ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 1, № 2 (1997) с. 257–266
JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 1, No 2 (1997) p. 257–266

ВРАХУВАННЯ ЛОКАЛІЗОВАНИХ СТАНІВ У МІКРОСКОПІЧНІЙ ТЕОРІЇ МЕТАЛІВ

М. Ваврух, Я. Мулява
Інститут фізики конденсованих систем НАН України
Україна, UA–290011, Львів, вул. Свєнціцького, 1
(Отримано 15 березня 1996)

В рамках електрон–ядерної моделі запропоновано поетапний метод розрахунку статистичної суми електронної підсистеми простих металів. На першому етапі розраховано ефективний статистичний оператор електрон–йонної моделі металу з нелокальними багаточастинковими взаємодіями. Доведено, що при мікроскопічному підході неможливо одержати напівфеноменологічні гамільтоніани електрон–йонної моделі, які широко використовують у сучасній теорії металів. Досліджено потенціяли електрон–йонних взаємодій.

Ключові слова: локалізовані стани, електрон–йонна модель, багаточастинкові нелокальні взаємодії.

PACS number(s): 71.55.Ak

І. ВСТУП

Як відомо, електрон–йонна модель є загальноприйнятою в сучасній теорії металів. Вона має достатнє фізичне обґрунтування, оскільки в багатьох процесах електрони внутрішніх оболонок йонів металу відіграють порівняно пасивну роль. На використанні псевдопотенціялів (і модельних потенціялів на їх основі) ґрунтується напівфеноменологічний підхід до розв'язання проблеми локалізованих станів у теорії металів (див. [1, 2]). Сучасний варіант багатоелектронної теорії металів, започаткований у працях [3, 4], орієнтований на врахування кореляційних ефектів у підсистемі електронів провідності. Врахування ж електронної структури йонів виконано традиційним способом — шляхом використання модельних локальних одноелектронних потенціялів.

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

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

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

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k},s} \epsilon_{\mathbf{k}} C^+_{\mathbf{k},s} C_{\mathbf{k},s}, \tag{1.2}$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2} \sum_{s_1,s_2} C^+_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},s_1} C^+_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},s_2} C_{\mathbf{k}_2,s_2} C_{\mathbf{k}_1,s_1}, \tag{1.3}$$

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

Тут $\epsilon_{\mathbf{k}} = h^2k^2/2m$, $V_{\mathbf{q}} = 4\pi e^2/q^2$, $V_{ei}\ (\mathbf{q})$ — фур'є–образ модельного потенціялу взаємодії електрона з йоном, $S_q = \sum_{j=1}^{N_i} \exp\ (i\mathbf{q}\mathbf{R}_j)$ — структурний фактор йонної підсистеми ($\mathbf{R}_j$ — радіус-вектор j-го йона, N_i — кількість йонів), 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 зображенні (1.2) оператор кількості 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

логічна, інтуїтивна.

Варіанти конструювання електрон–йонного модельного потенціялу суто наближені і мають якісний характер. Послідовне врахування локалізованих станів у металі можливе шляхом побудови мікроскопічної електрон–йонної моделі. Один із способів такої побудови шляхом статистичного засереднення точної електрон–ядерної моделі за станами "несуттєвої" підсистеми локалізованих електронів запропонований у [5]. При такому підході виникають нелокальні багаточастинкові (як стосовно йонів, так і електронів) ефективні взаємодії, що не зводяться до локальних. У [5] досліджено ефективні двочастинкові потенціяли електрон–йонних взаємодій у випадку металів з мінімальною кількістю локалізованих електронів — літію та берилію.

Метою нашої 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 зображення, орти якого близькі до хвильових функцій одночастинкових станів у системі, дає змогу описати підсистему локалізованих електронів за допомогою термодинамічної теорії збурень. У 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).

II. МОДЕЛЬ І БАЗИС ЗОБРАЖЕННЯ

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 $N, V \to \infty, N/V = const$. Обмежимось адіабатичним наближенням, використовуючи координатне зображення для ядерної підсистеми. Опишемо електронну підсистему у зображенні вторинного квантування на базисі одночастинкових координатних функцій $\{\Psi_\sigma\ (\mathbf{r})\}$, що задовольняють умови ортогональності і повноти

$$\begin{aligned} &\left(\Psi^*_{\sigma_1}(\mathbf{r}), \Psi_{\sigma_2}(\mathbf{r})\right) = \delta_{\sigma_1,\sigma_2}, \\ &\sum_\sigma \Psi^*_\sigma(\mathbf{r}_1)\Psi_\sigma(\mathbf{r}_2) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \end{aligned} \tag{2.1}$$

