

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-99-06U

Куштай Я.В.*, Солов'ян В.Б.

Застосування циклічного перетворення статистичної суми до
опису електрон-іонної моделі металу

*Управління освіти облдержадміністрації, 290008, Львів, Просвіти, 4а

УДК: 537.31; 538.945

PACS: 05.30.Fk

Застосування циклічного перетворення статистичної суми
до опису електрон-іонної моделі металу

Куштай Я.В., Солов'ян В.Б.

Анотація. Запропонований раніше для опису моделі електронної рідини метод циклічного перетворення статистичної суми узагальнено на випадок більш реалістичної моделі металу. Розглянуто два варіанти циклічного перетворення. В першому з них циклічне перетворення стосується моделі електронної рідини як базисної системи, у другому циклічне перетворення відноситься до підсистеми електронів провідності в полі іонів. Статистичне засереднення за станами електронної підсистеми в цьому методі еквівалентне перенормованій теорії збурень, побудованій на ефективних потенціалах взаємодії типу квантових пакетів. Розраховано двочастинкові потенціали ефективних міжіонних взаємодій іонної моделі металу та енергію зв'язку неперехідних металів.

The application of the partition function cyclic transformation for the description of the electron-ion model of metal

Kushtai Ya.V., Solovyan V.B.

Abstract. A method of the partition function cyclic transformation which was suggested recently by the authors for the electron liquid model is generalized for a more realistic model of metal. Two variants of cyclic transformation are investigated. The first variant applies to the electron liquid model as a reference system. The second one applied to the conductive electron subsystem in the metallic ions field. As it has been shown the statistical averaging on the electron subsystem quantum states in this method is equivalent to a some renormalized perturbation theory, which is based on the effective pair interactions with the quantum packet-like potentials. The pair potentials of the effective interionic interactions for the ionic model of metal and the bonding energy for some non-transition metals are calculated.

1. Вступ

В роботі [1] запропоновано метод дослідження сильно неідеальних однорідних фермі-систем, що ґрунтується на циклічному перетворенні статистичної суми у великому канонічному ансамблі

$$Z(\mu) = \text{Sp}\{\exp[-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})]\} . \quad (1)$$

Тут β – обернена температура, μ – змінна хімічного потенціалу, $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, де \hat{H}_0 – оператор кінетичної енергії, \hat{V} – оператор локальної двочастинкової взаємодії. За допомогою ермітового оператора \hat{W} , який комутує з операторами числа частинок \hat{N} та енергії взаємодії \hat{V} , виконується циклічне перетворення шпура [1, 2]

$$\begin{aligned} Z(\mu) &= \text{Sp}\{\exp(-\hat{W}) \exp[-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})] \exp(\hat{W})\} = \\ &= \text{Sp}\left\{\exp[-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N} + \hat{K}(w) + \hat{L}(w))]\right\} , \quad (2) \\ \hat{K}(w) &= [\hat{H}_0, \hat{W}]_-, \quad \hat{L}(w) = \frac{1}{2} [[\hat{H}_0, \hat{W}]_-, \hat{W}]_- . \end{aligned}$$

Якщо підібрати \hat{W} таким чином, щоб оператор

$$\hat{V} + \hat{L}(w) \quad (3)$$

комутував із операторами \hat{H}_0 та $\hat{K}(w)$, тоді статистичну суму можемо записати у такому вигляді:

$$\begin{aligned} Z(\mu) &= \text{Sp}\{\exp[-\beta(\hat{V} + \hat{L}(w))]\} \times \\ &\times \exp[-\beta(\hat{H}_0 - \mu\hat{N} + \hat{K}(w))] . \quad (4) \end{aligned}$$

В роботі [1] показано, що у випадку моделі електронної рідини оператор \hat{W} має таку структуру:

$$\begin{aligned} \hat{W} &= \sum_{n \geq 2} \hat{W}_n(\mu) , \\ \hat{W}_n(\mu) &= (n!)^{-1} V^{1-n} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \nu_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \times \\ &\times \delta_{\mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{q}_n, 0} \hat{I}_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) , \quad (5) \end{aligned}$$

де коефіцієнти $\nu_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$ задовільняють системі нелінійних інтегральних рівнянь,

$$\hat{I}_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n} \sum_{s_1, \dots, s_n} a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1, s_1}^+ \dots a_{\mathbf{k}_n + \mathbf{q}_n, s_n}^+ a_{\mathbf{k}_n, s_n} \dots a_{\mathbf{k}_1, s_1} . \quad (6)$$

Як впливає з явного вигляду оператора $\hat{L}(w)$

$$\begin{aligned} -\beta[\hat{V} + \hat{L}(w)] &= \hat{N}^2 \nu_1 N^{-1}(\mu) = \hat{N}^2 \beta \nu_0 V^{-1} , \quad (7) \\ \nu_0 &= V^{-1} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \epsilon_{\mathbf{q}} \nu_2^2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) . \end{aligned}$$

Моделю систему, яка описується статистичним оператором

$$\hat{P}_B = \exp\{\beta \hat{N}^2 V^{-1} \nu_0 - \beta[\hat{H}_0 - \mu\hat{N}]\} , \quad (8)$$

будемо використовувати як базисну при розрахунку $Z(\mu)$. Використавши зображення взаємодії у (4), одержимо такий вираз для статистичної суми:

$$\begin{aligned} Z(\mu) &= Z_B(\mu) \langle \hat{S} \rangle_B , \quad (9) \\ \hat{S} &= T \exp\left\{-\int_0^\beta d\beta' e^{\beta'(\hat{H}_0 - \mu\hat{N})} \hat{K}(w) e^{-\beta'(\hat{H}_0 - \mu\hat{N})}\right\} . \end{aligned}$$

Тут

$$Z_B(\mu) = \text{Sp} \hat{P}_B = \exp(-\beta \Omega_B(\mu)) - \quad (10)$$

статистична сума базисної системи, а $\Omega_B(\mu)$ – її термодинамічний потенціал; символ $\langle \dots \rangle_B$ означає статистичне засереднення за станами базисної системи, яке фактично виконується так само, як і за станами ідеальної (без взаємодії).

В роботах [1,2] показано, що наближення хаотичних фаз при розрахунку $\langle \hat{S} \rangle_B$ в цій схемі дає такі ж результати для бінарної функції розподілу, кореляційної енергії, розподілу електронів за імпульсами для основного стану моделі електронної рідини, як і наближення локального поля [3] у звичайній теорії збурень. Ефективною поправкою на локальне поле тут є

$$G_q^0 = 1 - 2\epsilon_{\mathbf{q}} \nu_2^2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) N(VV_q)^{-1} , \quad (11)$$

де V_q – фур'є-зображення потенціалу Кулона. Функція (11) має загальні властивості поправки на локальне поле цієї моделі і змінюється в границях від нуля до одиниці, квадратична відносно q в області малих імпульсів

$$G_q^0 \simeq \gamma(q/k_F)^2 + \dots , \quad (12)$$

слабо залежить від хвильового вектора при великих $|\mathbf{q}|$. Циклічне перетворення розширює область параметра неідеальності r_s , у якій

застосовне наближення хаотичних фаз, приблизно у 10 разів ($0 \leq r_s \leq 10, 0$).

