично є умовою екстремуму і задає один з можливих способів вибору $E_{\lambda|j,s}$ у гамільтоніані (3.1). Для прикладу наведемо си-

стему рівнянь для $E_{\sigma,s}$ у наближенні другого порядку теорії збурень :

$$E_{\sigma,s} = H_{\sigma,\sigma} - \sum_{\sigma_1(\neq\sigma)} H_{\sigma,\sigma_1} H_{\sigma_1,\sigma} [E_{\sigma_1,s} - E_{\sigma,s}]^{-1}, \quad \sigma \equiv \lambda|j. \quad (3.6)$$

Тут

$$H_{\sigma_1,\sigma_2} = \epsilon_{\sigma_1,\sigma_2} + \sum_{\sigma_3,s_3} n_{\sigma_3,s_3} \{V_{\sigma_1\sigma_3\sigma_2} - \frac{1}{2}V_{\sigma_1\sigma_3\sigma_2}\},$$

$$n_{\sigma,s} = \{1 + \exp[\beta(E_{\sigma,s} - \mu)]\}^{-1}. \quad (3.7)$$

У спрощеному варіанті розрахунку $E_{\lambda|j,s}$ може бути знайдено з умови $\delta\Omega_{\lambda}^{(1)}(\mu)/\delta E_{\lambda|j,s} = 0$, де $\Omega_{\lambda}^{(1)}(\mu)$ – термодинамічний потенціал, що відповідає модельній системі з гамільтоніаном $\hat{H}_{\lambda}^{(1)}$. В цьому випадку $E_{\lambda|j,s}$ визначає набір енергетичних рівнів для ізолюваного іона, які задовільняють системі рівнянь :

$$E_{\lambda} = H_{\lambda,\lambda}^{HF} - \sum_{\mu(\neq\lambda)} [E_{\mu} - E_{\lambda}]^{-1} H_{\lambda,\mu}^{HF} H_{\mu,\lambda}^{HF},$$

$$H_{\mu,\lambda}^{HF} = T_{\mu|i,\lambda|i} + \nu_{\lambda|i,\mu|i}^i + \sum_{\nu,s} n_{\nu|i,s} \{V_{\lambda|i,\nu|i,\nu|i,\lambda|i} - \frac{1}{2}V_{\lambda|i,\nu|i,\lambda|i,\nu|i}\},$$

$$E_{\lambda} \equiv E_{\lambda|j,s}, \quad E_{\mu} \equiv E_{\mu|j,s}.$$

Враховуючи внески складових $\hat{H}_{\lambda}^{(l)}$ при $l \geq 2$, представимо термодинамічний потенціал $\Omega_{\lambda}(\mu)$ в такій формі :

$$\Omega_{\lambda}(\mu) = \sum_{j=1}^{N_n} \Omega_j(\mu) + \frac{1}{2!} \sum_{i \neq j} \Omega_{ij}(\mu) + \dots. \quad (3.9)$$

При цьому $\Omega_j(\mu)$ є термодинамічним потенціалом j -го іона, $\Omega_{ij}(\mu)$ відповідає внеску i -го та j -го іонів і т.д.

$\hat{H}_{\mathbf{k}}(\mu)$ і перші члени ряду теорії збурень відносно $\hat{H}_{\lambda\mathbf{k}}(\beta')$ в сумі визначають оператор

$$\hat{\Omega}_{\mathbf{k}}(\mu) = -\mu \sum_{\mathbf{k},s} a_{\mathbf{k},s}^+ a_{\mathbf{k},s} +$$

$$+ \sum_{n \geq 1} (n!)^{-1} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2n}} \sum_{s_1, \dots, s_n} C_{2n}(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2n}) a_{\mathbf{k}_1, s_1}^+ \dots \times$$

$$\times a_{\mathbf{k}_n, s_n}^+ a_{\mathbf{k}_{n+1}, s_{n+1}} \dots a_{\mathbf{k}_{2n}, s_{2n}}.$$

Явний розрахунок функцій $C_{2n}(\dots)$ ускладнюється тим, що в $\hat{H}_{\lambda,\mathbf{k}}(\beta')$ є багато складових різної операторної природи. Використовуючи найважливіші з них, а саме

$$\sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_{s_1, s_2} \sum_{\lambda_1 | i_1, \lambda_2 | i_2} \{V_{\lambda_1 | i_1, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \lambda_2 | i_2} \times$$

$$a_{\lambda_1 | i_1, s_1}^+ a_{\mathbf{k}_1, s_2}^+ a_{\mathbf{k}_2, s_2} a_{\lambda_2 | i_2, s_1} +$$

$$+ V_{\lambda_1 | i_1, \mathbf{k}_1, \lambda_2 | i_2, \mathbf{k}_2} a_{\lambda_1 | i_1, s_1}^+ a_{\mathbf{k}_1, s_2}^+ a_{\lambda_2 | i_2, s_2} a_{\mathbf{k}_2, s_1}\}, \quad (3.11)$$

знаходимо такі вирази для коефіцієнтних функцій :

$$C_2(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = T_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} + \sum_i \{\nu_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^i +$$

$$+ \sum_{\lambda; s} n_{\lambda | i, s} \Phi_{\lambda | i, \lambda | i}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)\} +$$

$$+ \frac{1}{2!} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \sum_{i_1, i_2} \gamma_2(\lambda_1 | i_1, \lambda_2 | i_2) \sum_{\mathbf{k}_3} \times$$

$$\times \Phi_{\lambda_1 | i_1, \lambda_2 | i_2}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3) \Phi_{\lambda_2 | i_2, \lambda_1 | i_1}(\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_2) + \dots,$$

$$C_4(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4) = V_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} + \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \sum_{i_1 i_2} \times$$

$$\times \gamma_2(\lambda_1 | i_1, \lambda_2 | i_2) \Phi_{\lambda_1 | i_1, \lambda_2 | i_2}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_4) \Phi_{\lambda_2 | i_2, \lambda_1 | i_1}(\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3) + \dots$$