Згідно з ідеєю базисного підходу, використаємо оптимальний базис, орти якого найбільш близькі до хвильових функцій одночастинкових станів у системі. Звідси випливає доцільність включення у базис хвильових функцій заповнених станів ізольованого йона $\varphi_{\lambda|j}(\mathbf{r}) = \varphi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$, 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

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

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

$$\begin{aligned} &u^{ij}_{\mu\lambda} = \delta_{i,j}\delta_{\mu,\lambda} - \frac{1}{2}(1 - \delta_{i,j})s^{ij}_{\mu\lambda} + \frac{3}{8}\sum_{\delta;l(\neq i,j)} s^{jl}_{\mu\delta}s^{li}_{\delta\lambda} + \cdots, \\ &(\varphi_{\lambda|j}, \varphi_{\mu|i}) = \delta_{i,j}\delta_{\mu\lambda} + s^{ji}_{\lambda\mu}. \end{aligned} \tag{2.3}$$

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 [7, 8]. Зазначимо лише, 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

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

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 квазідискретний спектр, причому множина $\mathbf{k}$ не має включати скінченну множину векторів $\{\mathbf{k}_i\} \equiv (\mathbf{k}_1, \cdots, \mathbf{k}_N)$, де N — кількість локалізованих функцій (2.2). З (2.4) випливає, що змішаний базис

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

є системою власних функцій лінійного ермітового оператора

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

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

У зображенні вторинного квантування гамільтоніан електрон–ядерної моделі має таку форму:

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

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

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

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

$$\begin{aligned}
\epsilon_{\sigma_1,\sigma_2} &= T_{\sigma_1,\sigma_2} + \sum_{j=1}^{N_n} \nu^j_{\sigma_1,\sigma_2}, \\
T_{\sigma_1,\sigma_2} &= (\Psi^*_{\sigma_1}|\hat{T}|\Psi_{\sigma_2}), \\
\nu^j_{\sigma_1,\sigma_2} &= -\frac{Q}{V} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} R_{\sigma_1,\sigma_2}(\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j), \\
V_{\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4} &= \frac{1}{V} \sum_{q} V_q R_{\sigma_1,\sigma_4}(\mathbf{q}) R_{\sigma_2,\sigma_3}(-\mathbf{q}), \\
R_{\sigma_1,\sigma_2}(q) &= (\Psi^*_{\sigma_1}|\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})|\Psi_{\sigma_2}).
\end{aligned} \tag{2.9}$$

Згідно зі співвідношеннями (2.2)–(2.4), (2.9) матричні елементи мають багаточастинковий характер стосовно ядер і їх можна зобразити у формі розкладів за степенями інтеґралів перекривання $s^{ij}_{\mu\lambda}$ або співмірних з ними величин. З метою організації теорії збурень для розрахунку $Z(\mu)$ розіб'ємо гамільтоніан на такі складові:

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

Тут $\hat{H}_\lambda$ відповідає підсистемі локалізованих електронів, $\hat{H}_{\mathbf{k}}$ — колективізованих, а $\hat{H}_{\lambda\mathbf{k}}$ описує взаємодію двох підсистем. Багаточастинкову структуру цих складових можна представити у вигляді таких розкладів:

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

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

Завдання цієї роботи — розрахувати статистичну суму моделі (2.7) стосовно електронних змінних у великому канонічному ансамблі

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

де μ — змінна хемічного потенціялу, а

$$\hat{N}_e = \sum_{\sigma,s} a^+_{\sigma,s} a_{\sigma,s} \tag{2.13}$$

— оператор кількості електронів. Як і в [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–йонної моделі:

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

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

III. ПЕРЕХІД ДО ЕЛЕКТРОН–ЙОННОЇ МОДЕЛІ

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

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_{\lambda|j;s} E_{\lambda|j;s} a^+_{\lambda|j,s} a_{\lambda|j,s} , \tag{3.1}$$

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

$$\exp[-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N}_e)] = \exp(-\beta\hat{\mathcal{H}}_0(\mu))\hat{S}, \tag{3.2}$$

$$\hat{S} = T\exp\{-\int_0^\beta d\beta'[\hat{H}_n(R) + \hat{H}'_\lambda(\beta') + \hat{H}_{\mathbf{k}}(\mu) + \hat{H}_{\lambda\mathbf{k}}(\beta')]\},$$

$$\hat{H}'_\lambda \equiv \hat{H}_\lambda - \hat{\mathcal{H}}_0, \quad \hat{H}_{\mathbf{k}}(\mu) \equiv \hat{H}_{\mathbf{k}} - \mu\sum_{\mathbf{k},s}{}' a^+_{\mathbf{k},s}a_{\mathbf{k},s},$$

$$\hat{\mathcal{H}}_0(\mu) = \hat{\mathcal{H}}_0 - \mu\sum_{\lambda|j}\sum_s a^+_{\lambda|j,s}a_{\lambda|j,s}.$$