В цій роботі циклічне перетворення використано для опису більш реалістичних моделей, а саме електрон-іонних моделей металу як з локальними, так і з нелокальними потенціалами взаємодії. Розглянуто два варіанти: в першому з них циклічне перетворення застосовано для опису моделі електронної рідини, у другому – підсистеми колективізованих електронів у полі іонів. Кожному з цих варіантів відповідає своя форма перенормованої теорії збурень за ефективними потенціалами електрон-іонної взаємодії.

2. Електрон-іонна модель металу з локальними взаємодіями (базисний підхід на основі циклічного перетворення)

Розглянемо традиційну модель металу, що складається з N електронів і $N_i = N/z$ іонів валентності z в об'ємі V ($N, V \rightarrow \infty; N/V = \text{const}$) з гамільтоніаном

$$\hat{H}_{ei} = \hat{H} + \hat{V}_{ei} + \hat{H}_i(R), \quad (13)$$

де $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ – гамільтоніан моделі електронної рідини в базисі плоских хвиль,

$$\hat{V}_{ei} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} V_{ei}(\mathbf{q}) S_{-\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}, s} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, s}^+ a_{\mathbf{k}, s} - \quad (14)$$

оператор двочастинкової електрон-іонної взаємодії, в якому $V_{ei}(\mathbf{q})$ – фур'є-образ локального потенціала,

$$S_{\mathbf{q}} = \sum_{j=1}^{N_i} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_j) - \quad (15)$$

структурний фактор іонної підсистеми, \mathbf{R}_j – радіус-вектор j -го іона. Беручи до уваги умову електронейтральності, будемо вважати, що $V_{ei}(q)$ при $\mathbf{q} = 0$ не містить кулонівської складової, тобто

$$V_{ei}(0) = \lim_{q \rightarrow 0} \{V_{ei}(q) + 4\pi z e^2 / q^2\}. \quad (16)$$

У формулі (13) $\hat{H}_i(R)$ – гамільтоніан іонної підсистеми з ефективними потенціалами взаємодії між частинками, записаний в координатному зображенні.

Розглянемо електронну задачу для моделі (13) в адіабатичному наближенні. Виконаємо циклічне перетворення статистичної суми з оператором \hat{W} у формі (5):

$$\begin{aligned} Z_{ei}(\mu) &= \text{Sp} \{ \exp(-\hat{W}) \exp[-\beta(\hat{H}_{ei} - \hat{H}_i(\mathbf{R}) - \mu N)] \exp \hat{W} \} = \\ &= \text{Sp} \{ \exp[-\beta(\hat{H}_{ei} - \hat{H}_i(\mathbf{R}) - \mu \hat{N} + \hat{K}(w) + \hat{L}(w))] \}, \quad (17) \\ \hat{K}(w) &\equiv [\hat{H}_0, \hat{W}]_-, \quad \hat{L}(w) \equiv \frac{1}{2} [[\hat{H}_0, \hat{W}]_-, \hat{W}]_-. \end{aligned}$$

Підкреслимо, що \hat{W} відповідає моделі електронної рідини, він комутує з \hat{N} та \hat{V} , а отже і з \hat{V}_{ei} . Нехай оператор $\hat{V} + \hat{L}(w)$ комутує з \hat{H}_0 та $\hat{K}(w)$, а також з $\hat{V}_{ei}(q)$. Через це

$$\begin{aligned} Z_{ei}(\mu) &= \text{Sp} \{ \exp[-\beta(\hat{V} + \hat{L}(w))] \times \\ &\exp[-\beta(\hat{H}_0 - \mu \hat{N} + \hat{K}(w) + \hat{V}_{ei})] \}. \quad (18) \end{aligned}$$

Беручи до уваги рівність (7), маємо такий остаточний вираз для статистичної суми:

$$Z_{ei}(\mu) = Z_B(\mu) \langle T \{ \hat{S} \hat{S}_{ei} \} \rangle_B = Z(\mu) \langle \hat{S}_{ei} \rangle_e \equiv Z(\mu) \frac{\langle T \{ S S_{ei} \} \rangle_B}{\langle T S \rangle_B}, \quad (19)$$

де T – оператор хронологічного впорядкування, а символ $\langle \dots \rangle_B$ означає статистичне засереднення за станами базисної моделі із статистичним оператором (8).

Перейдемо до частотного зображення в S -матрицях [1], записуючи їх у вигляді

$$\begin{aligned} \hat{S} &= \exp \left\{ - \sum_{n \geq 2} \frac{\hbar^2}{m} (\beta V)^{1-n} [(n-1)!]^{-1} \times \right. \\ &\quad \left. \times \sum_{x_1, \dots, x_n} \delta_{x_1 + \dots + x_n, 0} \nu_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \hat{f}_{x_1} \hat{\rho}_{x_2} \dots \hat{\rho}_{x_n} \right\}, \quad (20) \\ \hat{S}_{ei} &= \exp \left\{ - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} V_{ei}(q) S_{-\mathbf{q}} \hat{\rho}_{\mathbf{q}, 0} \right\}, \end{aligned}$$

де

$$\hat{\rho}_x = \hat{\rho}_{\mathbf{q}, \nu} = \sum_{\mathbf{k}, s, \nu^*} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, s}^+ (\nu^* + \nu) a_{\mathbf{k}, s} (\nu^*) - \quad (21)$$

спектральне зображення оператора електронної густини,

$$\hat{f}_x = \hat{f}_{\mathbf{q}, \nu} = \sum_{\mathbf{k}, s, \nu^*} \left(\mathbf{k} + \frac{\mathbf{q}}{2}, \mathbf{q} \right) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, s}^+ (\nu^* + \nu) a_{\mathbf{k}, s} (\nu^*), \quad (22)$$

$x \equiv (\mathbf{q}, \nu)$, де $\nu = 2n\pi\beta^{-1}$ – частоти Бозе-Мацубари [4]. Оператори

$$a_{\mathbf{k},s}(\nu^*) = \beta^{-1/2} \int_0^\beta a_{\mathbf{k},s}(\beta') \exp(i\nu^* \beta') d\beta', \quad (23)$$

де $\nu^* = (2n+1)\pi\beta^{-1}$ – частоти Фермі-Мацубари [4], є суперпозицією фермі-операторів у зображенні взаємодії.