і т.д. При цьому використані позначення :

$$\gamma_2(\sigma_1, \sigma_2) = \sum_s [E_{\sigma_1} - E_{\sigma_2}]^{-1} (n_{\sigma_1, s} - n_{\sigma_2, s}), \dots,$$

$$\Phi_{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \equiv V_{\sigma_1, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \sigma_2} - \frac{1}{2} V_{\sigma_1, \mathbf{k}_1, \sigma_2, \mathbf{k}_2}. \quad (3.13)$$

Покладаючи $\gamma_n(\sigma_1, \dots, \sigma_n) = 0$, дістаємо наближення Хартрі-Фока, яким визначаються провідні члени функцій $C_{2n}(\dots)$. Поправки до цього наближення є експоненційно малими, якщо в ролі $\varphi_{\lambda}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ використовуються лише функції заповнених станів іона при $n_{\lambda | i, s} = 1$. У випадку використання також функцій віртуальних станів згадані поправки мають скінчене значення, але вони малі порівняно з провідними членами, бо $E_{\lambda | j}^{-1} \Phi_{\lambda | j, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \lambda | j}$ при $i \neq j$ відіграє роль малого параметра в силу ортогональності базисних функцій.

$\hat{\Omega}_{\mathbf{k}}(\mu)$ визначає ефективний статистичний оператор підсистеми колективізованих електронів у полі іонів в базисі $\{\Psi_{\sigma}(\mathbf{r})\}$. При низь-

ких температурах, коли можна знехтувати температурною залежністю функцій $C_{2n}(\dots)$, оператор $\hat{\Omega}_{\mathbf{k}}(\mu)$ пов'язаний з ефективним гамільтоніаном цієї підсистеми \hat{H}_{ef} простим співвідношенням :

$$\hat{\Omega}_{\mathbf{k}}(\mu) = \hat{H}_{ef} - \mu \hat{N}_{\mathbf{k}} , \quad (3.14)$$

де

$$\hat{N}_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k},s} a_{\mathbf{k},s}^+ a_{\mathbf{k},s} \quad (3.15)$$

оператор числа колективізованих електронів. Виділяючи з матричного елемента $T_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}$ складову $\epsilon_{\mathbf{k}_1} \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}$, а з $R_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}(\mathbf{q})$ – складову $\delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 + \mathbf{q}}$, запишемо гамільтоніан \hat{H}_{ef} у вигляді суми трьох доданків, подібно до формули (1.1) :

$$\hat{H}_{ef} = \hat{H}'_0 + \hat{V}'_{ee} + \hat{V}'_{ei} , \quad \hat{H}'_0 = \sum_{\mathbf{k},s} \epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k},s}^+ a_{\mathbf{k},s} , \quad (3.16)$$

$$\hat{V}'_{ee} = (2V)^{-1} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} V_{\mathbf{q}} \sum_{s_1, s_2} a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, s_1}^+ a_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}, s_2}^+ a_{\mathbf{k}_2, s_2} a_{\mathbf{k}_1, s_1} .$$

Зауважимо, що в операторі \hat{V}'_{ee} множини векторів $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$, а також $\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, \mathbf{k}_2 - \mathbf{q}$ не включають підмножини $\{\mathbf{k}_i\}$. Оператор \hat{V}'_{ei} описує багаточастинкові нелокальні електрон-іонні взаємодії :

$$\begin{aligned} \hat{V}'_{ei} &= \sum_{n \geq 1} (n!)^{-1} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \times \\ &\times \sum_{s_1, \dots, s_n} b_{2n}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{k}_n + \mathbf{q}_n, \mathbf{k}_n, \dots, \mathbf{k}_1) \times \\ &\times a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1, s_1}^+ \dots a_{\mathbf{k}_n + \mathbf{q}_n, s_n}^+ a_{\mathbf{k}_n, s_n} \dots a_{\mathbf{k}_1, s_1} . \end{aligned} \quad (3.17)$$

Тут мають місце умови

$$\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n \notin \{\mathbf{k}_i\} , \quad \mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{k}_n + \mathbf{q}_n \notin \{\mathbf{k}_i\} , \quad (3.18)$$

а функції $b_{2n}(\dots)$ визначені співвідношеннями :

$$\begin{aligned} b_{2n}(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2n}) &= C_{2n}(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2n}) - \epsilon_{\mathbf{k}_1} \times \\ &\times \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \delta_{n,1} - \delta_{n,2} V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_4 + \mathbf{q}} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 - \mathbf{q}} . \end{aligned} \quad (3.19)$$

Одержаний таким чином оператор електрон-іонних взаємодій є неоднозначним, бо існує безмежне число еквівалентних способів побудови базису $\{\Psi_{\sigma}(\mathbf{r})\}$ на основі заданих функцій $\varphi_{\lambda|j}(\mathbf{r})$. Нелокальність та багаточастинковість взаємодій, а також умови (3.18) – такі основні відмінності гамільтоніану (3.16) від (1.1).

Розрахунок сліду статистичного оператора, який визначається формулами (3.3), (3.14) – (3.19), є досить складним і громіздким завданням. Це зумовлено, в першу чергу, складною структурою матричних елементів і умовами на хвильові вектори $\mathbf{k} \notin \{\mathbf{k}_i\}$.