Згідно з означеннями (3.1) та (3.2)

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

де

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

— термодинамічний потенціял базисної системи (3.1), $\Omega_\lambda(\mu)$ — термодинамічний потенціял підсистеми локалізованих електронів. Складова $\Omega_{\mathbf{k}}(\mu)$ побудована на операторах вторинного квантування $a_{\mathbf{k},s}$. Символ $\langle\cdots\rangle_{\mathcal{H}}$, означає статистичне засереднення за станами базисної системи. Для розрахунку $\Omega_\lambda(\mu)$, $\Omega_{\mathbf{k}}(\mu)$ використаємо теорію збурень, оскільки $\hat{H}_\lambda$ та $\hat{H}_{\lambda\mathbf{k}}$ відіграють роль поправок стосовно $\hat{\mathcal{H}}_0$. Особливістю теорії збурень для S-матриці (3.2) є некомутативність складових гамільтоніана. 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 стосовно 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 систему рівнянь для $E_{\sigma,s}$ у наближенні другого порядку теорії збурень:

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

де

$$H_{\sigma_1,\sigma_2} = \epsilon_{\sigma_1,\sigma_2} + \sum_{\sigma_3,s_3} n_{\sigma_3,s_3}\{V_{\sigma_1\sigma_3\sigma_3\sigma_2} - \frac{1}{2}V_{\sigma_1\sigma_3\sigma_2\sigma_3}\},$$
$$n_{\sigma,s} = \{1+\exp[\beta(E_{\sigma,s}-\mu)]\}^{-1}. \quad (3.7)$$

У спрощеному варіанті розрахунку $E_{\lambda|j,s}$ можна визначити з умови $\delta\Omega^{(1)}_\lambda(\mu)/\delta E_{\lambda|j,s} = 0$, де $\Omega^{(1)}_\lambda(\mu)$ — термодинамічний потенціял, що відповідає модельній системі з гамільтоніаном $\hat{H}^{(1)}_\lambda$. У цьому випадку $E_{\lambda|j,s}$ визначає набір енергетичних рівнів для ізольованого йона, які задовольняють систему рівнянь:

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

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

$$E_\lambda \equiv E_{\lambda|j,s} \quad , \quad E_\mu \equiv E_{\mu|j,s}. \quad (3.8)$$

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

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

При цьому $\Omega_j(\mu)$ є термодинамічним потенціялом j-го йона, $\Omega_{ij}(\mu)$ відповідає внеску i-го та j-го йонів і т.д. $\hat{H}_{\mathbf{k}}(\mu)$ і перші члени ряду теорії збурень стосовно $\hat{H}_{\lambda\mathbf{k}}(\beta')$ в сумі визначають оператор

$$\hat{\Omega}_{\mathbf{k}}(\mu) = -\mu \sum_{\mathbf{k},s}{}' a^+_{\mathbf{k},s} a_{\mathbf{k},s} + \sum_{n\geq 1} (n!)^{-1} \sum_{\mathbf{k}_1,\cdots,\mathbf{k}_{2n}}{}' \sum_{s_1,\cdots,s_n}{}' C_{2n}(\mathbf{k}_1,\cdots,\mathbf{k}_{2n}) a^+_{\mathbf{k}_1,s_1}\cdots a^+_{\mathbf{k}_n,s_n} a_{\mathbf{k}_{n+1},s_n}\cdots a_{\mathbf{k}_{2n},s_1}. \tag{3.10}$$

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

$$\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}{}' \sum_{s_1,s_2} \sum_{\lambda_1|i_1,\lambda_2|i_2} \{V_{\lambda_1|i_1,\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\lambda_2|i_2} a^+_{\lambda_1|i_1,s_1} a^+_{\mathbf{k}_1,s_2} a_{\mathbf{k}_2,s_2} a_{\lambda_2|i_2,s_1} + V_{\lambda_1|i_1,\mathbf{k}_1,\lambda_2|i_2,\mathbf{k}_2} a^+_{\lambda_1|i_1,s_1} a^+_{\mathbf{k}_1,s_2} a_{\lambda_2|i_2,s_2} a_{\mathbf{k}_2,s_1}\}, \tag{3.11}$$