Розкладаючи оператор \hat{S}_{ei} в степеневий ряд, засереднюючи почленно за станами моделі електронної рідини і приводячи результат до експонентної форми, одержуємо термодинамічний потенціал моделі (13):

$$\begin{aligned} \Omega_{ei}(\mu) &= -\beta^{-1} \ln Z_{ei}(\mu) = \Omega(\mu) + N(\mu) N_i V^{-1} V_{ei}(0) + \sum_{n \geq 2} \Omega_n(\mu), \\ \Omega_n(\mu) &= (-1)^{n-1} V^{-n} (n!)^{-1} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \delta_{\mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{q}_n, 0} V_{ei}(\mathbf{q}_1) \cdots V_{ei}(\mathbf{q}_n) \times \\ &\times S_{-\mathbf{q}_1} \cdots S_{-\mathbf{q}_n} \tilde{\mu}_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n; 0, \dots, 0). \end{aligned} \quad (24)$$

Тут

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n; 0, \dots, 0) &= \beta^{-1} \langle \hat{\rho}_{\mathbf{q}_1, 0} \cdots \hat{\rho}_{\mathbf{q}_n, 0} \rangle_e^{\text{ЗБ}} \equiv \\ &\equiv \beta^{-1} \langle T \{ \hat{S} \hat{\rho}_{\mathbf{q}_1, 0} \cdots \hat{\rho}_{\mathbf{q}_n, 0} \} \rangle_B^{\text{ЗБ}} \{ T \hat{S} \}_B^{-1} - \end{aligned} \quad (25)$$

статична границя n -частинкової кумулянтної динамічної кореляційної функції моделі електронної рідини – зв'язне середнє від добутку n операторів $\hat{\rho}_{\mathbf{q}, 0}$.

Двочастинкова динамічна кореляційна функція $\tilde{\mu}_2(x, -x)$ розрахована в роботі [1]:

$$\mu_2(x, -x) = \tilde{\mu}_2^0(x, -x) \left\{ 1 + \frac{V_q}{V} \tilde{\mu}_2^0(x, -x) [1 - G_x] \right\}^{-1}, \quad (26)$$

Використовуючи наближення хаотичних фаз для оператора $\hat{K}(w)$, легко одержати вирази для вищих кореляційних функцій:

$$\tilde{\mu}_3(x_1, x_2, x_3) = \tilde{\mu}_3^0(x_1, x_2, x_3) \prod_{i=1}^3 [1 + L(x_i)]^{-1}; \quad (27)$$

$$\tilde{\mu}_4(x_1, -x_1, x_2, -x_2) = \tilde{\mu}_3^0(x_1, -x_1, x_2, -x_2) \prod_{i=1}^2 [1 + L(x_i)]^{-2}; \dots$$

Тут $\tilde{\mu}_n^0(x_1, \dots, x_n)$ – n -частинкові динамічні кумулянтні кореляційні функції ідеального виродженого електронного газу [5, 6],

$$L(x) = \frac{V_q}{V} \tilde{\mu}_2^0(x, -x) [1 - G_x]. \quad (28)$$

Розклад (24) є одночасно розкладом за потенціалами електрон-іонної взаємодії і за n -частинковими кореляційними функціями моделі електронної рідини. Якщо відносно потенціалів $V_{ei}(q)$ (24) має стандартну структуру, то кореляційні функції $\tilde{\mu}_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n; 0, \dots, 0)$ відповідають наближенню локального поля для моделі сильно неідеальної електронної рідини.

Перейдемо до вільної енергії. З умови $\frac{d}{d\mu} \Omega_{ei}(\mu) = -N$ знаходимо, що хімпотенціал рівний

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_e + \delta\mu, \\ \delta\mu &\simeq - \left[\frac{d^2 \Omega}{d\mu_e^2}(\mu_e) \right]^{-1} \frac{d}{d\mu_e} \{ \Omega_{ei}(\mu_e) - \Omega(\mu_e) \} + \dots, \end{aligned} \quad (29)$$

де μ_e – хімпотенціал моделі електронної рідини.

Враховуючи (29), запишемо вільну енергію моделі (13) в такій формі:

$$\begin{aligned} F_{ei} &= F + \{ \Omega_{ei}(\mu_e) - \Omega(\mu_e) \} - \\ &- \frac{1}{2!} \left[\frac{d^2 \Omega}{d\mu_e^2}(\mu_e) \right]^{-1} \left\{ \frac{d}{d\mu_e} [\Omega_{ei}(\mu_e) - \Omega(\mu_e)] \right\}^2 + \dots, \end{aligned} \quad (30)$$

де $F \equiv \Omega(\mu_e) + \mu_e N$ – вільна енергія базисної системи – моделі електронної рідини, яка не залежить від структури іонної підсистеми. Використовуючи тотожності

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{q}} S_{-\mathbf{q}} &= N_i + \sum_{i \neq j=1}^{N_i} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}, \\ S_{-\mathbf{q}_1} S_{-\mathbf{q}_2} S_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2} &= N_i + \sum_{k \neq i} e^{i\mathbf{q}_2(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_i)} + \sum_{k \neq j} e^{i(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2)(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j)} + \\ &+ \sum_{k \neq i} e^{i\mathbf{q}_1(\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_i)} + \sum_{i \neq j \neq k} e^{-i\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_i - i\mathbf{q}_2 \mathbf{R}_j + i(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) \mathbf{R}_k}, \dots, \end{aligned} \quad (31)$$

виділимо в F_{ei} безструктурну складову і енергію багаточастинкових ефективних взаємодій іонів:

$$F_{ei} = F + N_i \omega + \frac{1}{2!} \sum_{i \neq j=1}^{N_i} \Phi_2(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) + \frac{1}{3!} \sum_{i \neq j \neq k=1}^{N_i} \Phi_3(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k) + \dots \quad (32)$$

Тут ω – енергія іона в середовищі електронної рідини

$$\begin{aligned} \omega &= NV^{-1}V_{ei}(0) - \frac{1}{2!V^2} \sum_q \tilde{\mu}_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}; 0) V_{ei}^2(q) + \\ &+ \frac{1}{3!V^3} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \tilde{\mu}_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2; 0, 0, 0) \times \\ &\times V_{ei}(\mathbf{q}_1) V_{ei}(\mathbf{q}_2) V_{ei}(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) + \dots, \end{aligned} \quad (33)$$

а $\Phi_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n)$ – непрямі складові потенціалів ефективних n -частинкових взаємодій між іонами:

$$\begin{aligned} \Phi_2(R_i, R_j) &= \frac{1}{V} \sum_q e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \Phi_2(q), \\ \Phi_2(\mathbf{q}) &= -\frac{1}{V} V_{ei}^2(q) \tilde{\mu}_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}; 0, 0) + \frac{1}{V^2} V_{ei}(q) \sum_{q_2} V_{ei}(q_2) \times \\ &\times V_{ei}(\mathbf{q} + \mathbf{q}_2) \tilde{\mu}_3(\mathbf{q}, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q} - \mathbf{q}_2; 0, \dots, 0) + \dots, \\ \Phi_3(R_i, R_j, R_k) &= \frac{1}{V^2} \sum_{q_1, q_2} \Phi_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) \times \\ &\times e^{iq_1 R_i + iq_2 R_j - i(q_1 + q_2) R_k}, \\ \Phi_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) &\equiv \frac{1}{V} V_{ei}(q_1) V_{ei}(q_2) V_{ei}(-q_1 - q_2) \times \\ &\times \tilde{\mu}_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2; 0, \dots, 0) + \dots \end{aligned} \quad (34)$$

F_{ei} є вільною енергією підсистеми електронів провідності в полі іонів, без врахування прямої взаємодії між іонами, яка на великих відстанях описується законом Кулона. Ефективний гамільтоніан іонної моделі металу визначається сумою F_{ei} і оператора $\hat{H}_i(R)$:

$$\begin{aligned} F_{ei} + \hat{H}_i(R) &= F + N_i \omega + \hat{\mathcal{H}}_{ef}(R), \\ \hat{\mathcal{H}}_{ef}(\mathbf{R}) &= -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{j=1}^{N_i} \nabla_j^2 + \frac{1}{2!} \sum_{i \neq j=1}^{N_i} \tilde{\Phi}_2(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) + \\ &+ \frac{1}{3!} \sum_{i \neq j \neq k=1}^{N_i} \Phi_3(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k) + \dots, \end{aligned} \quad (35)$$

де $\tilde{\Phi}_2(R_i, R_j) \equiv Z^2 e^2 / R_{ij} + \Phi_2(R_i, R_j)$.