Якби вдалося перейти від гамільтоніану (3.16) до представлення на базисі плоских хвиль (1.1), (1.2), це у значній мірі спростило б розрахунки. З метою такого переходу представимо польовий оператор підсистеми колективізованих електронів з фіксованою проекцією спіна на підпросторі $\{\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\}$

$$\hat{\Psi}_s^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k},s} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) , \quad (3.20)$$

а також на базисі плоских хвиль

$$\hat{\Psi}_s^{(2)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{q},s} \varphi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) . \quad (3.21)$$

Прирівнюючи між собою вирази (3.20) та (3.21), одержуємо такий зв'язок між операторами:

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k},s} &= V^{-1/2} \sum_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{q},s} \Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{q}) , \quad C_{\mathbf{q},s} = \\ &= V^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k},s} \Psi_{\mathbf{k}}(-\mathbf{q}) , \end{aligned} \quad (3.22)$$

для всіх $\mathbf{k} \notin \{\mathbf{k}_i\}$. Підставляючи першу з цих рівностей у другу, одержуємо N рівнянь

$$\sum_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{q},s} \Psi_{\lambda|j}^*(\mathbf{q}) = 0 , \quad (3.23)$$

що виражають умову лінійної залежності операторів $C_{\mathbf{q},s}$, оскільки всі функції $\Psi_{\lambda|j}^*(\mathbf{q})$ відмінні від нуля (N вибраних операторів $C_{\mathbf{q},s}$ можуть бути виражені через всі інші, що є лінійно незалежними). Найявність умов (3.23) цілком природна для переходу від неповної ортогональної системи функцій до повного базису плоских хвиль.

Використовуючи перше із співвідношень (3.22), перепишемо \hat{H}_{ef} в термінах операторів $C_{\mathbf{q},s}$. Врахування умови повноти базису $\{\Psi_\sigma\}$, записаної в імпульсному представленні,

$$\begin{aligned} V^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{q}_1) \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}_2) + V^{-1} \sum_{\lambda|j} \Psi_{\lambda|j}^*(\mathbf{q}_1) \Psi_{\lambda|j}(\mathbf{q}_2) = \\ = \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \end{aligned} \quad (3.24)$$

дозволяє виконати обчислення сум за хвильовими векторами (при умовах (3.18)) в аналітичній формі. Виділяючи оператори \hat{H}_0 та \hat{V}_{ee} , маємо таке представлення гамільтоніану в базисі плоских хвиль :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ef} &= \hat{H}_0 + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ei}, \quad (3.25) \\ \hat{V}_{ei} &= \sum_{n \geq 1} (n!)^{-1} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n} \times \\ &\times \sum_{s_1, \dots, s_n} a_{2n}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{k}_n + \mathbf{q}_n, \mathbf{k}_n, \dots, \mathbf{k}_1) \times \\ &\times C_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1, s_1}^+ \dots C_{\mathbf{k}_n + \mathbf{q}_n, s_n}^+ C_{\mathbf{k}_n, s_n} \dots C_{\mathbf{k}_1, s_1}. \end{aligned}$$

Функції $a_{2n}(\dots)$ визначаються співвідношенням

$$\begin{aligned} a_{2n}(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2n}) &= C_{2n}^0(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2n}) - \epsilon_{\mathbf{k}_1} \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \delta_{n,1} - \\ &- \delta_{n,2} V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_4 + \mathbf{q}} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 - \mathbf{q}}, \end{aligned} \quad (3.26)$$

де $C_{2n}^0(\dots)$ одержуються з $C_{2n}(\dots)$ шляхом такої заміни у матричних елементах:

$$\begin{aligned} R_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}(\mathbf{q}) &\rightarrow R_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^0(\mathbf{q}), \quad R_{\lambda|j, \mathbf{k}}(\mathbf{q}) \rightarrow \\ &\rightarrow R_{\lambda|j, \mathbf{k}}^0(\mathbf{q}), \quad T_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \rightarrow T_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^0. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Тут $R_{\sigma_1, \sigma_2}^0(\mathbf{q})$ та $T_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^0$ – матричні елементи відповідних операторів, обчислені за формулами (2.9) на системі функцій $\{\Psi_{\lambda|j}(\mathbf{r})\} \oplus \{\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\}$, де

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - V^{-1/2} \sum_{\lambda|j} \Phi_{\lambda|j}^*(\mathbf{k}) \Phi_{\lambda|j}(\mathbf{r}) - \quad (3.28)$$

ортогоналізована плоска хвиля [2]. Оператори \hat{H}_0 і \hat{V}_{ee} співпадають з відповідними складовими (1.1), а в \hat{H}_{ei} відсутні обмеження (3.18).

Щоб здійснити перехід до базису плоских хвиль у статистичному операторі \hat{P}_{ef} , слід зробити також перетворення оператора (3.15). Згідно з формулами (3.21)

$$\begin{aligned} -\mu \hat{N}_{\mathbf{k}} &= -\mu \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_s (\chi_{\mathbf{k}_1}^*, \chi_{\mathbf{k}_2}) C_{\mathbf{k}_1, s}^+ C_{\mathbf{k}, s}, \quad (3.29) \\ (\chi_{\mathbf{k}_1}^*, \chi_{\mathbf{k}_2}) &= \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} - V^{-1} \sum_{\lambda|j} \Psi_{\lambda|j}(\mathbf{k}_1) \Psi_{\lambda|j}^*(\mathbf{k}_2). \end{aligned}$$

Як відомо, неортогональність функцій (3.26) є малою величиною і за порядком величини

$$V^{-1} \sum_{\lambda|j} \Psi_{\lambda|j}(\mathbf{k}_1) \Psi_{\lambda|j}^*(\mathbf{k}_2) \sim \frac{N_i}{V} r_0^3, \quad (3.30)$$