знаходимо такі вирази для коефіцієнтних функцій:

$$\begin{aligned} C_2(\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2) &= T_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2} + \sum_i \{\nu^i_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2} + \sum_{\lambda;s} n_{\lambda|i,s}\Phi_{\lambda|i,\lambda|i}(\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2)\} \\ &+ \frac{1}{2!}\sum_{\lambda_1,\lambda_2}\sum_{i_1,i_2} \gamma_2(\lambda_1|i_1,\lambda_2|i_2)\sum_{\mathbf{k}_3}\Phi_{\lambda_1|i_1,\lambda_2|i_2}(\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_3)\Phi_{\lambda_2|i_2,\lambda_1|i_1}(\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_2) + \cdots , \\ C_4(\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4) &= V_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3,\mathbf{k}_4} + \sum_{\lambda_1\lambda_2}\sum_{i_1 i_2} \gamma_2(\lambda_1|i_1,\lambda_2|i_2)\Phi_{\lambda_1|i_1,\lambda_2|i_2}(\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_4)\Phi_{\lambda_2|i_2,\lambda_1|i_1}(\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3) + \cdots \end{aligned} \tag{3.12}$$

і т.д. При цьому використані позначення:

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

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

Покладаючи $\gamma_n(\sigma_1,\cdots,\sigma_n) = 0$, одержуємо наближення Гартрі–Фока, яким визначаються провідні члени функцій $C_{2n}(\cdots)$. Поправки до цього наближення є експоненційно малими, якщо в ролі $\varphi_\lambda(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)$ використовують лише функції заповнених станів йона при $n_{\lambda|i,s} = 1$. У випадку використання також функцій віртуальних станів згадані поправки мають скінченне значення, але вони малі порівняно з провідними членами, оскільки $E^{-1}_{\lambda|j}\Phi_{\lambda|j,\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2,\lambda|j}$ при $i \neq j$ відіграє роль малого параметра внаслідок ортогональності базисних функцій.

$\hat{\Omega}_{\mathbf{k}}(\mu)$ визначає ефективний статистичний оператор підсистеми колективізованих електронів у полі йонів у базисі $\{\Psi_\sigma(\mathbf{r})\}$. При низьких температурах, коли можна знехтувати температурною залежністю функцій $C_{2n}(\cdots)$, оператор $\hat{\Omega}_{\mathbf{k}}(\mu)$ пов'язаний з ефективним гамільтоніаном цієї підсистеми $\hat{H}_{ef}$ простим співвідношенням

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

де

$$\hat{N}_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k},s}{}' a^+_{\mathbf{k},s}a_{\mathbf{k},s} \tag{3.15}$$

— оператор кількості 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):

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

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

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–йонні взаємодії:

$$\hat{V}'_{ei} = \sum_{n\geq 1} (n!)^{-1} \sideset{}{'}\sum_{\mathbf{k}_1,\cdots,\mathbf{k}_n} \sideset{}{'}\sum_{\mathbf{q}_1,\cdots,\mathbf{q}_n} \sum_{s_1,\cdots,s_n} b_{2n}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1, \cdots, \mathbf{k}_n + \mathbf{q}_n, \mathbf{k}_n, \cdots, \mathbf{k}_1)$$
$$\times a^+_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}_1,s_1} \cdots a^+_{\mathbf{k}_n+\mathbf{q}_n,s_n} a_{\mathbf{k}_n,s_n} \cdots a_{\mathbf{k}_1,s_1}. \tag{3.17}$$

Тут мають місце умови

$$\mathbf{k}_1, \cdots, \mathbf{k}_n \notin \{\mathbf{k}_i\}, \quad \mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1, \cdots, \mathbf{k}_n + \mathbf{q}_n \notin \{\mathbf{k}_i\}, \tag{3.18}$$

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

$$b_{2n}(\mathbf{k}_1, \cdots, \mathbf{k}_{2n}) = C_{2n}(\mathbf{k}_1, \cdots, \mathbf{k}_{2n}) - \epsilon_{\mathbf{k}_1}\delta_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}\delta_{n,1} - \delta_{n,2}V^{-1}\sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}}\delta_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_4+\mathbf{q}}\delta_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3-\mathbf{q}}. \tag{3.19}$$

Одержаний таким чином оператор електрон–йонних взаємодій неоднозначний, бо є безмежна кількість 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 головні відмінності гамільтоніана (3.16) від (1.1).

Розрахунок сліду статистичного оператора, який визначається формулами (3.3), (3.14)–(3.19), досить складний і громіздкий. Це зумовлено, найперше, складною структурою матричних елементів і умовами на хвильові вектори $\mathbf{k} \notin \{\mathbf{k}_i\}$.

