

УДК 537.31.311
PACS 05.30.Fk

ЕЛЕКТРОН-ПЛАЗМОННИЙ ПІДХІД В ТЕОРІЇ МЕТАЛІВ

М. Ваврух, П. Якібчук, Н. Тишко

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна*

Запропоновано новий варіант колективного опису електрон-іонної моделі металу у рамках базисного підходу. На відміну від звичайної теорії збурень, у ролі моделі нульового наближення (Reference System) виступає модель ідеального виродженого електронного газу і невзаємодіючих плазмонів. Наведено концентраційну залежність характеристик електронної підсистеми в широкій області зміни параметра неідеальності. Побудовано іонну модель металу з багаточастинковими ефективними взаємодіями. Досліджено потенціал двоїної ефективної взаємодії та його відмінності від потенціалу, розрахованого у рамках стандартної теорії збурень.

Ключові слова: електрон - плазмонна модель, електрон - іонна модель, іонна модель металу, кореляційна енергія, бінарна функція розподілу, ефективні міжіонні потенціали.

1 Вступ

Труднощі, що виникли у середині минулого століття при спробах застосування стандартної теорії збурень до опису систем з кулонівськими взаємодіями, привели до усвідомлення визначальної ролі колективних рухів у плазмі, розчинах електролітів та електронній підсистемі металів. У роботах Дебая, Боголюбова, Зубарева та їх послідовників була сформульована нова концепція опису систем з кулонівськими взаємодіями, що базувалась на врахуванні екранування взаємодій та колективних збуджень – плазмових коливань, існування яких було підтверджене експериментально. Один з перших варіантів теорії, що враховувала колективну поведінку кулонівських систем, розвинуто в роботах Бома і Пайнса. Поряд з індивідуальними змінними у цих роботах використано так звані колективні координати, а збереження числа ступенів вільності забезпечувалось додатковими умовами, що накладались на хвильову функцію. Цей підхід було застосовано до побудови квантовомеханічної теорії плазми і опису електронних кореляцій в металах [1-3]. Суттєвим ускладненням цього підходу були громіздкі канонічні перетворення, що надали методу наближеного характеру. З цієї причини він був витіснений формальнішим, але строгим методом Гелл-Манна і Бракнера [4] підсумовування рядів розбіжних діаграм теорії збурень за кулонівським потенціалом.

Метод зміщень і колективних змінних, розвинутий у роботах І.Юхновського зі співавторами [5,6] для опису моделі взаємодіючого електронного газу, одночасно із введенням розширеного простору індивідуальних і колективних координат використовував перетворення статистичного оператора (так зване перетворення зміщень), яке приводить до безмежного ланцюжка нелінійних інтегро-диференціальних рівнянь, що робить цей підхід також наближеним. Однак на відміну від методу Бома-Пайнса, у методі зміщень і колективних змінних перехід до розширеного простору виконується строго, шляхом використання функції переходу, як і в роботі Д.Зубарева [7] при розрахунку статистичної суми системи заряджених частинок у класичній статистиці.

У роботах [8,9] запропоновано новий варіант колективного опису на прикладі моделі електронної рідини. При цьому колективні координати, що фігурують у цих роботах, самостійного значення не мають і використовуються як допоміжний елемент переходу від опису в термінах частинок до опису в термінах частинок і колективних збуджень - плазмонів. Сформульовано перенормовану теорію збурень, у якій гамільтоніан нульового наближення є гамільтоніаном вільних електронів і невзаємодіючих плазмонів, наслідком чого є перенормування кулонівських взаємодій і відсутність розбіжних діаграм, у зв'язку з чим немає необхідності у підсумовуванні безмежних рядів діаграм.

Метою даної роботи є узагальнення електрон-плазмонного підходу на випадок електрон-іонної моделі металу з локальними двочастинковими взаємодіями і побудова іонної моделі металу з ефективними багаточастинковими взаємодіями шляхом усереднення за станами підсистеми колективізованих електронів.

2 Основні співвідношення

Розглядаючи підсистему колективізованих електронів у полі адіабатичних іонів, у ролі стартового зображення використаємо вторинне квантування на базисі плоских хвиль для електронної підсистеми та координатне зображення для іонної, представляючи гамільтоніан у стандартному вигляді

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_o + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ei} + \hat{V}_{ii} + C_o, \\ \hat{H}_o &= \sum_{\mathbf{k},s} \varepsilon_k a_{\mathbf{k},s}^+ a_{\mathbf{k},s}, \quad \hat{V}_{ee} = (2V)^{-1} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V(\mathbf{q}) \hat{I}_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}), \\ \hat{V}_{ei} &= V^{-1} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_{ei}(q) S_{-\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k},s} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},s}^+ a_{\mathbf{k},s}, \\ \hat{V}_{ii} &= (2V)^{-1} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_{ii}(q) \{S_{\mathbf{q}} S_{-\mathbf{q}} - N_i\}, \\ \hat{I}_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) &= \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_{s_1 s_2} a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},s_1}^+ a_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},s_2}^+ a_{\mathbf{k}_2,s_2} a_{\mathbf{k}_1,s_1}, \end{aligned} \quad (1)$$

де $\varepsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$, $V(q) = 4\pi e^2 / q^2$, N_i - число іонів, V - об'єм системи, $S_{\mathbf{q}} = \sum_{j=1}^{N_i} \exp[i(\mathbf{q}, \mathbf{R}_j)]$ - структурний фактор іонної підсистеми, $V_{ei}(q)$, $V_{ii}(q)$ - зображен-

ня Фур'є потенціалів електрон-іонних та міжіонних взаємодій,

$$C_o = N_i^2 (2V)^{-1} \lim_{q \rightarrow 0} \{ Z^2 V(q) + V_{ii}(q) + 2ZV_{ei}(q) \}. \quad (2)$$

Щоб сформулювати перенормовану теорію збурень, у якій будуть відсутні розбіжні діаграми і применшена роль багатоелектронних кореляцій, узагальнимо ідею Бома-Пайнса, представляючи оператори взаємодії електронів у вигляді суми короткосяжної та далекосяжної складових,

$$\begin{aligned} \hat{V}_{ee} &= \hat{V}_s^e + \hat{V}_l^e, \quad \hat{V}_{ei} = \hat{V}_s^{ei} + \hat{V}_l^{ei}, \\ \hat{V}_s^e &= (2V)^{-1} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_s^e(q) \hat{I}_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}), \quad \hat{V}_l^e = (2V)^{-1} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_l^e(q) \{ \hat{\rho}_{\mathbf{q}} \hat{\rho}_{-\mathbf{q}} - \hat{N}_e \}, \\ \hat{V}_s^{ei} &= V^{-1} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_s^{ei}(q) S_{-\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}, s} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, s}^+ a_{\mathbf{k}, s}, \\ \hat{V}_l^{ei}(q) &= V^{-1} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_l^{ei}(q) S_{-\mathbf{q}} \hat{\rho}_{\mathbf{q}}; \quad \hat{\rho}_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{k}, s} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, s}^+ a_{\mathbf{k}, s}. \end{aligned} \quad (3)$$

Розбиття потенціалів на складові може бути довільним, але $V_l^e(q)$ та $V_l^{ei}(q)$ повинні мати кулонівську асимптотику при малих значеннях хвильових векторів, а $V_s^e(q)$ – при великих (асимптотика $V_s^{ei}(q)$ залежить від конкретної форми моделі електрон-іонної взаємодії). Узагальнюючи методику робіт [8,9], виберемо складові потенціалів таким чином:

$$\begin{aligned} V_l^e(q) &= V_q y(q/q_o), \quad V_s^e(q) = V_q \{ 1 - y(q/q_o) \}, \\ V_l^{ei}(q) &= V_{ei}(q) y(q/q_o), \quad V_s^{ei}(q) = V_{ei}(q) \{ 1 - y(q/q_o) \}. \end{aligned} \quad (4)$$

При цьому $y(q/q_o)$ є безрозмірною неперервною функцією з асимптотикою

$$y(q/q_o) = \begin{cases} 1 & \text{при } q \ll q_o, \\ 0 & \text{при } q \gg q_o, \end{cases} \quad (5)$$

а $q_o \leq 2k_F$, що впливає з умови загасання плазмових коливань. Оптимізація вибору функції $y(q/q_o)$ може бути здійснена на основі мінімуму повної енергії системи, або ж, принаймні, порівняння кореляційної енергії моделі електронної рідини з результатами розрахунків методом Монте-Карло [10].