3. Нелокальна електрон-іонна модель металу

Модель (13) спрощено описує ефективну електрон-іонну взаємодію в металі. Як відомо, взаємодія електронів провідності з іонами описується оператором

$$\hat{V}_{ei} = \frac{1}{V} \sum_{q, k} S_{-q} V_{ei}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, s}^+ a_{\mathbf{k}, s} \quad (36)$$

з нелокальними матричними елементами $V_{ei}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$, які залежать не тільки від імпульса передачі, але також і від імпульса електрона провідності $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$. В методі модельних потенціалів функція $V_{ei}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$ моделюється (див. напр. [7]), в мікроскопічному підході вона може бути розрахована, як в роботі [8], де ефективний гамільтоніан електрон-іонної моделі металу одержано шляхом засереднення статистичного оператора точної електрон-ядерної моделі за станами електронів внутрішніх оболонок іонів. При цьому виникають також багаточастинкові (як за електронами, так і за іонами) взаємодії, але ми будемо нехтувати такими ефектами, розглядаючи модель (13) з оператором двочастинкової електрон-іонної взаємодії у формі (36).

При описі нелокальної моделі за базисну систему також виберемо взаємодіючий електронний газ, використовуючи циклічне перетворення типу (2)-(5) з оператором \hat{W} :

$$\begin{aligned} Z_{ei}(\mu) &= \text{Sp} \{ \exp(-\hat{W}) \exp[-\beta(\hat{H}_{ei} - \hat{H}_{i(R)} - \mu \hat{N})] \exp \hat{W} \} = \\ &= \text{Sp} \{ \exp[-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N} + \hat{K}(w) + \hat{L}(w) + e^{-\hat{W}} \hat{V}_{ei} e^{\hat{W}})] \}, \end{aligned} \quad (37)$$

Локальний оператор \hat{W} не комутує з нелокальним оператором взаємодії (36), через те

$$\begin{aligned} e^{-\hat{W}} \hat{V}_{ei} e^{\hat{W}} &= \hat{V}_{ei} + \sum_{n \geq 1} \hat{V}_n(w), \\ \hat{V}_n(w) &= \frac{1}{n!} \left[\left[\dots \left[\hat{V}_{ei}, \hat{W} \right]_-, \hat{W} \right]_-, \dots, \hat{W} \right]_-. \end{aligned} \quad (38)$$

Приведемо тут для прикладу два перших комутатори:

$$\hat{V}_1(w) = \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}'} S_{-q} \nu_2(\mathbf{q}', -\mathbf{q}') \sum_{\mathbf{k}, s} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}', s}^+ \hat{R}_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}') a_{\mathbf{q}, s},$$

$$\begin{aligned}
\hat{V}_2(w) &= \frac{1}{2V^3} \sum_{\mathbf{q}} S_{-q} \sum_{\mathbf{q}'} \nu_2(\mathbf{q}', -\mathbf{q}') \times \\
&\times \sum_{\mathbf{q}''} \nu_2(\mathbf{q}'', -\mathbf{q}'') \sum_{\mathbf{k}, s} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}'', s}^+ R_3(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}'') a_{\mathbf{k}, s} + \frac{1}{2V^3} \times \\
&\times \sum_{\mathbf{q}} S_{-q} \sum_{\mathbf{q}'} \nu_2(\mathbf{q}', -\mathbf{q}') \sum_{\mathbf{q}''} \nu_2(\mathbf{q}'', -\mathbf{q}'') \times \\
&\times \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \\ s_1, s_2}} a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}', s_1}^+ a_{\mathbf{k}_2+\mathbf{q}'', s_2}^+ \hat{R}_3(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}'') a_{\mathbf{k}_2, s_2} a_{\mathbf{k}_1, s_1}.
\end{aligned} \tag{39}$$

Тут введено такі позначення:

$$\begin{aligned}
\hat{R}_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}') &= \sum_{\mathbf{k}, s} [V_{ei}(\mathbf{k} + \mathbf{q} - \mathbf{q}', \mathbf{k} - \mathbf{q}') - V_{ei}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})] \times \\
&\times a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{q}', s}^+ a_{\mathbf{k}, s}; \\
\hat{R}_3(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}'') &= \sum_{\mathbf{k}, s} [V_{ei}(\mathbf{k} + \mathbf{q} - \mathbf{q}' - \mathbf{q}'', \mathbf{k} - \mathbf{q}' - \mathbf{q}'') + \\
&+ V_{ei}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}) - V_{ei}(\mathbf{k} + \mathbf{q} - \mathbf{q}', \mathbf{k} - \mathbf{q}') - \\
&- V_{ei}(\mathbf{k} + \mathbf{q} - \mathbf{q}'', \mathbf{k} - \mathbf{q}'')] a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{q}'-\mathbf{q}'', s}^+ a_{\mathbf{k}, s}.
\end{aligned} \tag{40}$$

У формулах (39) вектори $\mathbf{q}' \neq 0, \mathbf{q}'' \neq 0$, а \mathbf{q} приймає всі значення, включаючи нульове. Комутатори $\hat{V}_n(w)$ відмінні від нуля через нелокальність матричних елементів $V_{ei}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$. Оскільки нелокальність в цілому можна розглядати як поправку до локальних значень $V_{ei}(\mathbf{q}, 0)$, то оператори $\hat{V}_n(w)$ відіграють роль поправок і можуть бути враховані методами теорії збурень. Легко переконатися, що статистичні середні операторів $\hat{V}_1(w), \hat{V}_2(w)$ за базисним розподілом (або за станами ідеальної системи) рівні нулевим, на відміну від оператора $\hat{L}(w)$.