Якби вдалося перейти від гамільтоніана (3.16) до зображення на базисі плоских хвиль (1.1), (1.2), це значною мірою спростило б розрахунки. З метою такого переходу запишемо польовий оператор підсистеми колективізованих електронів з фіксованою проекцією спіну на підпросторі $\{\Psi_k(\mathbf{r})\}$

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

а також на базисі плоских хвиль

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

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

$$a_{\mathbf{k},s} = V^{-1/2}\sum_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{q},s}\Psi^*_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}). \tag{3.22}$$

$$C_{\mathbf{q},s} = V^{-1/2}\sideset{}{'}\sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k},s}\Psi_{\mathbf{k}}(-\mathbf{q}),$$

Підставляючи першу з цих рівностей у другу, одержуємо N рівнянь

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

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

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

$$\frac{1}{V}\sideset{}{'}\sum_{\mathbf{k}} \Psi^*_{\mathbf{k}}(\mathbf{q_1})\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{q_2}) + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{V}}\sum_{\lambda|\mathbf{j}} \mathbf{\Psi}^*_{\lambda|\mathbf{j}}(\mathbf{q_1})\mathbf{\Psi}_{\lambda|\mathbf{j}}(\mathbf{q_2}) = \delta_{\mathbf{q_1},\mathbf{q_2}}, \tag{3.24}$$

дає змогу обчислити суми за хвильовими векторами (за умов (3.18)) в аналітичній формі. Виділяючи оператори $\hat{H}_0$ та $\hat{V}_{ee}$, маємо таке зображення гамільтоніана в базисі плоских хвиль:

$$\hat{H}_{ef} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ei}, \tag{3.25}$$

$$\hat{V}_{ei} = \sum_{n\geq 1}(n!)^{-1} \sum_{\mathbf{q}_1,\cdots,\mathbf{q}_n} \sum_{\mathbf{k}_1,\cdots,\mathbf{k}_n} \sum_{s_1,\cdots,s_n} a_{2n}(\mathbf{k}_1+\mathbf{q}_1,\cdots,\mathbf{k}_n+\mathbf{q}_n,\mathbf{k}_n,\cdots,\mathbf{k}_1)\, C^+_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}_1,s_1}\cdots C^+_{\mathbf{k}_n+\mathbf{q}_n,s_n} C_{\mathbf{k}_n,s_n}\cdots C_{\mathbf{k}_1,s_1}.$$

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

$$a_{2n}(\mathbf{k}_1,\cdots,\mathbf{k}_{2n}) = C^0_{2n}(\mathbf{k}_1,\cdots,\mathbf{k}_{2n}) - \epsilon_{\mathbf{k}_1}\delta_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}\delta_{n,1}$$
$$-\delta_{n,2}V^{-1}\sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}}\delta_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_4+\mathbf{q}}\delta_{\mathbf{k}_2,\mathbf{k}_3-\mathbf{q}}, \tag{3.26}$$

де $C^0_{2n}(\cdots)$ одержують з $C_{2n}(\cdots)$ шляхом такої заміни у матричних елементах:

$$R_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}(\mathbf{q}) \to R^0_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}(\mathbf{q}),\ R_{\lambda|j,\mathbf{k}}(\mathbf{q}) \to R^0_{\lambda|j,\mathbf{k}}(\mathbf{q}),$$
$$T_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2} \to T^0_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}. \tag{3.27}$$

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

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

— ортогоналізована плоска хвиля [2]. Оператори $\hat{H}_0$ і $\hat{V}_{ee}$ збігаються з відповідними складовими (1.1), а в $\hat{H}_{ei}$ нема обмежень (3.18).

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

$$-\mu\hat{N}_{\mathbf{k}} = -\mu\sum_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}\sum_{s}(\chi^*_{\mathbf{k}_1},\chi_{\mathbf{k}_2})C^+_{\mathbf{k}_1,s}C_{\mathbf{k},s}, \tag{3.29}$$

$$(\chi^*_{\mathbf{k}_1},\chi_{\mathbf{k}_2}) = \delta_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2} - V^{-1}\sum_{\lambda|j}\Psi_{\lambda|j}(\mathbf{k}_1)\Psi^*_{\lambda|j}(\mathbf{k}_2).$$

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

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

де N_i — кількість йонів, 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–йонної моделі в базисі плоских хвиль:

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

У цьому випадку $\hat{H}_{ei}$ одержують з $\hat{V}_{ei}$ шляхом заміни $a_{2n}(\cdots)$ на $a'_{2n}(\cdots|\mu)$, де

$$a'_{2n}(\mathbf{k}_1,\cdots,\mathbf{k}_{2n}|\mu) = a_{2n}(\mathbf{k}_1,\cdots,\mathbf{k}_{2n})$$
$$+\delta_{n,1}\frac{\mu}{V}\sum_{\lambda|j}\Psi_{\lambda|j}(\mathbf{k}_1)\Psi^*_{\lambda|j}(\mathbf{k}_2). \tag{3.32}$$

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

Однак принциповою відмінністю є наявність умов (3.23), які свідчать про неможливість строгого зображення гамільтоніану електрон–йонної моделі у формі (1.1)–(1.2). Гамільтоніан (3.25), (3.26) можна було б одержати іншим простим способом. Зобразимо 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 $\{\Psi_\sigma(\mathbf{r})\}$ системою 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 електрон–йонної моделі має форму (3.16)–(3.17), або ж еквівалентну їй (3.25)–(3.26) за умов (3.23).

IV. ПОТЕНЦІЯЛИ ЕЛЕКТРОН–ЙОННИХ ВЗАЄМОДІЙ

Розглянемо особливості потенціялів ефективних електрон–йонних взаємодій, що фіґурують у гамільтоніані (3.25). Формули (3.12), (3.26)–(3.28) свідчать про їх багаточастинковий характер стосовно йонів. Як приклад наведемо тут функцію $a_2(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k})$:

$$a_2(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}) = \frac{1}{V}\sum_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j}\left\{a_2^{(0)}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}) + \sum_{l(\neq j)} a_2^{(1)}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}|l) + \sum_{l_1\neq l_2(\neq j)} a_2^{(2)}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}|l_1,l_2) + \cdots\right\}.$$

У цьому випадку $a_2^{(0)}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k})$ — провідний член, $a_2^{(1)}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k}|l)$ — поправка, що описує внесок l-го йона у взаємодію електрона з j-м йоном. Вона експоненційно спадає на великих відстанях між йонами.

Ми дослідили основний член $a_2^{(0)}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\ \mathbf{k})$ у наближенні Гартрі–Фока (це наближення, як зазначено вище, отримуємо при $\gamma_n(...) = 0$ у (3.12)). При розрахунках використано хвильові функції локалізованих електронів внутрішніх оболонок одновалентних йонів [9], задані в аналітичній формі

$$\varphi_\lambda(r) = R_n(\rho)Y_{lm}(\Theta,\varphi)\ , \tag{4.1}$$

$$R_n(\rho) = \sum_{i=1}^{k_n} C_i\rho^{n_i-1}\exp(-\alpha_i\rho).$$

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, 2 показано графіки потенціялу $a_2^{(0)}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\ \mathbf{k})$ як функції модуля вектора $\mathbf{q}$ при фіксованих значеннях модуля вектора $\mathbf{k}$ для випадків паралельних та перпендикулярних векторів $\mathbf{k}$ і $\mathbf{q}$.

Зазначимо, що для подальших розрахунків характеристик системи потенціяли електрон–йонних взаємодій будемо використовувати саме в імпульсному зображенні. Проте з метою більш наочного зображення отриманих результатів розглянемо функцію

$$a_2(k|\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi V}\int d\ \Omega_\mathbf{k} \tag{4.2}$$

$$\times\sum_\mathbf{q} a_2^{(0)}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k})\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}).$$

Можна побачити, що асимптотика $a_2(k|\mathbf{r})$ на великих відстанях від йона визначається потенціялом Гартрі. На відстанях, співмірних з розмірами йона, функція має складну поведінку і в загальному випадку не має сферичної симетрії. Для спрощення засереднимо функцію (4.3) за кутовими змінними вектора $\mathbf{r}$ і введемо

$$\tilde{a}_2(k|\rho) = (4\pi)^{-1}\int d\Omega_\mathbf{r} a_2(k|\mathbf{r}). \tag{4.3}$$

На рис. 3–5 показано графіки потенціялу $\tilde{a}_2(k|\rho)$ при різних значеннях k, розраховані для випадку однозарядних йонів лужних металів Li, Na, K. Тут же зображено потенціял Гартрі, у який вони переходять при $k \to \infty$. Крім цього, незалежно від значення k функція $\tilde{a}_2(k|\rho)$ має асимптотику, що збігається з потенціялом Гартрі, на великих ($\rho \geq 4$) та малих ($\rho << 1$) відстанях від ядра. Врізки ілюструють характер потенціялу на відстанях, співмірних з розмірами йона. Вже на прикладі літію добре видно коректність поведінки цього потенціялу: кулонівське притягання на великих відстанях ($\rho > 4$); потенціяльна яма, що відповідає можливому $2s$-стану електрона ($1.1 < \rho < 4$); потенціяльний бар'єр, зумовлений наявністю локалізованих електронів, висота якого зменшується зі збільшенням k ($0.3 < \rho < 1.1$) та притягання до ядра на малих відстанях ($\rho < 0.3$) з