Коллективний опис далекосяжних складових операторів \hat{V}_{ee} та \hat{V}_{ei} передбачає введення колективних координат $\rho_{\mathbf{q}}$ за допомогою оператора переходу [11],

$$\hat{J}(\rho, \hat{\rho}) = \prod_{\mathbf{q}} \delta(\rho_{\mathbf{q}} - \hat{\rho}_{\mathbf{q}}) = \int (d\omega) \exp \left\{ 2\pi i \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} (\rho_{\mathbf{q}} - \hat{\rho}_{\mathbf{q}}) \right\}, \quad (6)$$

що є квантовим узагальненням функції переходу Д.Зубарева [7] у класичній статистиці. Тут $\omega_{\mathbf{q}} = \omega_{\mathbf{q}}^c - i\omega_{\mathbf{q}}^s$ – змінна, спряжена до $\rho_{\mathbf{q}} = \rho_{\mathbf{q}}^c + i\rho_{\mathbf{q}}^s$, а індекс „'“ вказує на те, що враховується лише половина всіх можливих хвильових векторів, оскільки $\rho_{\mathbf{q}}$ і $\rho_{-\mathbf{q}} = \rho_{\mathbf{q}}^*$ не є незалежними.

При розрахунку статистичної суми моделі (1) за електронними змінними у великому канонічному ансамблі використаємо методику робіт [8,9], переходячи від зображення вторинного квантування до розширеного простору операторів вторинного квантування і колективних координат. У розширеному просторі для статистичного оператора моделі (1) одержуємо таке зображення:

$$\exp(-\beta[\hat{H} - \mu\hat{N}]) = \int (d\rho) \hat{J}(\rho, \hat{\rho}) \exp\{-\beta[\hat{H}_*(\dots, a_{\mathbf{k},s}, \dots | \dots, \rho_{\mathbf{q}}, \dots) - \mu\hat{N}]\}, \quad (7)$$

де

$$\begin{aligned} \hat{H}_*(\dots, a_{\mathbf{k},s}, \dots | \dots, \rho_{\mathbf{q}}, \dots) = & \hat{H} + \sum_{\mathbf{q}} \left[\varepsilon_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}} + \frac{\hbar^2}{m} \hat{f}_{\mathbf{q}} \right] \frac{\partial}{\partial \rho_{\mathbf{q}}} - \\ & - N_e \sum_{\mathbf{q}} \varepsilon_{\mathbf{q}} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{\mathbf{q}} \partial \rho_{-\mathbf{q}}} + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \rho_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{\mathbf{q}_1} \partial \rho_{\mathbf{q}_2}} \end{aligned} \quad (8)$$

є зображенням гамільтоніана у цьому просторі ($\hat{f}_{\mathbf{q}} \equiv \sum_{\mathbf{k},s} (\mathbf{k}, \mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},s}^+ a_{\mathbf{k},s}$). Статистична сума набуває вигляду

$$Z_{ei} = Sp \int (d\rho) \hat{J}(\rho, \hat{\rho}) \exp\{-\beta[\hat{H}_*(\dots, a_{\mathbf{k},s}, \dots | \dots, \rho_{\mathbf{q}}, \dots) - \mu\hat{N}]\}. \quad (9)$$

Операція сліду відноситься, звичайно, до операторів вторинного квантування $a_{\mathbf{k},s}$, при цьому $a_{\mathbf{k},s}$ та $\rho_{\mathbf{q}}$ є формально незалежними, а оператор переходу регулює зв'язки між ними.

Виконаємо циклічне перетворення статистичної суми, а саме

$$\begin{aligned} Z_{ei} = Sp \left\{ \exp[-\hat{\Phi}(\hat{\rho})] \exp[-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})] \exp[\hat{\Phi}(\hat{\rho})] \right\} = \\ = Sp \int (d\rho) \hat{J}(\rho, \hat{\rho}) \exp[-\Phi(\rho)] \exp[-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})] \exp \Phi(\rho), \end{aligned} \quad (10)$$

де $\Phi(\rho)$ є зображенням у колективних змінних оператора $\hat{\Phi}(\hat{\rho})$. Виберемо оператор

$$\hat{\Phi}(\hat{\rho}) = \frac{1}{4N_e} \sum_{\mathbf{q}} \hat{\rho}_{\mathbf{q}} \hat{\rho}_{-\mathbf{q}}, \quad (11)$$

який має зображення $\Phi(\rho) = \frac{1}{4N_e} \sum_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}}$. Переставляючи $\exp \Phi(\rho)$ наліво через оператор $\exp[-\beta(\hat{H}_*(\dots, a_{\mathbf{k},s}, \dots | \dots, \rho_{\mathbf{q}}, \dots) - \mu\hat{N})]$, приходимо до зображення

$$Z_{ei} = Sp \int (d\rho) \hat{J}(\rho, \hat{\rho}) \exp[-\beta \hat{H}_*(\dots, a_{\mathbf{k},s}, \dots | \dots, \rho_{\mathbf{q}}, \dots)], \quad (12)$$

у якому

$$\begin{aligned} \hat{H}_*(\dots, a_{\mathbf{k},s}, \dots | \dots, \rho_{\mathbf{q}}, \dots) &= \hat{H}_s + \hat{H}_l + \hat{H}_{int} + \hat{V}_{ii} + C; \\ \hat{H}_s &= \sum_{\mathbf{k},s} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) a_{\mathbf{k},s}^+ a_{\mathbf{k},s} + \hat{V}_s^e + \hat{V}_s^{ei}; \\ \hat{H}_l &= (2V)^{-1} \sum_{\mathbf{q}} \left\{ V_l^e(q) + \frac{V}{2N_e} \varepsilon_{\mathbf{q}} \right\} \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} - N_e \sum_{\mathbf{q}} \varepsilon_{\mathbf{q}} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{\mathbf{q}} \partial \rho_{-\mathbf{q}}} + \\ &+ \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \rho_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2} \left\{ \frac{\partial}{\partial \rho_{\mathbf{q}_1}} + \frac{2N_e}{\rho_{-\mathbf{q}_1}} \right\} \left\{ \frac{\partial}{\partial \rho_{\mathbf{q}_2}} + \frac{2N_e}{\rho_{-\mathbf{q}_2}} \right\}, \quad \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 \neq 0, \\ \hat{H}_{int} &= \frac{\hbar^2}{m} \sum_{\mathbf{q}} \left(\frac{2N_e}{\rho_{-\mathbf{q}}} + \frac{\partial}{\partial \rho_{\mathbf{q}}} \right) \hat{f}_{\mathbf{q}} + V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} V_l^{ei}(q) S_{-\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}}; \\ C &\equiv C_o - \frac{N_e}{2V} \sum_{\mathbf{q}} \left\{ V_l^e(q) + \varepsilon_{\mathbf{q}} \frac{V}{N_e} \right\}. \end{aligned} \tag{13}$$

Доданки гамільтоніана $\hat{H}_*(\dots, a_{\mathbf{k},s}, \dots | \dots, \rho_{\mathbf{q}}, \dots)$ мають чіткий фізичний зміст: \hat{H}_s описує підсистему електронів з короткосяжною взаємодією, що знаходяться у полі іонів; \hat{H}_l – підсистему колективних збуджень (взаємодіючих осциляторів); \hat{H}_{int} – взаємодію осциляторів з підсистемами електронів та йонів. Зображення (12) є точним.