При нашому виборі оператора \hat{W} сума операторів $\hat{V} + \hat{L}(w)$ комутує з $\hat{K}(w)$, з \hat{H}_0 , а також з оператором $\exp(-\hat{w}) \hat{V}_{ei} \exp(\hat{w})$. У цьому випадку

$$\begin{aligned}
-\beta(\hat{V} + \hat{L}(w)) &= \hat{N}^2 \beta V^{-1} \nu_0, \\
\nu_0 &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \varepsilon_q \nu_2^2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}).
\end{aligned} \tag{41}$$

Застосовуючи зображення взаємодії, за аналогією з формулою (19) одержуємо такий вираз для статистичної суми:

$$\begin{aligned}
Z_{ei}(\mu) &= Z_B(\mu) \langle T \hat{S} \hat{S}_{ei} \rangle_B, \\
\hat{S} &= \exp \left\{ - \int_0^\beta d\beta' \cdot \hat{K}(w|\beta') \right\}, \\
\hat{S}_{ei} &= \exp \left\{ - \int_0^\beta d\beta' [\hat{V}_{ei}(\beta') + \sum_{n \geq 1} \hat{V}_n(w|\beta')] \right\},
\end{aligned} \tag{42}$$

а $\hat{K}(w|\beta'), \hat{V}_{ei}(\beta'), \hat{V}_n(w|\beta')$ – відповідні оператори у зображенні взаємодії. У частотному зображенні для матриці \hat{S}_{ei} маємо:

$$\begin{aligned}
\hat{S}_{ei} &= \exp \left\{ - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} S_{-q} \sum_{\substack{\mathbf{k}, s \\ \nu^*}} V_{ei}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, s}^+(\nu^*) a_{\mathbf{k}, s}(\nu^*) - \right. \\
&- \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{q}} S_{-q} \sum_{\mathbf{q}'} \nu_2(\mathbf{q}', -\mathbf{q}') \times \\
&\times \left. \sum_{\substack{\mathbf{k}, s \\ \nu_1^*}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}', s}^+(\nu_1^* + \nu) \hat{R}_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}' | \nu) a_{\mathbf{k}, s}(\nu_1) + \dots \right\},
\end{aligned} \tag{43}$$

де

$$\begin{aligned}
\hat{R}_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}' | \nu) &= \sum_{\substack{\mathbf{k}, s \\ \nu_2^*}} [V_{ei}(\mathbf{k} + \mathbf{q} - \mathbf{q}', \mathbf{k} - \mathbf{q}') - V_{ei}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})] \times \\
&\times a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{q}', s}^+(\nu_2^* - \nu) a_{\mathbf{k}, s}(\nu_2^*).
\end{aligned} \tag{44}$$

4. Циклічне перетворення для підсистеми електронів у полі іонів

Побудуємо тут циклічне перетворення для локальної електрон-іонної моделі металу (13), узагальнюючи методику роботи [1]. Не будемо застосовувати циклічне перетворення до базисної системи, а виконаємо відповідне перетворення на основі рівноправного врахування як міжелектронних, так і електрон-іонних взаємодій. Запишемо гамільтоніан електронної підсистеми в полі нерухомих іонів (з вра-

хуванням парних ефективних міжйонних взаємодій) на базисі плоских хвиль у такому вигляді:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ei} &= \hat{H}_0 + \hat{V}, \\ \hat{V} &= (2V)^{-1} \sum_{\mathbf{q}} \{ V_q \hat{I}_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) + 2V_{ei}(q) \hat{I}_1(\mathbf{q}) S_1(-\mathbf{q}) + \\ & V_{ii}(q) S_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \}. \end{aligned} \quad (45)$$

Тут функції $S_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \in n$ -частинковими структурними факторами іонної підсистеми, яку ми описуємо в координатному зображенні,

$$S_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = \sum_{l_1 \neq l_2 \neq \dots \neq l_n = 1}^{N_i} \exp \{ i[\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_{l_1} + \mathbf{q}_2 \mathbf{R}_{l_2} + \dots + \mathbf{q}_n \mathbf{R}_{l_n}] \}, \quad (46)$$

а $V_{ii}(q)$ – фур'є-образ потенціала первісної міжйонної взаємодії.

Структура оператора взаємодії \hat{V} підказує вибір ермітового оператора \hat{W} , який комутує з операторами \hat{V} та \hat{N} . Виберемо його у вигляді суми ефективних багаточастинкових (за електронами та іонами) взаємодій:

$$\begin{aligned} \hat{W}_{ei} &= \sum_{n \geq 2} \hat{W}_n, \\ \hat{W}_n &= V^{1-n} \sum_{l=0}^n [l!(n-l)!]^{-1} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n \neq 0} \nu_{l, n-l}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \times \\ & \times \hat{I}_l(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_l) S_{n-l}(\mathbf{q}_{l+1}, \dots, \mathbf{q}_n) \delta_{\mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{q}_n, 0}. \end{aligned} \quad (47)$$

Фізичний зміст коефіцієнтних функцій $\nu_{l, n-l}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$ такий самий, як і у випадку моделі електронної рідини: $\nu_{n,0}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$ описує ефективну n -електронну взаємодію, $\nu_{0,n}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$ – ефективну взаємодію між n іонами, а $\nu_{l, n-l}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$ описує ефективну n -частинкову взаємодію (що не зводиться до нижчого порядку) в комплексі n частинок, серед яких є l електронів і $n-l$ іонів.

Для коефіцієнтних функцій одержуємо систему інтегральних рівнянь типу згортки, яка узагальнює аналогічні рівняння для моделі електронної рідини [1]:

$$\begin{aligned} \hat{V} + \hat{L}_w &= \hat{V}_0 + \hat{N}^2 V^{-2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \varepsilon_q \nu_{2,0}^2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) + \\ & + \hat{N} N_i V^{-2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \varepsilon_q \nu_{1,1}^2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}); \end{aligned} \quad (48)$$

$$\begin{aligned} -V_{n,0}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) + \sum_{m \geq 2} \Psi_{n,0}^{(m)}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) + 2NV^{-1} \nu_2^2(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1) \times \\ \times \varepsilon_{\mathbf{q}_1} \delta_{n,2} + (1 - \delta_{n,2}) \nu_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \Phi_{n,0}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = 0; \\ -V_{ei}(\mathbf{q}) + 2NV^{-1} \varepsilon_q \nu_{2,0}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \nu_{1,1}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) + \\ + \sum_{m \geq 2} \Psi_{1,1}^{(m)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) = 0; \\ \nu_{0,2}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) = \beta \{ -V_{ii}(\mathbf{q}) + 2NV^{-1} \varepsilon_q \nu_{1,1}^2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) + \\ + \sum_{m \geq 3} \Psi_{0,2}^{(m)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \}; \dots \end{aligned}$$

Таким чином, рівняння для $\nu_{n,0}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$ збігаються з рівняннями для моделі електронної рідини, що зумовлено адіабатичністю задачі. Рівняння для $\nu_{1,1}(\mathbf{q}, -\mathbf{q})$ відзначається слабшою нелінійністю, а $\nu_{0,2}(\mathbf{q}, -\mathbf{q})$ визначається через $\nu_{2,0}(\mathbf{q}, -\mathbf{q})$, $\nu_{1,1}(\mathbf{q}, -\mathbf{q})$ та електронні функції вищого порядку. Наведемо список позначень, що використані при записі системи (48):