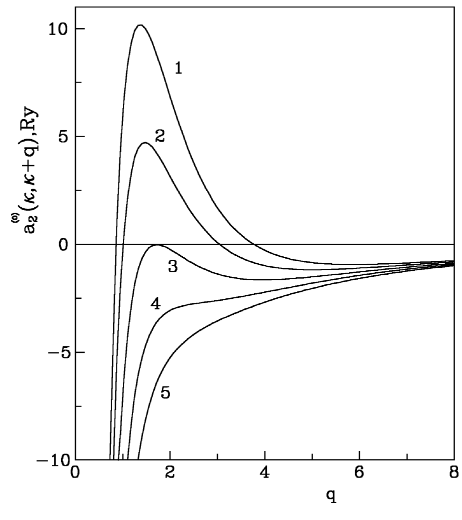

Рис. 1. Парний нелокальний потенціял електрон–йонної взаємодії $a_2^{(0)}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k})$ літію в імпульсному зображенні як функція $q = |\mathbf{q}|a_0$, розрахований при різних $k = |\mathbf{k}|a_0$ (випадок паралельних векторів $\mathbf{k}$ і $\mathbf{q}$): 1 — $k = 0$; 2 — $k = 0.25$; 3 — $k = 0.5$; 4 — $k = 0.75$; 5 — $k = 1.0$

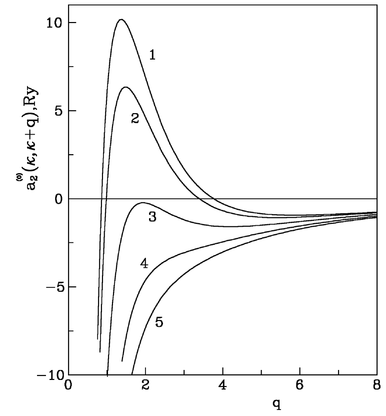

Рис. 2. Потенціял $a_2^{(0)}(\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathbf{k})$ літію у випадку перпендикулярних векторів $\mathbf{k}$ і $\mathbf{q}$: 1 — $k = 0$; 2 — $k = 0.5$; 3 — $k = 1.0$; 4 — $k = 1.5$; 5 — $k = 2.0$.

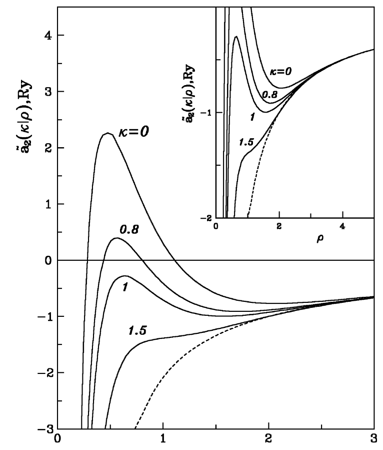

Рис. 3. Потенціял електрон–йонної взаємодії літію $\tilde{a}_2(k|\rho)$ в координатному зображенні при різних значеннях k. Штриховою лінією показано потенціял Гартрі. Врізка ілюструє поведінку потенціялу на великих відстанях.

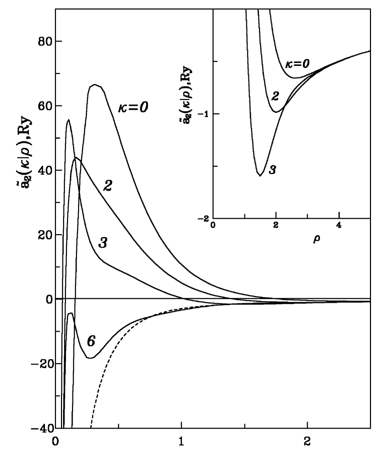

Рис. 4. Потенціял $\tilde{a}_2(k|\rho)$ для випадку йона натрію. Позначення ті ж, що й на рис. 3.

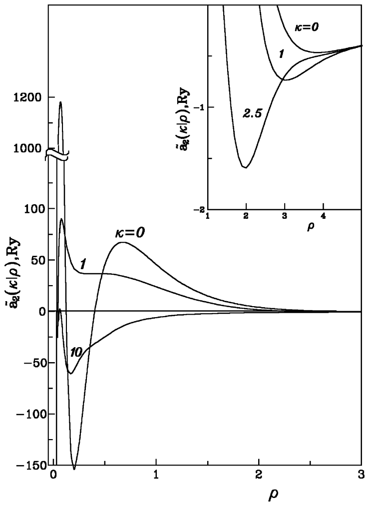

Рис. 5. Потенціял $\tilde{a}_2(k|\rho)$ для випадку йона калію. Позначення ті ж, що й на рис. 3.