де N_i – число іонів, а r_0 – середній радіус локалізації функцій $\varphi_{\lambda|j}(\mathbf{r})$. Звідси випливає, що складову (3.21), пропорційну до (3.28), можна вважати малою і відносити до оператора \hat{H}_{ei} . Зроблені перетворення приводять до такої форми ефективного статистичного оператора електрон-іонної моделі в базисі плоских хвиль :

$$\begin{aligned} \hat{P}_{ef} &= \exp\{-\beta[\hat{H}_n(R) + \Omega_\lambda(\mu) + \hat{H}_0 + \\ &+ \hat{V}_{ee} - \mu \sum_{\mathbf{k}, s} C_{\mathbf{k}, s}^+ C_{\mathbf{k}, s} + \hat{H}_{ei}]\}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

При цьому \hat{H}_{ei} одержується із \hat{V}_{ei} шляхом заміни $a_{2n}(\dots)$ на $a_{2n}(\dots|\mu)$, де

$$\begin{aligned} a'_{2n}(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2n}|\mu) &= a_{2n}(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2n}) + \\ &+ \delta_{n,1} \frac{\mu}{V} \sum_{\lambda|j} \Psi_{\lambda|j}(\mathbf{k}_1) \Psi_{\lambda|j}^*(\mathbf{k}_2). \end{aligned} \quad (3.32)$$

Одержане представлення за формою близьке до представлення статистичного оператора моделі (1.1) – (1.2) у базисі плоских хвиль. Нелокальність та багаточастинковість взаємодій, залежність потенціалу парної електрон-іонної взаємодії від змінної хімічного потенціалу – такі відмінності \hat{P}_{ef} від статистичного оператора моделі (1.1)

Однак принциповою відмінністю є наявність умов (3.23), які свідчать про неможливість строгого представлення гамільтоніану електрон-іонної моделі у формі (1.1) – (1.2). Гамільтоніан (3.25), (3.26) можна було б одержати іншим простим способом. Представимо вихідний гамільтоніан електрон-ядерної системи у вторинному квантуванні, використовуючи переповнену систему функцій

$\{\Psi_{\lambda|j}(\mathbf{r})\} \oplus \{\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\}$. Засереднення за станами локалізованих електронів привело б до виразів (3.25), (3.26), (3.31), але без умов (3.23). Отже, нехтування умовами лінійної залежності (3.23) є не що інше, як заміна вихідного базису $\{\Psi_{\sigma}(\mathbf{r})\}$ на систему ортогоналізованих плоских хвиль. При малій величині неортогональності функцій $\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ таке наближення цілком допустиме, наприклад у випадку простих металів, бо $\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ є нульовим наближенням для базисних функцій $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Однак у строгому підході гамільтоніан електроніонної моделі має форму (3.16) – (3.17), або ж еквівалентну їй (3.25) – (3.26) при умовах (3.23).

4. Потенціали електрон-іонних взаємодій

Розглянемо особливості потенціалів ефективних електрон - іонних взаємодій, що фігурують у гамільтоніані (3.25). З формул (3.12), (3.26) – (3.28) видно їх багаточастинковий характер відносно іонів. Як приклад приведемо тут функцію $a_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$:

$$\begin{aligned} a_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}) &= \frac{1}{V} \sum_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j} \times \\ &\times \{a_2^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}) + \sum_{l(\neq j)} a_2^{(1)}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}|l) + \\ &+ \sum_{l_1 \neq l_2 (\neq j)} a_2^{(2)}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}|l_1, l_2) + \dots\}. \end{aligned} \quad (4.1)$$

При цьому $a_2^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$ – провідний член, $a_2^{(1)}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}|l)$ – поправка, що описує внесок l -го іона у взаємодію електрона з j -тим іоном. Ця поправка експоненційно спадає на великих відстанях між іонами.

В цій роботі досліджено основний член $a_2^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$ у наближенні Хартрі-Фока (це наближення, як відзначено вище, отримуємо при $\gamma_n(\dots) = 0$ у (3.12)). При розрахунках використано хвильові функції локалізованих електронів внутрішніх оболонок одновалентних іонів роботи [9], задані в аналітичній формі:

$$\begin{aligned} \varphi_{\lambda}(r) &= R_n(\rho) Y_{lm}(\Theta, \varphi), \\ R_n(\rho) &= \sum_{i=1}^{k_n} C_i \rho^{n_i-1} \exp(-\alpha_i \rho). \end{aligned} \quad (4.2)$$

Тут $\lambda \equiv (n, l, m)$ – набір квантових чисел стану, $\rho = |\mathbf{r}|/a_0$ (a_0 – радіус Бора), $Y_{lm}(\Theta, \varphi)$ – нормовані сферичні функції, c_i, n_i, α_i – числові коефіцієнти [9].

На рис. 1 приведено графіки потенціалу $a_2^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$ у випадку літію як функції модуля вектора \mathbf{q} при фіксованих значеннях модуля вектора \mathbf{k} для випадків паралельних та перпендикулярних векторів \mathbf{k} і \mathbf{q} .

Відмітимо, що при подальших розрахунках характеристик системи потенціали електрон-іонних взаємодій будуть використовуватись саме в імпульсному представленні. Але з метою більш наочного представлення отриманих результатів розглянемо функцію

$$a_2(k|\mathbf{r}) = (4\pi)^{-1} V^{-1} \int d\Omega_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} a_2^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}). \quad (4.3)$$

Можна побачити, що асимптотика $a_2(k|\mathbf{r})$ на великих відстанях від іона визначається потенціалом Хартрі. На відстанях, співмірних з розмірами іона, функція має складну поведінку і в загальному випадку не володіє сферичною симетрією. З метою спрощення засереднимо функцію (4.3) за кутовими змінними вектора \mathbf{r} і введемо

$$\tilde{a}_2(k|\rho) = (4\pi)^{-1} \int d\Omega_{\mathbf{r}} a_2(k|\mathbf{r}). \quad (4.4)$$