З метою наближеного врахування ангармонізмів у підсистемі осциляторів розглянемо допоміжну задачу про хвильову функцію основного стану моделі з гамільтоніаном \hat{H}_l ,

$$\hat{H}_l \psi(\rho) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} \psi(\rho), \tag{14}$$

де $\hbar \omega_{\mathbf{q}}$ – спектр збуджень квазічастинок. Хвильову функцію будемо шукати у вигляді

$$\begin{aligned} \psi(\rho) &= \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \gamma(\mathbf{q}) \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} - \frac{1}{6} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} \beta(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, 0} \rho_{\mathbf{q}_1} \rho_{\mathbf{q}_2} \rho_{\mathbf{q}_3} \right. \\ &\left. - \frac{1}{8} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \alpha(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_2) \rho_{\mathbf{q}_1} \rho_{-\mathbf{q}_1} \rho_{\mathbf{q}_2} \rho_{-\mathbf{q}_2} + \dots \right\}. \end{aligned} \tag{15}$$

Підставляючи її у рівняння (14) і прирівнюючи коефіцієнти при добутках $\rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}}$, $\rho_{\mathbf{q}_1} \rho_{\mathbf{q}_2} \rho_{\mathbf{q}_3}$, $\rho_{\mathbf{q}_1} \rho_{-\mathbf{q}_1} \rho_{\mathbf{q}_2} \rho_{-\mathbf{q}_2}$, одержуємо систему алгебраїчних рівнянь

$$\begin{aligned}
\frac{V_l^e(\mathbf{q})}{2V} + \frac{\varepsilon_{\mathbf{q}}}{4N_e} - N_e \gamma^2(\mathbf{q}) \varepsilon_{\mathbf{q}} + \frac{N_e}{2} \sum_{\mathbf{q}_1} \varepsilon_{\mathbf{q}_1} \mathfrak{a}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}, \mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1) &= 0; \quad N \varepsilon_{\mathbf{q}} \gamma(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{q}}; \\
\beta(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) &= \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) (2N_e \gamma(\mathbf{q}_1) - 1)(2N_e \gamma(\mathbf{q}_2) - 1)}{2N_e^3 (\varepsilon_{\mathbf{q}_1} \gamma(\mathbf{q}_1) + \varepsilon_{\mathbf{q}_2} \gamma(\mathbf{q}_2))}, \\
(\varepsilon_{\mathbf{q}_1} \gamma(\mathbf{q}_1) + \varepsilon_{\mathbf{q}_2} \gamma(\mathbf{q}_2)) \mathfrak{a}(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_2) &= \frac{1}{2} (\varepsilon_{\mathbf{q}_1} + \varepsilon_{\mathbf{q}_2}) \beta^2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) \\
+ \frac{\hbar^2}{2m} N_e^{-2} \{(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_1)[1 - 2N_e \gamma(\mathbf{q}_1)] + & \\
+ (\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2)[1 - 2N_e \gamma(\mathbf{q}_2)]\} \beta(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2); \dots, & \quad (16)
\end{aligned}$$

яка визначає спектр збуджень і функції $\gamma(\mathbf{q})$, $\beta(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2)$, $\mathfrak{a}(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_2)$.

Оскільки ми розглядаємо модель (1) при низьких температурах, а плазмони є високоенергетичними збудженнями, то це дає підставу замінити оператор ангармонізмів результатом його дії на хвильову функцію основного стану, що приводить до появи ефективних три- та чотиричастинкових взаємодій:

$$\begin{aligned}
\hat{V}_{pp} &= \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \{ \phi_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \rho_{\mathbf{q}_1} \rho_{\mathbf{q}_2} \rho_{-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2} + \phi_4(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \rho_{\mathbf{q}_1} \rho_{-\mathbf{q}_1} \rho_{\mathbf{q}_2} \rho_{-\mathbf{q}_2} \}, \\
\phi_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) &= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) (2N_e)^{-1} (2N_e \gamma(\mathbf{q}_1) - 1) [2N_e \gamma(\mathbf{q}_2) - 1]; \quad (17) \\
\phi_4(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) (2N_e)^{-1} [2N_e \gamma(\mathbf{q}_1) - 1] \rho_{\mathbf{q}_1} \beta(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2).
\end{aligned}$$

Згідно з фізичним змістом оператора \hat{H}_l перейдемо від змінних $\rho_{\mathbf{q}}$ до операторів породження і знищення квазічастинок (плазмонів) згідно з відомими співвідношеннями Боголюбова-Зубарева [12]:

$$\begin{aligned}
b_{-\mathbf{q}}^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \alpha_{\mathbf{q}} \tilde{\rho}_{\mathbf{q}} - \frac{1}{\alpha_{\mathbf{q}}} \frac{\partial}{\partial \tilde{\rho}_{-\mathbf{q}}} \right\}, \quad (18) \\
b_{\mathbf{q}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \alpha_{\mathbf{q}} \tilde{\rho}_{\mathbf{q}} + \frac{1}{\alpha_{\mathbf{q}}} \frac{\partial}{\partial \tilde{\rho}_{-\mathbf{q}}} \right\},
\end{aligned}$$

де

$$\tilde{\rho}_{\mathbf{q}} = \rho_{\mathbf{q}} N_e^{-1/2}, \quad \alpha_{\mathbf{q}} = \{ \hbar \omega_{\mathbf{q}} / 2 \varepsilon_{\mathbf{q}} \}^{1/2}, \quad \hbar \omega_{\mathbf{q}} = \left\{ 2 \frac{N_e}{V} \varepsilon_{\mathbf{q}} V_l^e(\mathbf{q}) + \varepsilon_{\mathbf{q}}^2 \right\}^{1/2}. \quad (19)$$

Щоб перехід був строгим, введемо оператор переходу

$$\hat{J}(\hat{\rho}^b, \rho) = \prod_{\mathbf{q}} \delta(\hat{\rho}_{\mathbf{q}}^b - \rho_{\mathbf{q}}), \quad \hat{\rho}_{\mathbf{q}}^b = \left(\frac{N_e}{2} \right)^{1/2} \alpha_{\mathbf{q}}^{-1} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^+) \quad (20)$$

і скористаємось тотожністю

$$\begin{aligned}
\exp \left\{ -\beta \left[\hat{H}_s + \hat{H}_p + \hat{V}_{pp} + \hat{H}_{int} \right] \right\} S p_b \hat{J}(\hat{\rho}^b, \rho) &= \quad (21) \\
= S p_b \left\{ \hat{J}(\hat{\rho}^b, \rho) \exp \left[-\beta \left(\hat{H}_s + \hat{H}_p + \hat{V}_{pp} + \hat{V}_{int} \right) \right] \right\},
\end{aligned}$$

де символ $S p_b(\dots)$ означає операцію сліду за станами плазмонів, а \hat{H}_p є гамільтоніаном незваємодіючих осциляторів

$$\hat{H}_p = \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \left[\frac{V_l^e(\mathbf{q})}{2V} + \frac{\varepsilon_{\mathbf{q}}}{4N_e} \right] \rho_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} - N_e \varepsilon_{\mathbf{q}} \frac{\partial^2}{\partial \rho_{\mathbf{q}} \partial \rho_{-\mathbf{q}}} \right\}. \quad (22)$$

Під знаком інтеграла за змінними $\rho_{\mathbf{q}}$ при наявності $\hat{J}(\hat{\rho}^b, \rho)$ перейдемо до операторів $b_{\mathbf{q}}^+$, $b_{\mathbf{q}}$ у складових \hat{H}_p , \hat{V}_{pp} та \hat{H}_{int} згідно з формулами (18). Після цього візьмемо інтеграл за змінними $\rho_{\mathbf{q}}$:

$$\begin{aligned} & \int (d\rho) \hat{J}(\rho, \hat{\rho}) \hat{J}(\hat{\rho}^b, \rho) \left\{ S p_b \hat{J}(\hat{\rho}^b, \rho) \right\}^{-1} = \\ & = \hat{J}(\hat{\rho}^b, \hat{\rho}^a) \left\{ S p_b \hat{J}(\hat{\rho}^b, \hat{\rho}^a) \right\}^{-1} = \hat{J}_{a,b}, \end{aligned} \quad (23)$$

де $\hat{\rho}_{\mathbf{q}}^a \equiv \hat{\rho}_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{k},s} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},s}^+ a_{\mathbf{k},s}$. Таким чином, ми приходимо до зображення статистичної суми у термінах частинок і квазічастинок, позбувшись колективних змінних:

$$Z_{ei} = S p_a S p_b \left\{ \hat{J}_{a,b} \exp \left[-\beta \left(\hat{H}_s + \hat{H}_p + \hat{V}_{pp} + \hat{H}_{int} + \hat{V}_{ii} + C \right) \right] \right\}. \quad (24)$$