$$\begin{aligned} \hat{V}_0 &= (2V)^{-1} \{ \hat{N}^2 V_q + 2\hat{N} N_i V_{ei}(q) + N_i^2 V_{ii}(q) \}_{q=0}; \\ V_{2,0}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) &= V_{\mathbf{q}}, \\ V_{3,0}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) &= h^2 (2m)^{-1} \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, 0} \times \\ & \times \sum_{i \neq j=1}^3 (\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) \nu_2(\mathbf{q}_i, -\mathbf{q}_i) \nu_2(\mathbf{q}_j, -\mathbf{q}_j), \\ V_{4,0}(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_2) &= -4h^2 m^{-1} \nu_3(-\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) \times \\ & \times \{ (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) \nu_2(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1) + (\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1) \nu_2(\mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_2) \}; \dots \\ \Psi_{2,0}^{(2)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) &= h^2 m^{-1} V^{-1} \sum_{\mathbf{q}_1} (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}) \nu_2(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1) \times \\ & \times \nu_2(\mathbf{q} - \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}), \\ \Psi_{2,0}^{(3)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}|\xi) &= 2h^2 m^{-1} N(\mu) V^{-2} \sum_{\mathbf{q}_1} \{ \mathbf{q}_1^2 + (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}) \} \times \\ & \times \nu_2(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1) \nu_3(-\mathbf{q}_1, \mathbf{q}, \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}), \\ \Psi_{2,0}^{(4)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) &= h^2 N^2 m^{-1} V^{-3} \sum_{\mathbf{q}_1} \mathbf{q}_1^2 \nu_2(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1) \times \\ & \nu_4(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1, \mathbf{q}, -\mathbf{q}), \\ \Phi_{n,0}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) &= h^2 m^{-1} N(\mu) V^{-1} \sum_{i=1}^n \mathbf{q}_i^2 \nu_2(\mathbf{q}_i, -\mathbf{q}_i). \end{aligned} \quad (49)$$

$$\begin{aligned}
\Psi_{1,1}^{(2)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) &= -\hbar^2 (2mV)^{-1} \sum_{\mathbf{q}_1} (\mathbf{q}_1, \mathbf{q} - \mathbf{q}_1) \nu_{1,1}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}_1) \times \\
&\quad \times \nu_{1,1}(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}, \mathbf{q} - \mathbf{q}_1); \\
\Psi_{1,1}^{(3)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) &= \hbar^2 N_i (2mV^2)^{-1} \sum_{\mathbf{q}_1} (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}) \nu_{1,1}(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1) \times \\
&\quad \times \nu_{1,2}(\mathbf{q} - \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_1, -\mathbf{q}) + N \hbar^2 (mV^2)^{-1} \sum_{\mathbf{q}_1} \{q_1^2 \nu_{1,1}(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1) - \\
&\quad - \nu_{2,0}(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1) [(\mathbf{q}, \mathbf{q}_1) + (\mathbf{q}, \mathbf{q}_1 - \mathbf{q})]\} \times \\
&\quad \times \nu_{2,1}(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}, \mathbf{q} - \mathbf{q}_1); \\
\Psi_{0,2}^{(3)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) &= -\hbar^2 N (2mV^2)^{-1} \sum_{\mathbf{q}_1} q_1^2 \nu_{1,1}(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1) \times \\
&\quad \times \nu_{1,2}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}, -\mathbf{q} - \mathbf{q}_1);
\end{aligned}$$

Переходячи до частотного зображення, для S -матриці одержуємо в цьому варіанті:

$$\begin{aligned}
\hat{S} &= \tilde{T} \exp \left\{ -\frac{\hbar^2}{m} \sum_{n \geq 2} V^{1-n} \sum_{l=1}^n [l!(n-l)!]^{-1} \times \right. \\
&\quad \times \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \nu_{l, n-l}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \delta_{\mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{q}_n, 0} \times \\
&\quad \left. \times \sum_{\nu_1, \dots, \nu_l} \beta^{1-l} \delta_{\nu_1 + \dots + \nu_{l-1}, 0} \hat{f}_{x_1} \hat{\rho}_{x_2} \cdots \hat{\rho}_{x_l} S_{n-l}(\mathbf{q}_{l+1}, \dots, \mathbf{q}_n) \right\}. \quad (50)
\end{aligned}$$

Рівняння для всіх функцій $\nu_{l, n-l}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$ при $l \neq 0$ мають однакову структуру, подібну до структури рівнянь для функцій $\nu_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$ у випадку моделі електронної рідини.

Розглянемо більш детально рівняння для функції $\nu_{1,1}(\mathbf{q}, -\mathbf{q})$. В найпростішому наближенні врахуємо лише $\Psi_{1,1}^{(2)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q})$, покладаючи рівними нулеві $\Psi_{1,1}^{(m)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q})$ при $m \geq 3$. Введемо безрозмірну змінну $x = qa_0 n^{-1/3}$, де $n = \frac{N}{V} 4\pi a_0^3$, та безрозмірну функцію

$$y_{1,1}(x) = \nu_{1,1}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \cdot n^{7/6} (4\pi a_0^3)^{-1}, \quad (51)$$

а також представимо первісний потенціал електрон-іонної взаємодії в безрозмірній формі:

$$V_{ei}(q) = 4\pi e^2 a_0^2 n^{-2/3} v_{ei}(x). \quad (52)$$

В прийнятому наближенні одержуємо таке рівняння для $y_{1,1}(x)$:

$$\begin{aligned}
x^2 y_2(x) y_{1,1}(x) - v_{ei}(x) - (4\pi^2)^{-1} \times \\
\times \int d\mathbf{x}_1 (\mathbf{x}_1, \mathbf{x} - \mathbf{x}_1) y_{1,1}(\mathbf{x}_1) y_{1,1}(|\mathbf{x} - \mathbf{x}_1|) = 0. \quad (53)
\end{aligned}$$

Функція $y_2(x) = (4\pi a_0^3)^{-1} n^{7/6} \nu_{2,0}(\mathbf{q}, -\mathbf{q})$ досліджена в роботі [1]. Вона є універсальною функцією, незалежною від будь-яких фізичних параметрів моделі електронної рідини. Як видно з рівняння (53), таку ж універсальність має $y_{1,1}(x)$, однак вона залежить від параметрів потенціалу електрон-іонної взаємодії. Для модельного потенціалу типу Краска-Гурського [9]

$$V_{ei}(r) = -\frac{Z e^2}{a_0 \rho} \{1 - e^{-\alpha \rho} [1 + \gamma \rho]\}; \quad \rho \equiv |\rho| / a_0, \quad (54)$$

маємо такий фур'є-образ у безрозмірних змінних

$$v_{ei}(x) = -\frac{z}{x^2} \cdot \frac{a^{*4} + x^2 a^* (a^* - 2\gamma^*)}{(x^2 + a^{*2})^2}, \quad (55)$$

де $\alpha^* \equiv \alpha n^{-1/3}$, $\gamma^* \equiv \gamma n^{-1/3}$.

Беручи до уваги асимптотику функції $y_2(x)$, а також те, що інтегральний член у рівнянні (53) прямує до постійної при $x \rightarrow 0$, знаходимо довгохвильову асимптотику $y_{1,1}(x)$:

$$y_{1,1}(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} -v_{ei}(x). \quad (56)$$

На рис. 1 зображено функцію $Z_{1,1}(x) = y_{1,1}(x)x^2$ у випадку металічного водню ($\alpha^* = \infty$, $Z = 1$), а на рис. 2 – для літію. Як бачимо, розв'язок рівняння (53) у випадку водню є додатною функцією, а у випадку літію – знакозмінною функцією, яка набуває від'ємних значень при великих x . Однак за абсолютною величиною в цій області він є набагато менший за значення потенціалу $V_{ei}(x)$. Тобто функція $y_{1,1}(x)$ є мало чутливою до характеру потенціалу електрон-іонної взаємодії на малих відстанях (в короткохвильовій області).

Розрахунок статистичного середнього S -матриці (50) в цьому варіанті зображення зміщень проводиться так само, як і в роботі [1]. Вільна енергія моделі зображається у вигляді (32), однак в енергії іона в середовищі електронної рідини ω і ефективних потенціалах міжіонних взаємодій замість $V_{ei}(\mathbf{q})$ тепер фігурує функція

$$Y_2(\mathbf{q}) = 2 \frac{N}{V} \nu_{1,1}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \nu_{2,0}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \varepsilon_q. \quad (57)$$

Це слабкий перенормований потенціал, який мало чутливий до короткосяжної частини первісного потенціалу електрон-іонної взаємодії, він забезпечує швидку збіжність рядів теорії збурень.

В наближенні парних ефективних взаємодій маємо:

$$\begin{aligned} \omega = & NV^{-1}V_{ei}(0) - \frac{1}{2!V^2} \sum_q Y_2^2(q) \tilde{\mu}_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}; 0, 0) + \\ & + \frac{1}{3!} \sum_{q_1, q_2} \tilde{\mu}_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2; 0, \dots, 0) \times \\ & \times Y_2(\mathbf{q}_1) Y_2(\mathbf{q}_2) Y_2(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) + \dots, \\ \Phi_2(q) = & V_{ii}(q) - \tilde{\mu}_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}; 0, 0) Y_2^2(\mathbf{q}) V^{-1} + V^{-2} Y_2(q) \sum_{q_2} \times \\ & \times Y_2(\mathbf{q}_2) Y_2(\mathbf{q} + \mathbf{q}_2) \tilde{\mu}_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q} - \mathbf{q}_2; 0, \dots, 0) \\ & \dots \dots \dots \end{aligned} \quad (58)$$

Тут $\tilde{\mu}_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n; 0, \dots, 0)$ – статичні границі n -частинкових кореляційних функцій.

5. Потенціали ефективних двочастинкових взаємодій в іонній моделі металу. Енергія зв'язку простих металів

Наведемо в цьому розділі потенціали ефективної двоїонної взаємодії (із врахуванням прямого відштовхування іонів за законом Кулона) для металічного водню (рис. 3) та літію (рис. 4)

$$\tilde{\Phi}_2(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = \frac{Ze^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \Phi_2(\mathbf{q}) \quad (59)$$

в різних наближеннях: крива 1 відповідає наближенню хаотичних фаз звичайної теорії збурень, крива 2 – перенормованій теорії збурень відносно міжелектронних та електрон-іонних взаємодій.

Як бачимо з рисунків, коректні результати одержуються лише при перенормуванні міжелектронних та електрон-іонних взаємодій. Перенормована теорія збурень за степенями ефективного потенціалу $Y_{ei}(q)$ приводить до того, що багатоіонні взаємодії $\Phi_n(R_1, \dots, R_n)$ при $n \geq 3$ відіграють роль поправок, а наближення хаотичних фаз дає такі ж результати, як при врахуванні поправок на локальне поле в рамках звичайної теорії збурень.

Потенціали ефективних двочастинкових взаємодій є мікроскопічними характеристиками, а їх пряма експериментальна інтерпретація складає важку і неоднозначну задачу. Лише розрахунок макроскопічних характеристик і їх порівняння з експериментальними даними дозволяє встановити достовірність результатів і допустимість прийнятих наближень. Такими характеристиками є пружні сталі і енергія зв'язку металу.

Згідно з формулами (32), (35) у наближенні статичних іонів (що допустимо в області температур, набагато нижчих за температуру Дебая) середнє значення енергії металу визначається виразом

$$E_M = E_{e.p.} + N_i \omega + \frac{1}{2!} \sum_{i+j} \tilde{\Phi}_2(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + \frac{1}{3!} \sum_{i \neq j \neq k} \Phi_3(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k) + \dots, \quad (60)$$

в якому $E_{e.p.}$ – енергія моделі електронної рідини. Щоб знайти енергію зв'язку металу, слід відняти від E_M сумарну енергію N_i ізолюваних атомів у вакуумі. В розрахунку на один іон це дає такий вираз для енергії зв'язку металу

$$\begin{aligned} \varepsilon_{зв} = & N_i^{-1} [E_M - N_i E_{am}] = \omega + Z \frac{e^2}{2a_0} \varepsilon(r_s) + E_{іон}^z + \\ & + \frac{1}{2!} \sum_{n \geq 1} \tilde{\Phi}_2(R_n) A_n + \frac{1}{N_i 3!} \sum_{i \neq j \neq k} \Phi_3(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k) + \dots \end{aligned} \quad (61)$$

Тут Z – валентність іона, $\varepsilon(r_s)$ – безрозмірна (в рідбергах на електрон) енергія електронної рідини, R_n – радіус n -ої координаційної сфери, на якій розміщено A_n сусідів іона, що знаходиться в початку координат, і т.д.; $E_{іон}^z$ – сума енергій Z послідовних іонізацій атома ($E_{іон}^z > 0$). Розраховані нами енергії зв'язку простих металів наведені в таблиці 1.

Таблиця 1.

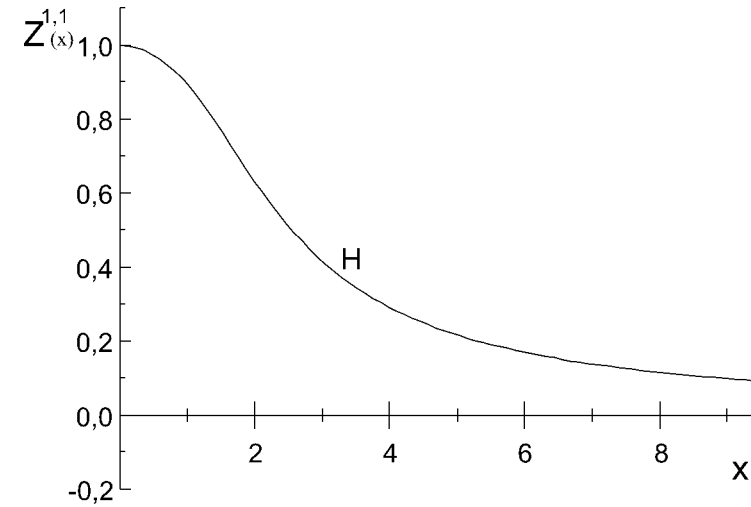
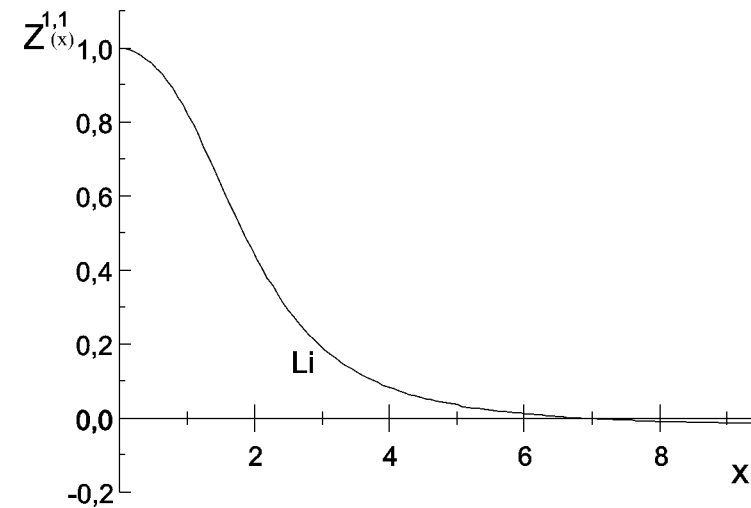
Енергія зв'язку неперехідних металів, Ry