На рис. 2 – 4 приведено графіки потенціалу $\tilde{a}_2(k|\rho)$ при різних значеннях k , розраховані для випадку однозарядних лужних металів Li, Na, K. Тут же зображено потенціал Хартрі, у який вони переходять при $k \rightarrow \infty$. Крім цього, незалежно від значення k функція $\tilde{a}_2(k|\rho)$ має асимптотику, що співпадає з потенціалом Хартрі, на великих ($\rho \geq 4$) та малих ($\rho \ll 1$) відстанях від ядра. Врізки ілюструють характер потенціалу на відстанях, співмірних з розмірами іона. Вже на прикладі літію добре видно коректність поведінки цього потенціалу: кулонівське притягання на великих відстанях ($\rho > 4$); потенціальна яма, що відповідає можливому $2s$ -стану електрона ($1, 1 < \rho < 4$); потенціальний бар'єр, зумовлений наявністю локалізованих електронів, висота якого зменшується при збільшенні k ($0, 3 < \rho < 1, 1$) та притягання до ядра на малих відстанях ($\rho < 0, 3$) з асимптотикою $-2Q/\rho$ при $\rho \rightarrow 0$. Зауважимо, що другий потенціальний бар'єр з'являється не в натрію, як це очікувалось, а лише у калію. Найбільш ймовірною причиною цього є близькість локалізації $1s$ - та $2s$ -оболонки, в результаті чого їх потенціальні бар'єри не розділяються. Але внесок $1s$ -оболонки у формування бар'єра можна побачити при більших значеннях k , коли вплив $2s$ -оболонки стає меншим. Наприклад, при $k = 3$ (рис.3), коли пік, зумовлений другою електронною оболонкою, вироджується у перегин, бачимо чіткий вузький мінімум в області менших ρ , зумовлений наявністю $1s$ -оболонки.

Для порівняння досліджуваних потенціалів електрон-іонної взаємодії з відомими псевдопотенціалами зробимо ще одне спрощення, виконуючи засереднення в межах сфери Фермі електронного газу, густина якого дорівнює густині електронів провідності в даному металі, і введемо

$$\tilde{a}_2(\rho) = \frac{3}{k_F^3} \int_0^{k_F} dk k^2 \tilde{a}_2(k|\rho). \quad (4.5)$$

Таким способом нами розраховані потенціали у випадку металів Li, Na, K, Al, Mg, Rb, Sr, Y. Для прикладу на рис. 5 приведено потенціал $\tilde{a}_2(\rho)$ для металічного літію, а для порівняння показано також добре відомі псевдопотенціали Ашкрофта [10], Краско-Гурського [11] та Гамана [12]. Як видно з рисунка, розрахований потенціал, будучи близьким до модельних за межами іона, якісно відрізняється від них в області кора, виявляючи тут фізично більш зрозумілу поведінку. Розрахунки для інших металів показали, що потенціали $\tilde{a}_2(k|\rho)$ мають форму, подібну до $\tilde{a}_2(\rho)$ при $k \leq 1$. У випадку металів з багатоелектронними іонами можна спостерігати наявність кількох максимумів відштовхування, зумовлених ортогональністю хвильових функцій колективізованих і локалізованих електронів.

5. Закінчення

При формулюванні багатоелектронної теорії металу можна виділити кілька етапів. Перший з них передбачає послідовну мікроскопічну побудову електрон-іонної моделі. Нами запропоновано статистичний мікроскопічний підхід до розв'язку цієї задачі (переходу від електрон-ядерної до електрон-іонної моделі металу). В результаті засереднення статистичного оператора електрон-ядерної моделі за станами локалізованих електронів одержано ефективний гамільтоніан підсистеми електронів провідності в полі адіабатичних іонів з нелокальними багаточастинковими електрон-іонними взаємодіями. Показано, що в рамках строгого мікроскопічного підходу гамільтоніан електрон-іонної моделі неможливо привести до напівфеноменологічної форми (1.1), (1.2), яка широко використовується в сучасній теорії металів; це стає можливим лише при використанні певних наближень.

Досліджено парні потенціали електрон-іонної взаємодії, які якісно відрізняються від модельних псевдопотенціалів. Ці відмінності мають цілком ясний фізичний зміст. Зокрема, характер поведінки потенціалу в області кора цілком відповідає електронній структурі

іона. Згадані особливості суттєві як з евристичної, так і розрахункової точок зору.

Зауважимо, що розрахунки потенціалів у координатному представленні виконано лише з ілюстративною метою та для порівняння з відомими псевдопотенціалами. Однак розрахунок конкретних характеристик металу передбачає використання багаточастинкових ефективних нелокальних потенціалів в імпульсному представленні.

Література

- [1] Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. *Теория псевдопотенциала* (Мир, Москва, 1973).
- [2] Harrison W.A. *Pseudopotentials in the Theory of Metals* (W.A. Benjamin, New York, 1966).
- [3] Бровман Е.Т., Каган Ю.М., Холас А. // *ЖЭТФ*, **61**, 737 (1971).
- [4] Бровман Е.Т., Каган Ю.М. // *УФН*, **112**, 369 (1974).
- [5] Ваврух М.В., Крохмальський Т.Є. // *ДАН УРСР (А)*, **3**, 54 (1986).
- [6] Girardeau M.D. // *J. Math. Phys.*, **12**, 165 (1971).
- [7] Ваврух М.В., Солов'ян В.Б. // *УФЖ*, **36**, No 4, 630 (1991).
- [8] Ваврух М.В., Крохмальський Т.Є. *Статистический оператор подсистемы коллективизированных электронов с многочастичными нелокальными псевдопотенциалами* (Препринт ИТФ АН УССР, ИТФ-83-49Р, Киев, 1983).
- [9] Clementi F., Roetti C. // *Atomic Data and Nucl. Data Tabl.*, **14**, 177 (1974).
- [10] Ashcroft N.W. // *Phys. Lett.*, **23**, 48 (1966).
- [11] Гурский З.А., Краско Г.Л. // *ДАН СССР*, **197**, 810 (1971).
- [12] Bachelet G.B., Hamann D.R., Schlüter M. // *Phys. Rev. B*, **26**, No 8, 4199 (1982).