При цьому

$$\hat{H}_p = \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} \left\{ \frac{1}{2} + b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} \right\} \quad (25)$$

є гамільтоніаном незваємодіючих квазічастинок;

$$\begin{aligned} \hat{H}_{int} &= \hat{H}_{int}^e + \hat{H}_{int}^i, \\ \hat{H}_{int}^e &= \frac{\hbar^2}{2m} (2N_e)^{-1/2} \sum_{\mathbf{q}} \alpha_{\mathbf{q}}^{-1} \hat{B}_{\mathbf{q}} \hat{f}_{-\mathbf{q}}, \\ \hat{H}_{int}^i &= \frac{1}{V} \left(\frac{N_e}{2} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{q}} V_l^{ei}(\mathbf{q}) \alpha_{\mathbf{q}}^{-1} S_{-\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^+) \end{aligned} \quad (26)$$

описує взаємодію плазмонів з електронами і йонами, де

$$\hat{B}_{\mathbf{q}} = \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}}}{\varepsilon_{\mathbf{q}}} + 1 \right) b_{\mathbf{q}} - \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}}}{\varepsilon_{\mathbf{q}}} - 1 \right) b_{-\mathbf{q}}^+. \quad (27)$$

Оператор плазмонних ангармонізмів \hat{V}_{pp} одержується з виразу (17) заміною $\rho_{\mathbf{q}} \rightarrow \hat{\rho}_{\mathbf{q}}^b$. Оскільки $S p_b \hat{J}_{a,b} = 1$, то використання наближення $\hat{J}_{a,b} = 1$ у виразі (24) відповідає нехтуванню „генетичним“ зв'язком між електронами і плазмонами, або умовою збереження ступенів вільності. Це наближення можна обґрунтувати тим, що плазмони є високоенергетичними збудженнями і при низьких температурах вони „виморожені“, їхні середні числа заповнення експоненційно малі – плазмони є віртуальними. В такій ситуації відсутнє порушення числа ступенів вільності у системі.

3 Модель однорідної електронної рідини

Цю модель ми використаємо як базисну систему при побудові іонної моделі металу. В той же час модель однорідної електронної рідини має самостійне значення і служить тестом методу і прийнятих наближень [13, 14]. Для розрахунку статистичної суми цієї моделі також використаємо базисний підхід, а в ролі базисної системи виберемо модель вільних електронів та гармонічних плазмонів з гамільтоніаном

$$\hat{H}_B = \hat{H}_o - \mu \hat{N}_e + \hat{H}_p - \frac{N_e}{2V} \sum_{\mathbf{q}} \left(V_l^e(\rho) + \frac{V}{2N_e} \varepsilon_{\mathbf{q}} \right) \quad (28)$$

і використаємо зображення взаємодії у статистичному операторі на основі цього гамільтоніана,

$$\exp \left\{ -\beta [\hat{H}_B + \hat{V}_s^e + \hat{V}_{pp} + \hat{H}_{int}^e] \right\} = \exp(-\beta \hat{H}_B) T \hat{S}_e, \quad (29)$$

де T – символ хронологічного впорядкування,

$$\hat{S}_e = \exp \left\{ - \int_0^\beta \left[\hat{V}_s^e(\beta') + \hat{V}_{pp}(\beta') + \hat{H}_{int}^e(\beta') \right] d\beta' \right\}. \quad (30)$$

Для зручності наступних обчислень перейдемо до так званого частотного зображення операторів вторинного квантування [13,14]

$$a_{\mathbf{k},s}(\nu^*) = \int_0^\beta a_{\mathbf{k},s}(\beta') \psi_{\nu^*}(\beta') d\beta', \quad (31)$$

$$b_{\mathbf{q}}(\nu^*) = \int_0^\beta b_{\mathbf{q}}(\beta') \psi_{\nu}(\beta') d\beta',$$

де $a_{\mathbf{k},s}(\beta')$, $b_{\mathbf{q}}(\beta')$ – оператори електронів та плазмонів у представленні взаємодії, а $\psi_{\mu}(\beta') = \beta^{1/2} \exp(i\mu\beta')$ утворюють два базиси функцій змінної β' на інтервалі $0 \leq \beta' \leq \beta$, які задовольняють умовам ортогональності та повноти

$$\int_0^\beta \psi_{\mu_1}^*(\beta') \psi_{\mu_2}(\beta') d\beta' = \delta_{\mu_1, \mu_2}, \quad (32)$$

$$\sum_{\mu} \psi_{\mu}^*(\beta_1) \psi_{\mu}(\beta_2) = \delta(\beta_1 - \beta_2).$$

При цьому $\mu = \nu^* = (2n + 1)\pi\beta^{-1}$ – частоти Фермі-Мацубари, $\mu = \nu = 2n\pi\beta^{-1}$ – частоти Бозе-Мацубари: $n = 0 : \pm 1; \pm 2; \dots$.

Умови (32) дозволяють записати \hat{S}_e – матрицю у частотному зображенні у вигляді експоненти [13]:

$$\begin{aligned}
 \hat{S}_e(\nu) &= \exp \left\{ -\hat{V}_s^e(\nu) - \hat{V}_{pp}(\nu) - \hat{H}_{int}^e(\nu) \right\}, \\
 \hat{V}_s^e(\nu) &= (2\beta V)^{-1} \sum_{\mathbf{q}, \nu} V_s^e(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_{s_1, s_2} \sum_{\nu_1^*, \nu_2^*} a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, s_1}^+ a_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}, s_2}^+ a_{\mathbf{k}_2, s_2} a_{\mathbf{k}_1, s_1}; \\
 \hat{H}_{int}^e(\nu) &= \frac{\hbar^2}{2m} (2\beta N_e)^{-1/2} \sum_{\mathbf{q}, \nu} \alpha_{\mathbf{q}}^{-1} \hat{f}_{-x} \hat{B}_x; \\
 \hat{f}_x &\equiv f_{\mathbf{q}, \nu} = \sum_{\mathbf{k}, s} \sum_{\nu^*} (\mathbf{k}, \mathbf{q}) a_{\mathbf{k} + \mathbf{q}, s}^+ (\nu^* + \nu) a_{\mathbf{k}, s}(\nu^*); \\
 b_x &\equiv b_{\mathbf{q}}(\nu); \quad \hat{B}_x = \hat{B}_{\mathbf{q}, \nu} = \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}}}{\varepsilon_{\mathbf{q}}} + 1 \right) b_x - \left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}}}{\varepsilon_{\mathbf{q}}} - 1 \right) b_{-x}^+; \\
 \hat{V}_{pp} &= \beta^{-1/2} \left(\frac{N_e}{2} \right)^{3/2} \sum_{x_1, x_2} \Phi_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \{ \alpha_{\mathbf{q}_1} \alpha_{\mathbf{q}_2} \alpha_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2} \times \}^{-1} \\
 &\times (b_{x_1} + b_{-x_1}^+) (b_{x_2} + b_{-x_2}^+) (b_{-x_1 - x_2} + b_{x_1 + x_2}^+) \\
 &+ \beta^{-1} \left(\frac{N_e}{2} \right)^2 \sum_{x_1, x_2} \Phi_4(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \{ \alpha_{\mathbf{q}_1} \alpha_{\mathbf{q}_2} \}^{-2} (b_{x_1} + b_{-x_1}^+) (b_{-x_1} + b_{x_1}^+) \times \\
 &\times (b_{x_2} + b_{-x_2}^+) (b_{-x_2} + b_{x_2}^+).
 \end{aligned} \tag{33}$$