Метал	Li	Na	K	Mg	Zn	Al	Pb
$-\varepsilon_{зв}; [61]$	0.482	0.445	0.374	1.655	1.86	3.82	6.97
$-\varepsilon_{зв}^{експ}; [10]$	0.51	0.46	0.39	1.78	2.1	4.14	7.24

Враховувались лише парні ефективні взаємодії іонів $\tilde{\Phi}_2(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$, тричастинкові взаємодії не приймалися до уваги. Як бачимо з таблиці, відносне відхилення від експериментальних значень $\varepsilon_{зв}^{експ}$ [10] складає менше 8%.

Література

1. Ваврух М.В., Куштай Я.В., Солов'ян В.Б. Циклічне перетворення статистичної суми і зображення зміщень в теорії фермі-систем // ЖФД. - 1998. - **2**, N 1. - С. 23-29.
2. Ваврух М.В., Куштай Я.В., Солов'ян В.Б., Тишко Н.Л. Модифіковане зображення зміщень і циклічне перетворення статистичної суми в теорії електронної рідини. - Львів, 1998. - 20 с. - (Препринт Ін-ту фізики конденс. систем НАН України; ISMP-98-15U).
3. Ваврух М.В. Обобщение концепции локального поля в теории ферми-жидкостей // ФНТ. - 1996. - **22**, N 9. - С. 1005-1017.
4. Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. - М.: Физматгиз, 1962. - 443 с.
5. Ваврух М.В., Крохмальский Т.Е. Простейшие динамические кумулянты идеального электронного газа // Укр. физ. журн. - 1987. - **32**, N 4. - С. 621-625.
6. Vavruk M. and Krokhmal'skii T. Reference system approach in the electron liquid theory. I. General relations // Phys. stat. sol. (b). - 1991. - **168**. - P. 519-532.
7. Фурман В.В., Якібчук П.М. Псевдопотенціал у методі фазових функцій. Структура модельного потенціалу перехідних та рідкоземельних металів // ЖФД. - 1996. - **1**, N 1. - С. 134-147.
8. Ваврух М.В., Мулява Я.М. Врахування локалізованих станів у мікроскопічній теорії металів // ЖФД. - 1997. - **1**, N 2. - С. 257-266.
9. Гурский З.А., Краско Г.Л. Модельный потенциал и некоторые свойства щелочных и щелочноземельных металлов // ДАН СССР. - 1971. - **197**, N 4. - С. 810-813.
10. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. Кикоина Н.К. М.: Атомиздат, 1976. - 1005 с.

Рис. 1. Функція $Z_{1,1}(x)$ у випадку металічного воднюРис. 2. Функція $Z_{1,1}(x)$ у випадку літію

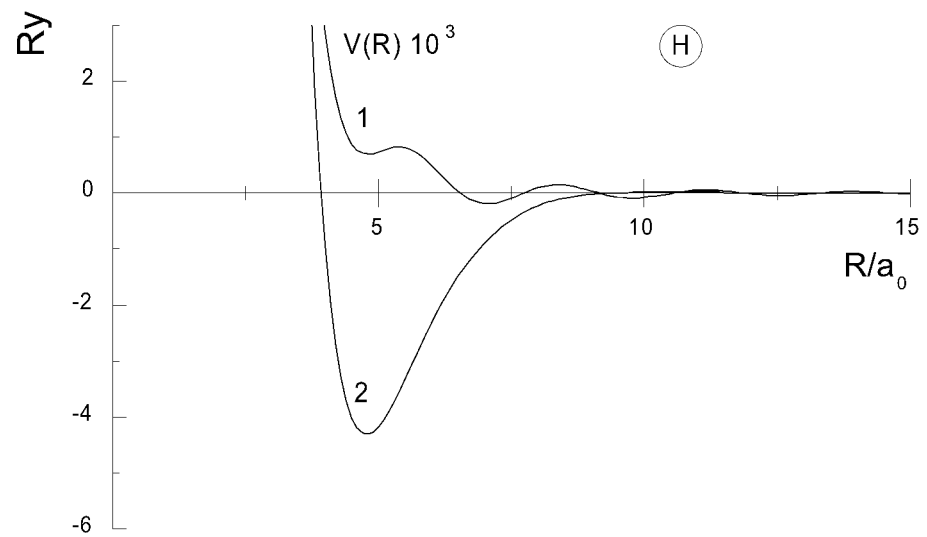


Рис. 3. Криві потенціалів двоїної взаємодії для металічного водню

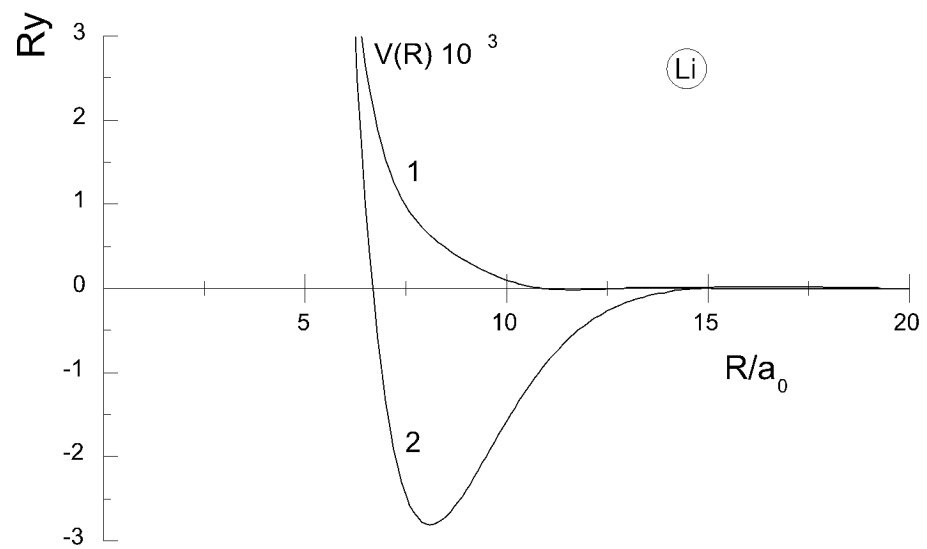


Рис. 4. Криві потенціалів двоїної взаємодії для літію

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/>)

Ярослав Васильович Куштай
Володимир Борисович Солов'ян

Застосування циклічного перетворення статистичної суми
до опису електрон-іонної моделі металу

Роботу отримано 26 травня 1999 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