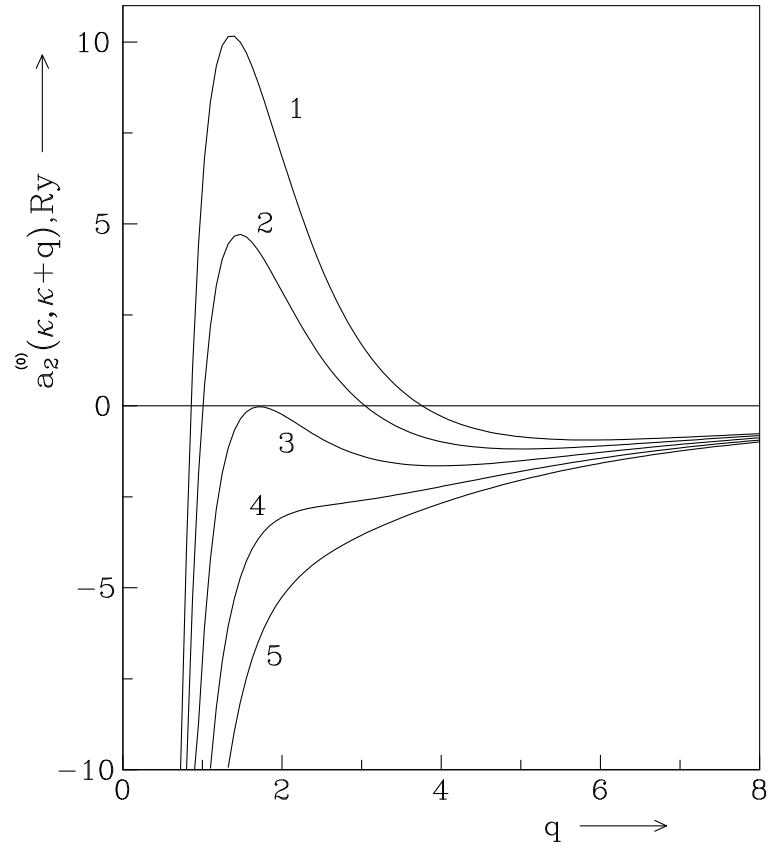


Рис. 1а: Парний нелокальний потенціал електрон-іонної взаємодії $a_2^{(0)}(\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k})$ літію в імпульсному представленні як функція $q = |\mathbf{q}|a_0$, розрахований при різних $k = |\mathbf{k}|a_0$ (випадок паралельних векторів \mathbf{k} і \mathbf{q}). Значенню $k = 0$ відповідає крива 1, $k = 0,25$ – крива 2, $k = 0,5$ – крива 3, $k = 0,75$ – крива 4, $k = 1,0$ – крива 5.

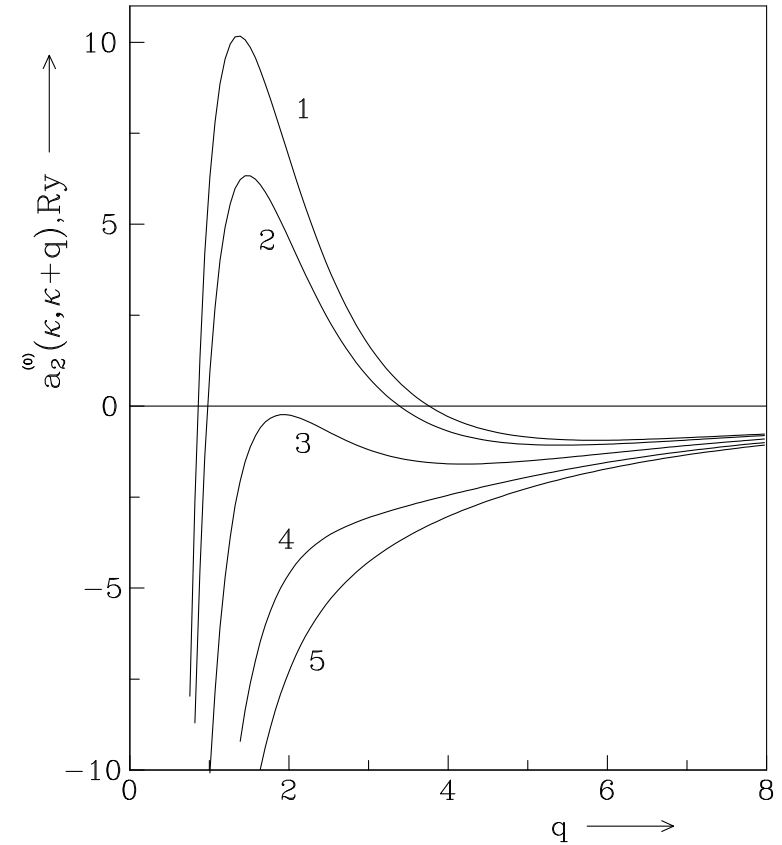


Рис. 1б: Потенціал $a_2^{(0)}(\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k})$ літію у випадку перпендикулярних векторів \mathbf{k} і \mathbf{q} ($k = 0$ – крива 1, $k = 0,5$ – крива 2, $k = 1,0$ – крива 3, $k = 1,5$ – крива 4, $k = 2,0$ – крива 5).