Розрахунок середніх значень добуток операторів у частотному зображенні ґрунтується на використанні одночастинкових функцій Гріна базисної системи

$$\begin{aligned}
 - \left\langle T \left\{ a_{\mathbf{k}_1, s_1}(\nu_1^*) a_{\mathbf{k}_2, s_2}^+(\nu_2^*) \right\} \right\rangle_B &= G_{\mathbf{k}_1, s_1}^e(\nu_1^*) \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \delta_{s_1, s_2} \delta_{\nu_1^*, \nu_2^*}; \\
 - \left\langle T \left\{ b_{x_1} b_{x_2}^+ \right\} \right\rangle_B &= G_{\mathbf{q}_1}^p(\nu_1) \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \delta_{\nu_1, \nu_2}; \\
 G_{\mathbf{k}, s}^e(\nu^*) &= \{ i\nu^* - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \mu \}^{-1}; \quad G_{\mathbf{q}}^p(\nu) = \{ i\nu - \hbar \omega_{\mathbf{q}} \}^{-1}.
 \end{aligned} \tag{34}$$

Термодинамічний потенціал моделі електронної рідини представимо у такому вигляді:

$$\Omega_e = -\beta^{-1} \ln Z_e = \Omega_B - \beta^{-1} \ln \left\langle T \hat{S}_e \right\rangle_B, \tag{35}$$

де

$$\begin{aligned}
 \Omega_B &= -\beta^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} \right] + \\
 &+ \beta^{-1} \sum_{\mathbf{q}} \ln \left[1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{q}}} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \hbar \omega_{\mathbf{q}} - \frac{N_e}{V} V_l^e(\mathbf{q}) - \varepsilon_{\mathbf{q}} \right\}
 \end{aligned} \tag{36}$$

– термодинамічний потенціал базисної системи. Наступний розрахунок термодинамічного потенціалу, енергетичних і структурних характеристик моделі електронної рідини виконано за методикою роботи [9], з тією лише різницею, що плазмонні ангармонізми у цій роботі враховувались згідно з формулою (13), а не (17). Електрон-

плазмонна взаємодія, що описується оператором \hat{H}_{int}^e , у другому порядку теорії збурень за плазмонами приводить до слабкої ефективної взаємодії електронів, якій відповідає оператор

$$\hat{V}_{eff}(\nu) = (2\beta V)^{-1} \sum_{\mathbf{q}, \nu} \tilde{V}_l(x) \hat{f}_x \hat{f}_{-x}, \quad \tilde{V}_l(x) = V_l^e(\mathbf{q}) \left(\frac{\hbar^2}{m} \right)^2 \{ \nu^2 + (\hbar\omega_{\mathbf{q}})^2 \}^{-1}. \quad (37)$$

Внесок оператора $\hat{V}_{eff}(\nu)$ враховано у першому і другому порядку теорії збурень за електронними змінними, а також внесок змішаної діаграми другого порядку, що виникає від добутку операторів $\hat{V}_{eff}(\nu)$ і $\hat{V}_s^e(\nu)$. Плазмонні ангармонізми враховано у першому і другому порядку теорії збурень. Оператор $\hat{V}_s^e(\nu)$ не породжує розбіжних діаграм і також може враховуватись за теорією збурень. Однак з метою більшої точності результатів ми розраховували його внесок у кореляційну енергію у наближенні локального поля

$$E_{corr}^s = (2V\beta)^{-1} \int_0^1 d\lambda \sum_x V_s^e(q) \{ \mu_2^s(x, -x|\lambda) - \mu_2^o(x, -x) \}, \quad (38)$$

де

$$\mu_2^o(x, -x) \equiv \beta^{-1} \langle T \{ \hat{\rho}_x \hat{\rho}_{-x} \} \rangle_B \quad (39)$$

– двочастинкова кореляційна функція базисної системи,

$$\mu_2^s(x, -x|\lambda) = \mu_2^o(x, -x) \left\{ 1 + \lambda \frac{V_{\mathbf{q}}}{V} \mu_2^o(x, -x) [1 - y(q/q_o) - G_s(x|\lambda)] \right\}^{-1} \quad (40)$$

– парна кореляційна функція модельної системи, у якій зображенням Фур'є потенціалу є $\lambda V_s^e(\mathbf{q})$, $G_s(x|\lambda)$ – поправка на локальне поле цієї ж моделі [9]. У практичних розрахунках використовувалась "обрізаюча" функція

$$y(q/q_o) = 1 - \frac{2}{\pi} \arctg \left(\frac{q}{q_o} \right)^4, \quad (41)$$

$$q_o = k_F r_s^{1/2} \left\{ 2 + 0.6 r_s^{1/2} \right\}^{-1},$$

де $r_s = \left(\frac{3V}{4\pi N} \right)^{1/3} a_o^{-1}$ – так званий параметр Вігнера-Бракнера ($a_o = \hbar^2/mc^2$), що є масштабом неідеальності моделі. У таблиці 1 наведено результати нашого розрахунку кореляційної енергії при $T = 0K$, а також відповідні результати, одержані в інших роботах, зокрема у роботі [10] за методом Монте-Карло, що відіграють роль еталонних (результати числових розрахунків роботи [10] апроксимовані аналітичним виразом у роботі [19]). Як видно з таблиці, результати наших розрахунків кореляційної енергії найближчі до результатів розрахунку методом Монте-Карло в дуже широкій області параметра неідеальності.

На рис. 1 наведено залежність кореляційної енергії моделі від параметра неідеальності r_s , а також її складових ε_s та ε_l , що породжені короткосяжними та далекосяжними складовими потенціалу міжелектронної взаємодії ($\varepsilon_{corr} = \varepsilon_s + \varepsilon_l$).

Табл. 1: Кореляційна енергія моделі електронної рідини ($-10^3 \varepsilon_{corr}(r_s)$)

r_s	1	3	5	10	15	20	25	30
STLS	124	75	56	36		22		
VS	112	75		35		21	12	
EZ	122	73.8	56.0	37.0		23.6		
I	117.4	71.1	53.8	35.0	26.5	21.3		
CA	120.0		56.3	37.2		23.0		
VWN	120.0	73.8	56.3	37.1	29.08	23.1	19.7	17.6
(*)	119.7	73.48	56.7	37.10	28.84	23.46	20.20	17.92

STLS – [15]; VS – [16]; EZ – [17]; I – [18]; CA – [10]; VWN – [19]; (*) – результати цієї роботи.

Результати розрахунку бінарної функції розподілу

$$F_2(\mathbf{r}) = 1 + (N_e - 1)^{-1} \sum_{\mathbf{q}} \{S_{\mathbf{q}}^e - 1\} e^{i(\mathbf{q}, \mathbf{r})} \quad (42)$$

для основного стану моделі електронної рідини наведено на рис. 2. При цьому електронний структурний фактор визначався з одержаного термодинамічного потенціалу моделі Ω_e

$$S_{\mathbf{q}}^e - 1 = N_e^{-1} \langle \hat{I}_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \rangle_{N_e} = N^{-1} Z_e^{-1} S_p \left\{ \hat{I}_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \times \right. \\ \left. \times \exp \left[-\beta(\hat{H}_e - \mu \hat{N}_e) \right] \right\} = -\frac{V}{N_e \beta} \frac{\delta}{\delta V_{\mathbf{q}}} \ln Z_e = \frac{V}{N_e} \frac{\delta}{\delta V_{\mathbf{q}}} \Omega_e, \quad (43)$$

де Z_e – статистична сума моделі електронної рідини, \hat{H}_e – її гамільтоніан. Як видно з наведених результатів, електрон-плазмонний підхід дає можливість описувати енергетичні і структурні характеристики моделі електронної рідини в широкій області параметра неідеальності з високою точністю.

4 Ефективні міжйонні взаємодії

Врахування доданків, лінійних за структурним фактором іонної підсистеми $S_{\mathbf{q}}$, у показнику експоненти формули (24) приводить до появи непрямих міжйонних взаємодій. Використовуючи представлення взаємодії та переходячи до частотного зображення операторів вторинного квантування, зведемо задачу до розрахунку середнього значення оператора

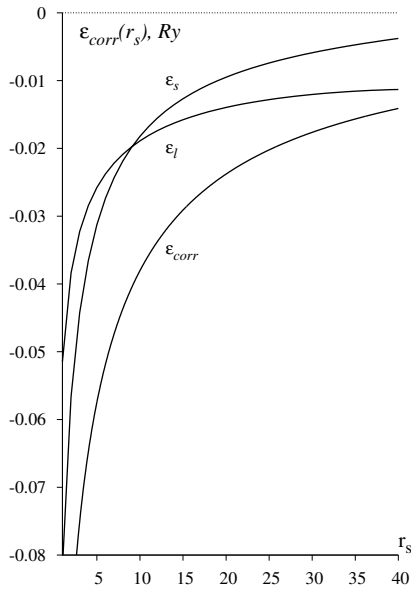


Рис. 1: Залежність кореляційної енергії моделі електронної рідини та її складових від параметра неідеальності r_s

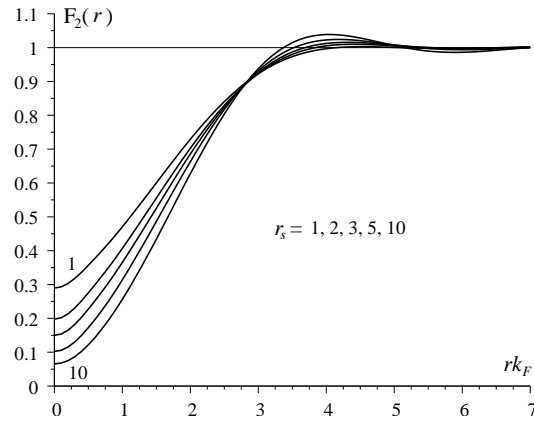


Рис. 2: Бінарна функція розподілу моделі електронної рідини в області параметра неідеальності $1 \leq r_s \leq 10$

$$\begin{aligned} \hat{S}_i(\nu) &= \exp\{-\hat{H}_{int}^i(\nu) - \hat{V}_s^{ei}(\nu)\}, \\ \hat{H}_{int}^i(\nu) &= \frac{1}{V} \left(\beta \frac{N_e}{2}\right)^{1/2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_l^{ei}(\mathbf{q}) \alpha_q^{-1} S_{-\mathbf{q}} \{b_{\mathbf{q},0} + b_{-\mathbf{q},0}^+\}, \\ \hat{V}_s^{ei}(\nu) &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_s^{ei}(\mathbf{q}) S_{-\mathbf{q}} \hat{\rho}_{\mathbf{q},0} \end{aligned} \quad (44)$$

за станами моделі однорідної електронної рідини. Тут $b_{\mathbf{q},0} \equiv b_{\mathbf{q},\nu}$ при $\nu = 0$, $\hat{\rho}_{\mathbf{q},0} \equiv \hat{\rho}_x$ при $\nu = 0$ – статичні границі відповідних операторів. Наявність двох складових у формулі (44) відповідає двом механізмам взаємодії електронної підсистеми з іонами металу, породженим двома типами рухів електронів – колективним та одночастинковим.

Як і в попередньому розділі, використаємо наближення $\hat{J}_{a,b} = 1$ і теорію збурень за степенями операторів $\hat{H}_{int}^i(\nu)$ та $\hat{V}_s^{ei}(\nu)$, представляючи внесок $\hat{S}_i(\nu)$ -матриці у термодинамічний потенціал рядом за степенями структурного фактора $S_{\mathbf{q}}$ іонної підсистеми:

$$\Omega_i = \sum_{n \geq 2} \frac{1}{n!} V^{-n} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \Phi_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) S_{\mathbf{q}_1} \cdots S_{\mathbf{q}_n} \delta_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n, 0}. \quad (45)$$

Використаємо співвідношення

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{q}} S_{-\mathbf{q}} &= N_i + S_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}); \\ S_{\mathbf{q}_1} S_{\mathbf{q}_2} S_{-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2} &= N_i + S_2(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1) + S_2(\mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_2) + S_2(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) + \\ &+ S_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2); \\ S_{\mathbf{q}_1} S_{-\mathbf{q}_1} S_{\mathbf{q}_2} S_{-\mathbf{q}_2} &= N_i(N_i + 1) + N_i\{S_2(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1) + S_2(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_2)\} \\ &+ S_2(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1) S_2(\mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_2), \end{aligned} \quad (46)$$

і т. д., де

$$S_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \equiv \sum_{j_1 \neq j_2 \neq \dots \neq j_n = 1}^{N_i} \exp\{i[\mathbf{q}_1, \mathbf{R}_{j_1}] + (\mathbf{q}_2, \mathbf{R}_{j_2}) + \dots + (\mathbf{q}_n, \mathbf{R}_{j_n})\} \quad (47)$$

– n – частинковий структурний фактор іонної підсистеми. Враховуючи пряму між-іонну взаємодію та Ω_i , представимо енергію основного стану електронної моделі у такому вигляді:

$$E_{ei} = E_e + C_0 + N_i \omega + \sum_{n \geq 2} \frac{1}{n!} V^{1-n} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \tilde{V}_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \dots + \mathbf{q}_n, 0} S_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n). \quad (48)$$

Тут E_e – енергія моделі однорідної електронної рідини,

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{1}{2!V^2} \sum_{\mathbf{q}} \Phi_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) + \frac{1}{3!V^3} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \Phi_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) + \\ &+ \frac{N_i}{4!V^4} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \Phi_4(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_2) + \dots \end{aligned} \quad (49)$$

енергія окремого іона в середовищі електронної рідини (енергія впровадження);

$$\begin{aligned} \tilde{V}_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) &= V^{ii}(\mathbf{q}) + \frac{1}{V} \Phi_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) + \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{q}_1} \Phi_3(\mathbf{q}, \mathbf{q}_1, -\mathbf{q} - \mathbf{q}_1) + \\ &+ \frac{N_i}{3!V^3} \sum_{\mathbf{q}_1} \Phi_4(\mathbf{q}, -\mathbf{q}, \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_1) + \dots; \end{aligned} \quad (50)$$

$$\tilde{V}_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) = \frac{1}{V} \Phi_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) + \frac{1}{V^2} \Phi_4(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_2) + \dots;$$

$$\tilde{V}_4(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_2) = \frac{1}{V} \Phi_4(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_2) + \dots$$

– фур'є-зображення ефективних істинно n -частинкових потенціалів міжіонної взаємодії.

У наближенні хаотичних фаз за плазмонами та при врахуванні оператора $\hat{H}_{int}^e(\nu)$ одержуємо такий вираз для $\Phi_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q})$:

$$\begin{aligned} \Phi_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) &= - \left\{ (V_s^{ei}(q))^2 \mu_2^s(\mathbf{q}, -\mathbf{q}|0, 0) + 2 \frac{N_e \varepsilon_q}{(\hbar \omega_q)^2} (V_l^{ei}(q))^2 + \right. \\ &\left. + 2 V_s^{ei}(q) V_l^{ei}(q) \mu_2^s(\mathbf{q}, -\mathbf{q}|0, 0) \frac{\varepsilon_q^2}{(\hbar \omega_q)^2} + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (51)$$

Тут $\mu_2^s(\mathbf{q}, -\mathbf{q}|0, 0)$ – статична границя двоелектронної кореляційної функції моделі електронної рідини з потенціалом $V_s^e(q)$. Вона визначається виразом (40) при $\lambda = 1$, $\nu = 0$. Довгохвильова асимптотика ефективного двоіонного потенціалу визначається плазмонним механізмом,

$$\tilde{V}_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \approx \frac{4\pi e^2 z^2}{k_F^2} \left(\frac{q}{k_F}\right)^2 \left\{ \frac{16}{3\pi k_F a_0} + \left(\frac{q}{k_F}\right)^4 \right\}^{-1}. \quad (52)$$

У традиційній теорії збурень асимптотика потенціалу є іншою, а саме

$$\tilde{V}_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) = V_{ii}(q) - \frac{1}{V} V_{ei}^2(q) \mu_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \approx \frac{4\pi e^2 z^2}{k_F^2} \left\{ \frac{4}{\pi a_0 k_F} + \left(\frac{q}{k_F}\right)^2 \right\}^{-1}. \quad (53)$$