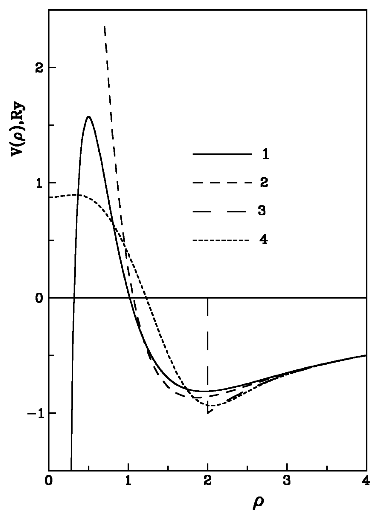

Рис. 6. Порівняння ефективного потенціялу $\tilde{a}_2(\rho)$ (крива 1) з модельними псевдопотенціялами Краско–Гурського (крива 2), Ашкрофта (крива 3) та Гамана (крива 4) у випадку літію.

асимптотикою $-2Q/\rho$ при $\rho \to 0$. Зауважимо, що другий потенціяльний бар'єр з'являється не в натрію, як це очікувалось, а лише у калію. Найбільш імовірною причиною цього є близькість локалізації $1s$- та $2s$-оболонок, у результаті чого їхні потенціяльні 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. 4), коли пік, зумовлений другою електронною оболонкою, вироджується у перегин, бачимо чіткий вузький мінімум в області менших ρ, зумовлений наявністю $1s$-оболонки.

Для порівняння досліджуваних потенціялів електрон–йонної взаємодії з відомими псевдопотенціялами зробимо ще одне спрощення, виконуючи заосереднення в межах сфери Фермі електронного газу, густина якого дорівнює густині електронів провідності в даному металі, і введемо

$$\tilde{a}_2(\rho) = \frac{3}{k_F^3} \int_0^{k_F} dk\ k^2\ \tilde{a}_2(k|\rho). \tag{4.4}$$

Таким способом ми розрахували потенціяли для металів $Li, Na, K, Al, Mg, Rb, Sr, Y$. На рис. 6 приведено потенціял $\tilde{a}_2(\rho)$ для металічного літію, а для порівняння показано також добре відомі псевдопотенціяли Ашкрофта [10], Краско–Гурського [11] та Гамана [12]. Як видно з рисунка, розрахований потенціял, будучи близьким до модельних за межами йона, якісно відрізняється від них в області кора, виявляючи тут фізично більш зрозумілу поведінку. Розрахунки для інших металів засвідчили, що потенціяли $\tilde{a}_2(k|\rho)$ мають форму, подібну до $\tilde{a}_2(\rho)$ при $k \leq 1$. У випадку металів з багатоелектронними йонами можна спостерігати наявність кількох максимумів відштовхування, зумовлених ортогональністю хвильових функцій колективізованих і локалізованих електронів.

V. ЗАКІНЧЕННЯ

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

Досліджено парні потенціяли електрон–йонної взаємодії, які якісно відрізняються від модельних псевдопотенціялів. Ці відмінності мають цілком ясний фізичний зміст. Зокрема, характер поведінки потенціялу в області кора цілком відповідає електронній структурі йона. Згадані особливості суттєві як з евристичного, так і розрахункового погляду.

Зауважимо, що розрахунки потенціялів у координатному зображенні виконано лише з ілюстративною метою та для порівняння з відомими псевдопотенціялами. Розрахунок конкретних характеристик металу передбачає використання багаточастинкових ефективних нелокальних потенціялів в імпульсному зображенні.

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

TAKING INTO ACCOUNT OF THE LOCALIZED ELECTRON STATES IN THE MICROSCOPIC THEORY OF METALS

M. Vavrukh, Y. Muliava
Institute for Condensed Matter Physics, Ukrainian National Acad. Sci.
1 Svientsitsky Str., Lviv, UA–290011, Ukraine

Within the framework of the electron–nuclear model a successive method of calculating the electron subsystem partition function for simple metals is proposed. On the first step a statistical operator for the effective electron–ion model of the metal with the non-local many-particle interaction is calculated. It is proved that semiphenomenological Hamiltonians of the electron–ion model which are so widely used in modern theory of metals can not be obtained. The non-local pair electron–ion interaction potentials are investigated.