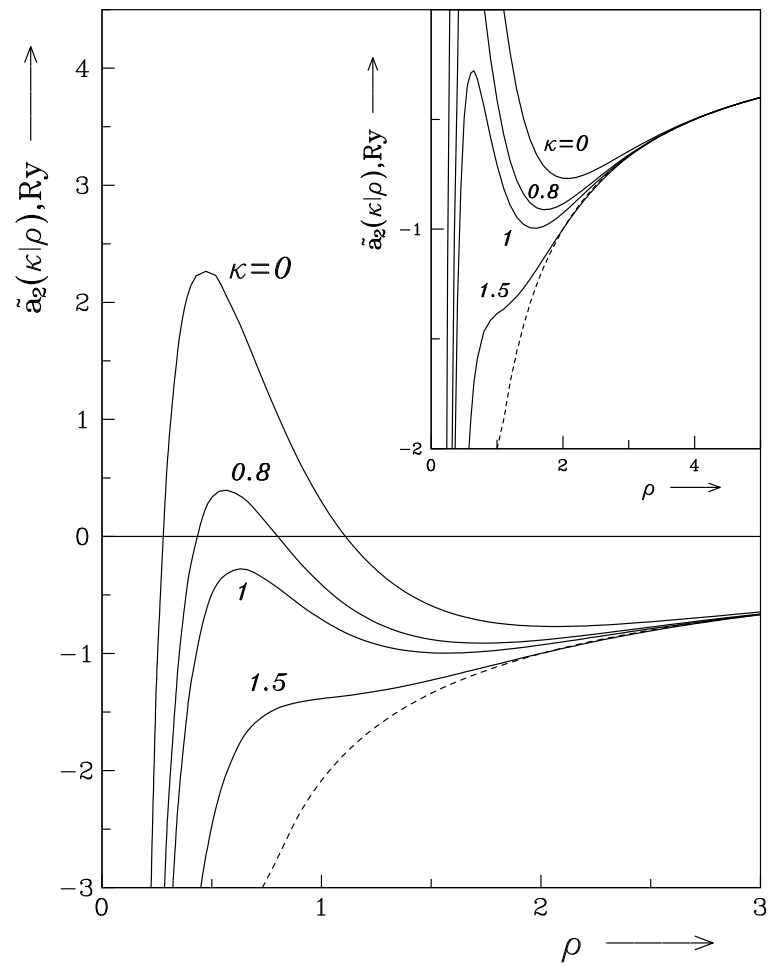


Рис. 2: Потенціал електрон-іонної взаємодії літію $\tilde{a}_2(k|\rho)$ в координатному представленні при різних значеннях k . Пунктирною лінією представлено потенціал Хартрі. Врізка ілюструє поведінку потенціалу на великих відстанях.

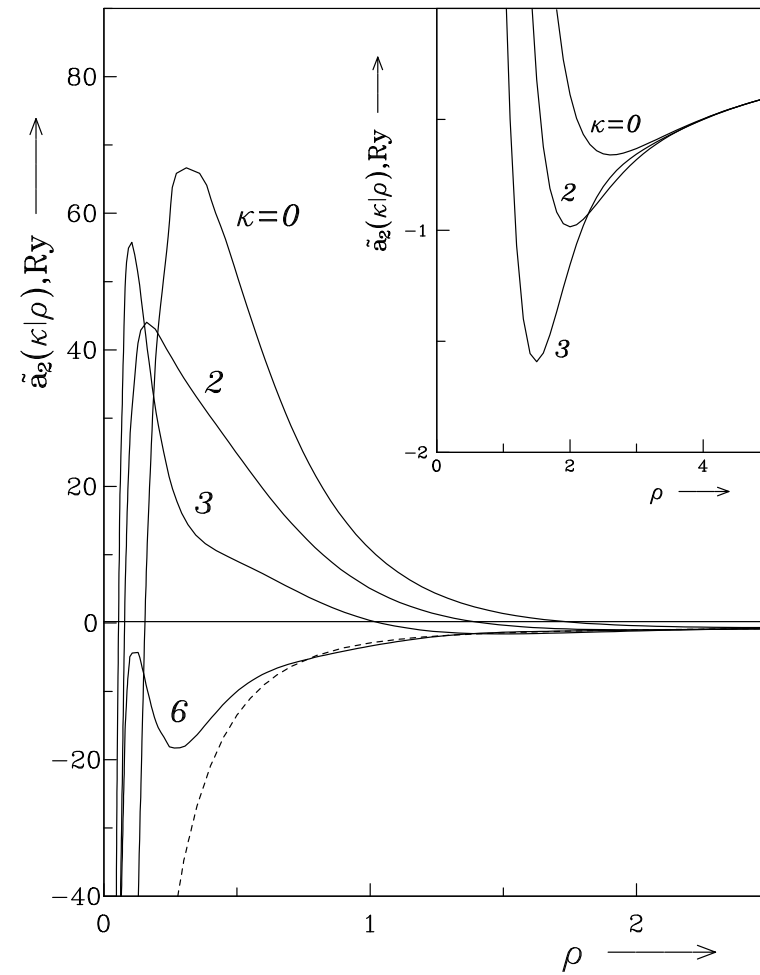


Рис. 3: Потенціал $\tilde{a}_2(k|\rho)$ для випадку іона натрію. (Позначення ті ж, що й на рис. 2).