Зауважимо, що останній доданок у формулі (51), породжений врахуванням оператора $\hat{H}_{int}^e(\nu)$, є малим при всіх значеннях хвильового вектора. Тому при розрахунках функцій $\Phi_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$ при $n \geq 3$ ми не будемо враховувати оператор $\hat{H}_{int}^e(\nu)$, що значно спрощує обчислення без суттєвої втрати точності. У цьому наближенні

$$\Phi_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = (-1)^{n+1} \mu_n^s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n|0, \dots, 0) \prod_{j=1}^n V_s^{ei}(\mathbf{q}_j), \quad (54)$$

де $\mu_n^s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n|0, \dots, 0)$ – статична границя n -частинкової динамічної кореляційної функції моделі електронної рідини з короткосяжним потенціалом, фур'є-зображенням якого є $V_s^e(\mathbf{q})$. Вона одержується із відповідних формул робіт [14,20] заміною фур'є-зображення кулонівського потенціалу V_q на $V_s^e(\mathbf{q})$,

$$\mu_n^s(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n|0, \dots, 0) \cong \mu_n^0(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n|0, \dots, 0) \prod_{j=1}^n \varepsilon_{eff}^{-1}(\mathbf{q}_j), \quad (55)$$

$$\varepsilon_{eff}(\mathbf{q}) = 1 + \frac{4\pi e}{q^2} \mu_2^0(\mathbf{q}, -\mathbf{q}|0, \dots, 0) \{1 - y(q/q_0) - G_s(q|0)\},$$

де $\mu_n^0(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n|0, \dots, 0)$ – статична границя n -частинкової динамічної кореляційної функції ідеальної системи електронів [21], а $G_s(q|0)$ – статична поправка на локальне поле модельної системи з короткосяжною взаємодією.

З метою аналізу відмінностей, зумовлених різними підходами, ми розглянули електрон-іонну модель з наступними стартовими взаємодіями, що фігурують у гамільтоніані (1): $V_{ei}(q) = -V_q$, $V_{ii}(q) = V_q$. При невеликих значеннях параметра r_s така модель відповідає металічному водню. Крім того, ми використали статичну границю поправки на локальне поле роботи [14], яка забезпечує добрі результати при розрахунках енергетичних (кореляційна енергія, хімпотенціал, стисливість) і структурних (бінарна функція розподілу, структурний фактор) характеристик основного стану моделі електронної рідини в області слабкої та проміжної неідеальності ($r_s \leq 10, 0$). Таким чином, можливі відмінності ефективних міжіонних потенціалів можуть служити тестом щодо опису електронних кореляцій в електрон-плазмонному підході і стандартній теорії збурень.

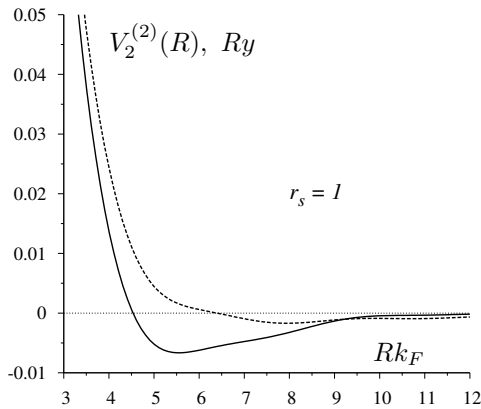


Рис. 3: Потенціал ефективної міжйонної взаємодії при $r_s = 1$: суцільна крива – ф.(56), пунктирна – ф. (57)

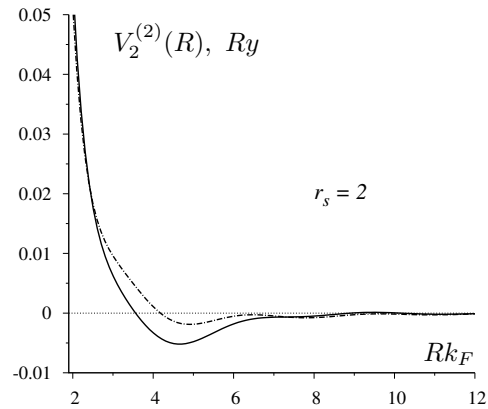


Рис. 4: Потенціал ефективної міжйонної взаємодії при $r_s = 2$: суцільна крива – ф.(56), пунктирна – ф. (57)

Результати розрахунку двочастинкового міжйонного потенціалу ефективної взаємодії у наближенні двоелектронних кореляцій

$$V_2^{(2)}(\mathbf{R}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \left\{ V_q + \frac{1}{V} \Phi_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \right\} e^{i(\mathbf{q}, \mathbf{R})} \quad (56)$$

наведено на рис. 3-6 (суцільна лінія). Для порівняння наведено аналогічний потенціал, розрахований за стандартною теорією збурень (пунктирна лінія),

$$V_2(\mathbf{R}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} V_q \left\{ 1 - \frac{V_q}{V} \mu_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \right\} e^{i(\mathbf{q}, \mathbf{R})} \quad (57)$$

при використанні тої ж поправки на локальне поле [20], при значеннях параметра неідеальності в області $1 \leq r_s \leq 5$. Як видно з рисунків, відмінності є суттєвими фактично у всій металічній області, а особливо значними в області $r_s \leq 3,0$, до якої належить більшість металів. В області $r_s \approx 5,0$ відмінності між потенціалами є незначними.

Концентраційну залежність форми потенціалів в електрон-плазмонному підході ілюструє рис. 7, а в стандартній теорії збурень – рис. 8.

Висновки

Як випливає з розрахунків характеристик моделі електронної рідини та потенціалів міжйонних взаємодій, в області параметра неідеальності, що відповідає металам, вплив далекосяжних і короткосяжних кореляцій є співмірним. При виборі параметра q_0 згідно зі співвідношенням (41) парціальний внесок далекосяжних взаємодій у

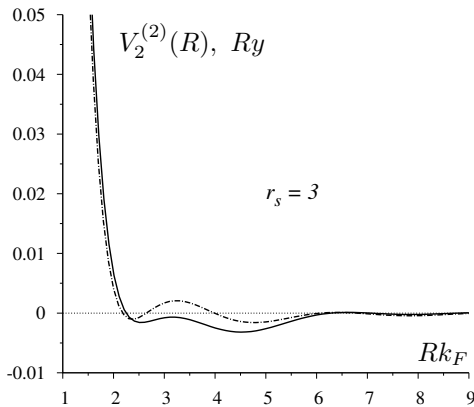


Рис. 5: Потенціал ефективної міжіонної взаємодії при $r_s = 3$: суцільна крива – ф.(56), пунктирна – ф. (57)

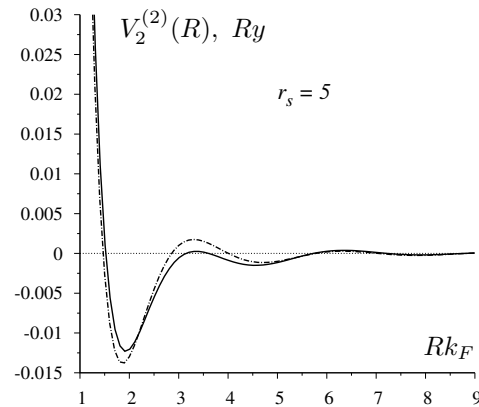


Рис. 6: Потенціал ефективної міжіонної взаємодії при $r_s = 5$: суцільна крива – ф.(56), пунктирна – ф. (57)

кореляційну енергію в області металів є меншим за внесок короткосяжних. В області проміжної і сильної неідеальності $r_s \geq 5,0$ внесок далекосяжних взаємодій є переважаючим.

В той же час вплив далекосяжних взаємодій у рамках колективного опису на форму міжіонних потенціалів є суттєвим в області невеликих значень параметра неідеальності ($r_s \leq 3,0$). Потенціали, розраховані у рамках електрон-плазмонного підходу, відрізняються формою першого мінімуму від розрахованих у стандартній теорії збурень. Цей мінімум має значно більшу глибину і ширину (див. рис 3, 4). Характерну особливість ілюструє рис. 5, що відповідає $r_s = 3,0$: перший і другий мінімуми злиті, а максимум між ними знаходиться у від'ємній області енергій, чого не спостерігається на пунктирній кривій. Зменшення розходжень між суцільними і пунктирними кривими на рис. 3-6 при збільшенні параметра неідеальності цілком зрозуміле, адже з теорії збурень відомо, що роль багаточастинкових міжелектронних кореляцій, які при $n \geq 3$ є короткосяжними, зростає при переході від слабо неідеальних до сильно неідеальних систем. У зв'язку з цим електрон-плазмонний підхід здається коректнішим від стандартної теорії збурень по відношенню до моделей реальних металів.

Список використаної літератури

1. Bohm D. A collective description of electron interactions: II. Collective and individual particle aspects of the interactions / Bohm D., Pines D. // Phys. Rev.- 1952.- Vol. 85, № 2.- P. 338-353.
2. Pines D. A collective description of electron interactions: III. Coulomb interactions in a degenerate electron gas/Pines D. // Phys. Rev.- 1953.- Vol. 92, № 3.- P. 609-625.

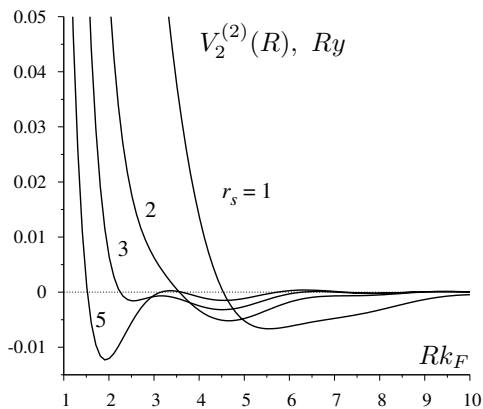


Рис. 7: Концентраційна залежність потенціалу ефективної міжйонної взаємодії ф.(56)

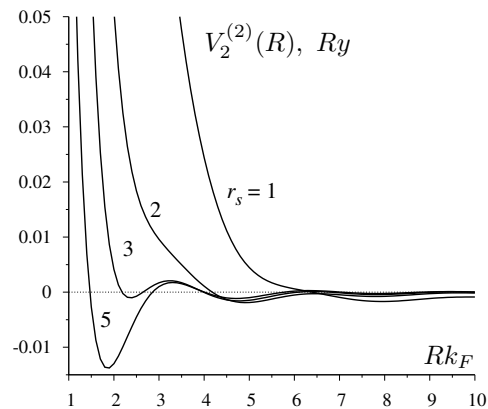


Рис. 8: Концентраційна залежність потенціалу ефективної міжйонної взаємодії ф.(57)

3. Pines D. A collective description of electron interactions: IV. Electron interactions in metals/ Pines D. // Phys. Rev.- 1953.- Vol. 92, № 3.- P. 626-636.
4. Gell-Mann M. Correlation energy of an electron gas at high density / Gell-Mann M., Brueckner K.A. // Phys. Rev.- 1957.- Vol. 106.- P. 364-368.
5. Юхновский И.Р., Статистический оператор и коллективные переменные/ Юхновский И.Р. // УФЖ.- 1964.- Т. 9, № 7.- С. 702-714.
6. Юхновский И.Р., Квантовая статистическая сумма и коллективные переменные/Юхновский И.Р. // УФЖ.- 1964.- Т. 9, № 8.- С. 827-838.
7. Зубарев Д.Н., Вычисление конфигурационных интегралов для системы частиц с кулоновским взаимодействием/ Зубарев Д.Н. // ДАН СССР.- 1954.- Т. 95, № 4.- С. 757-760.
8. Vavrukh M. Electron-plasmon model in the electron liquid theory / Vavrukh M., Slobodyan S. // Cond. Matt. Phys.- 2005.- Vol. 8, № 3.- P. 453-472.
9. Ваврух М.В. Новый вариант коллективного опису моделі сильно неідеальної електронної рідини / Ваврух М.В., Тишко Н.Л. // Журн. фіз. досл.-2007.- Т. 11, № 1.- С. 89-107.
10. Ceperly D.M. Ground state of the electron gas by a stochastic method / Ceperly D.M., Alder V.J.// Phys. Rev. Lett.- 1980.- Vol. 45, № 7.- P. 566-569.
11. Ваврух М.В. Вісник Львів. держ. ун-ту, серія фізична.- 1968.- Т. 3.- С. 26.
12. Боголюбов Н.Н. Волновая функция нижнего состояния системы взаимодействующих бозе-частиц / Боголюбов Н.Н., Зубарев Д.Н. // Журн. эксп. теор. физ.- 1955.- Т. 28, Вып. 2.- С. 129-139.
13. Vavrukh M. Reference system approach in the electron liquid theory. I. General relations. Vavrukh M., Krokhmalkii T. // Phys. stat. sol. (b).-1991.- Vol. 168.- P. 519-539.
14. Vavrukh M. Reference system approach in the electron liquid theory. III. Dynamic function of local-field correction / Vavrukh M., Solovjan V. and Vavrukh N. // Phys. stat. sol. (b).- 1993.- Vol. 177.-P. 361-371.
15. Singwi K.S. Electron correlation at metallic densities. IV / Singwi K.S., Sjolander

- A., Tosi M.P., Land R.H. // Phys. Rev.–1970.– Vol. 1, № 3, – P. 1044-1053.
16. *Vashishta P.* Electron correlation at metallic densities. V / *Vashishta P., Singwi K.S.* // Phys. Rev. B. –1972. – Vol. 6, № 3.– P. 875-887.
17. *Emrich K.* Electron correlations in the Bogoljubov coupled-cluster formalism / *Emrich K., Zabolitsky J. G.* // Phys. Rev.– 1984.– Vol. 30.–P. 2049.
18. *Ichimaru S.* Strongly coupled plasmas: high-density classical plasmas and degenerate electron liquids / *Ichimaru S.* // Rev. Mod. Phys. – 1982, –Vol. 54, № 4.– P. 1017-1059
19. *Ceperly D.M.* Ground state of the electron gas by a stochastic / *Ceperly D.M., Alder B.J.* // Phys. Rev. Lett. – 1980. – Vol. 45, № 7. – P. 566-569.
20. *Ваврух М.* Обобщение концепции локального поля в теории ферми-жидкостей / *Ваврух М.* // ФНТ,- 1996.- Т. 22, № 9.- С. 1005-1017.
21. *Ваврух М.* n-частичные корреляционные функции взаимодействующего электронного газа / *Ваврух М.* // ТМФ,- 1982.- Т. 50, № 3.- С. 438-449.

Стаття надійшла до редакції 11.08.2012
прийнята до друку 17.10.2012

ELECTRON-PLASMON APPROACH IN THE METAL THEORY

M. Vavrukh, P. Yakibchuk, N. Tyshko

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine*

A new variant of the collective description for the electron–ions metal model was proposed within the reference system approach. In this approach the model of ideal degenerate electron gas and noninteracting plasmons was used as the reference system, unlike to the standart perturbations theory. The concentration dependence of the electron subsystem characteristics was calculated in the wide range of the coupling parameter r_s . The ionic metal model with the many–particle effective interactions was constructed. The two-ions effective interaction potential and its difference from the potential obtained in the standard perturbation theory framework was investigated.

Key words: electron–plasmon model, electron–ion model, ions metal model, correlation energy, binary distribution function, effective interions potential.

ЭЛЕКТРОН-ПЛАЗМОННЫЙ ПОДХОД В ТЕОРИИ МЕТАЛЛОВ

М. Ваврух, П. Якибчук, Н. Тышко

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина*

Предложен новый вариант коллективного описания электрон-ионной модели металла в рамках базисного подхода. В отличие от обычной теории возмущений, моделью нулевого приближения (Reference System) служит модель идеального вырожденного электронного газа и невзаимодействующих плазмонов. Приведена концентрационная зависимость характеристик электронной подсистемы в широкой области параметра неидеальности. Построена ионная модель металла с многочастичными эффективными взаимодействиями. Исследован потенциал двухионного эффективного взаимодействия и его отличия от потенциала, рассчитанного в рамках стандартной теории возмущений.

Ключевые слова: электрон-плазменная модель, электрон-ионная модель, ионная модель металла, корреляционная энергия, бинарная функция распределения, эффективные межоионные потенциалы.