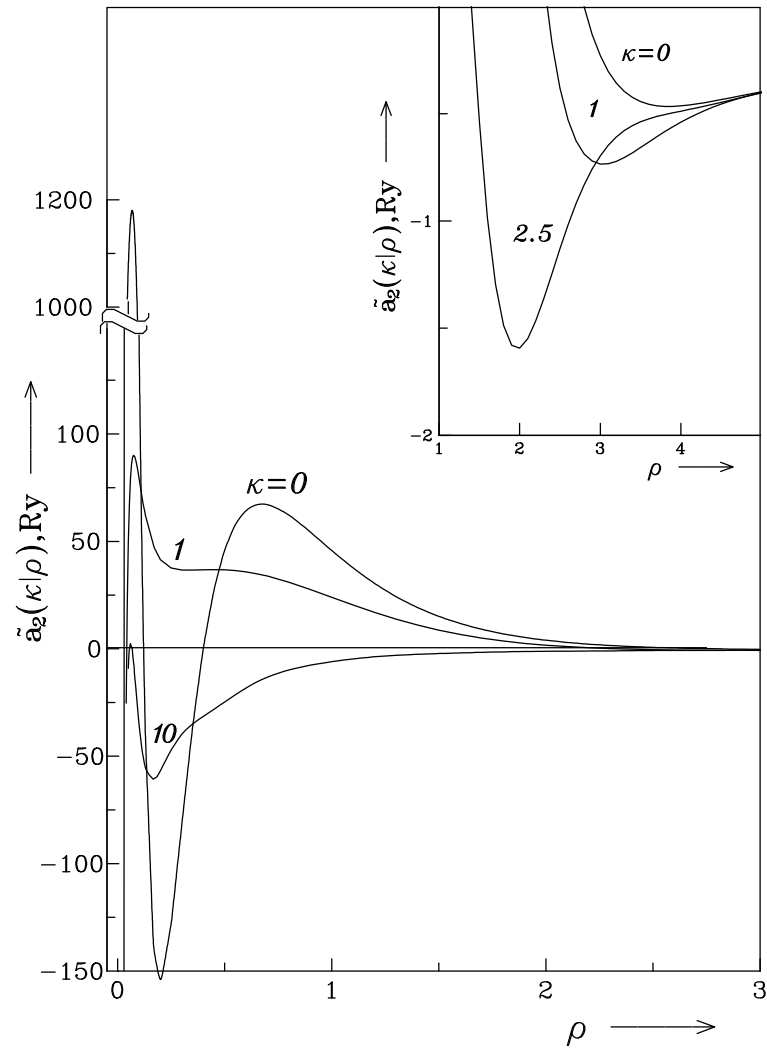


Рис. 4: Потенціал $\tilde{a}_2(k|\rho)$ для випадку іона калію. (Позначення ті ж, що й на рис. 2).

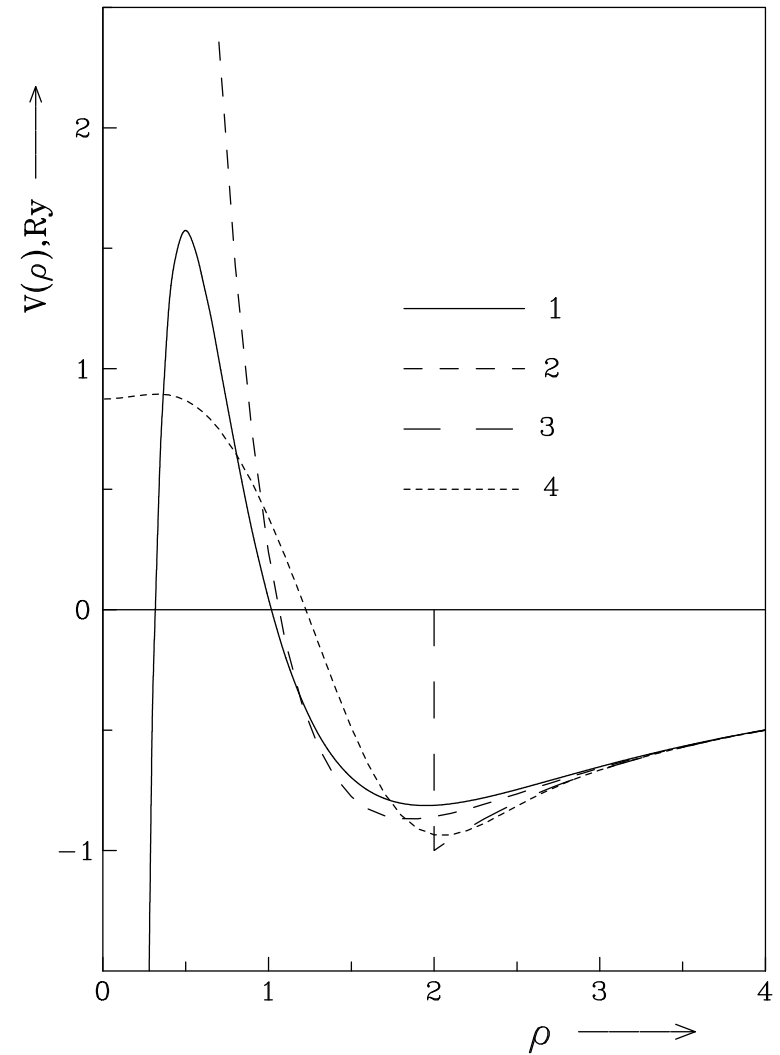


Рис. 5: Порівняння ефективного потенціалу $\tilde{a}_2(\rho)$ (крива 1) з модельними псевдопотенціалами Краско-Гурського (крива 2), Ашкрофта (крива 3) та Гамана (крива 4) у випадку літію.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Маркіян Васильович Ваврух
Ярослав Мар'янович Мулява

ПОБУДОВА МІРОСКОПІЧНОЇ ЕЛЕКТРОН-ІОННОЇ МОДЕЛІ МЕТАЛУ З
НЕЛОКАЛЬНИМИ ВЗАЄМОДІЯМИ

Роботу отримано 30 квітня 1996 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії модельних
спінових систем

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені