

ВРАХУВАННЯ ЛОКАЛІЗОВАНИХ СТАНІВ У МІКРОСКОПІЧНІЙ ТЕОРІЇ МЕТАЛІВ

М. Ваврух, Я. Мулява

*Інститут фізики конденсованих систем НАН України
Україна, UA-290011, Львів, вул. Свенціцького, 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 потенціали електрон–йонних взаємодій.

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

PACS number(s): 71.55.Ak

I. 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 псевдопотенціалів (і модельних потенціалів 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 потенціалів.

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

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

де $\hat{H}_{ion}(R)$ — гамільтоніан йонної підсистеми з ефективними взаємодіями, які мають асимптотику потенціалу Кулона — $z^2 e^2 / R_{ij}$ (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 $\{\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\} = V^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}, s} \epsilon_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}, s}^+ C_{\mathbf{k}, s}, \quad (1.2)$$

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

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

Тут $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$, $V_{\mathbf{q}} = 4\pi e^2 / q^2$, $V_{ei}(\mathbf{q})$ — фур'є-образ модельного потенціалу взаємодії електрона з йоном, $S_{\mathbf{q}} = \sum_{j=1}^{N_i} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_j)$ — 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) — напівфеномено-

логічна, інтуїтивна.

Варіанти конструювання електрон–йонного модельного потенціалу 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 потенціали 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 $N, V \rightarrow \infty, N/V = const$. Обмежимося 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

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

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

вих чисел; \mathbf{R}_j — радіус–вектор j -го ядра. Оскільки $\varphi_{\lambda|j}(\mathbf{r})$, що належать різним ядрам, не ортогональні між собою, перейдемо до підпростору ортогональних функцій

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

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

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

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

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

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

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

є системою власних функцій лінійного ермітового оператора

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

де $\hat{T} = -\hbar^2 \nabla^2 / 2m$ — оператор кінетичної енергії; \hat{I} — одиничний (оператор тотожного перетворення). При цьому функціям $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ відповідають власні значення $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$, а локалізованим функціям — відповідним чином упорядковані значення $\epsilon_{\mathbf{k}_i} = \hbar^2 k_i^2 / 2m$ (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:

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \epsilon_{\sigma_1, \sigma_2} &= T_{\sigma_1, \sigma_2} + \sum_{j=1}^{N_n} \nu_{\sigma_1, \sigma_2}^j, \\ T_{\sigma_1, \sigma_2} &= (\Psi_{\sigma_1}^* | \hat{T} | \Psi_{\sigma_2}), \end{aligned} \quad (2.9)$$

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

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

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

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 інтегралів перекривання $s_{\mu\lambda}^{ij}$ або співмірних з ними величин. З метою організації теорії збурень для розрахунку $Z(\mu)$ розіб'ємо гамільтоніан на такі складові:

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

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

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

Тут \hat{H}_i — гамільтоніан i -го йона, в якому матричні елементи розраховані на атомних функціях $\varphi_{\lambda|i}(\mathbf{r})$; \hat{H}_{ij} залежить від координат двох ядер, \hat{H}_{ijl} — трьох і т.д. Складова $\hat{H}_{\lambda}^{(1)}$ 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

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

де μ — змінна хемічного потенціалу, а

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

— 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:

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

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

III. ПЕРЕХІД ДО ЕЛЕКТРОН-ЙОННОЇ МОДЕЛІ

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

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

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

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

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

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

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

Згідно з означеннями (3.1) та (3.2)

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

де

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

— термодинамічний потенціал базисної системи (3.1), $\Omega_\lambda(\mu)$ — термодинамічний потенціал підсистеми локалізованих електронів. Складова $\Omega_{\mathbf{k}}(\mu)$ побудована на операторах вторинного квантування $a_{\mathbf{k},s}$. Символ

$\langle \dots \rangle_{H_l}$ означає статистичне засереднення за станами базисної системи. Для розрахунку $\Omega_\lambda(\mu)$, $\Omega_{\mathbf{k}}(\mu)$ використовуємо теорію збурень, оскільки \hat{H}'_λ та $\hat{H}'_{\lambda\mathbf{k}}$ відіграють роль поправок стосовно \hat{H}_0 . Особливістю теорії збурень для S -матриці (3.2) є некомутованість 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 наближенням, 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:

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

де

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

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

$$\begin{aligned} E_\lambda &= H_{\lambda,\lambda} - \sum_{\mu(\neq\lambda)} [E_\mu - E_\lambda]^{-1} H_{\lambda,\mu}^{HF} H_{\mu,\lambda}^{HF}, \\ H_{\mu,\lambda}^{HF} &= T_{\mu|i,\lambda|i} + \nu_{\lambda|i,\mu|i}^i + \sum_{\nu,s} n_{\nu|i,s} \{V_{\lambda|i,\nu|i,\nu|i,\lambda|i} - \frac{1}{2}V_{\lambda|i,\nu|i,\lambda|i,\nu|i}\}, \\ E_\lambda &\equiv E_{\lambda|j,s}, \quad E_\mu \equiv E_{\mu|j,s}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

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

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

При цьому $\Omega_j(\mu)$ є термодинамічним потенціалом j -го 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

$$\hat{\Omega}_{\mathbf{k}}(\mu) = -\mu \sum_{\mathbf{k},s} a_{\mathbf{k},s}^+ a_{\mathbf{k},s} + \sum_{n \geq 1} (n!)^{-1} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2n}} \sum_{s_1, \dots, s_{2n}} C_{2n}(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_{2n}) a_{\mathbf{k}_1, s_1}^+ \dots a_{\mathbf{k}_n, s_n}^+ a_{\mathbf{k}_{n+1}, s_{n+1}} \dots a_{\mathbf{k}_{2n}, s_{2n}} \quad (3.10)$$

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

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

знаходимо такі вирази для коефіцієнтних функцій:

$$C_2(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = T_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} + \sum_i \{V_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^i + \sum_{\lambda; s} n_{\lambda | i, s} \Phi_{\lambda | i, \lambda | i}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)\} + \frac{1}{2!} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \sum_{i_1, i_2} \gamma_2(\lambda_1 | i_1, \lambda_2 | i_2) \sum_{\mathbf{k}_3} \Phi_{\lambda_1 | i_1, \lambda_2 | i_2}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3) \Phi_{\lambda_2 | i_2, \lambda_1 | i_1}(\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_2) + \dots, \quad (3.12)$$

$$C_4(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4) = V_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} + \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \sum_{i_1 i_2} \gamma_2(\lambda_1 | i_1, \lambda_2 | i_2) \Phi_{\lambda_1 | i_1, \lambda_2 | i_2}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_4) \Phi_{\lambda_2 | i_2, \lambda_1 | i_1}(\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3) + \dots$$

і т.д. При цьому використані позначення:

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

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

Покладаючи $\gamma_n(\sigma_1, \dots, \sigma_n) = 0$, одержуємо наближення Гартрі-Фока, яким визначаються провідні члени функцій $C_{2n}(\dots)$. Поправки до цього наближення є експоненційно малими, якщо в ролі $\varphi_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ 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 $E_{\lambda | j}^{-1} \Phi_{\lambda | j, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \lambda | j}$ 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 $C_{2n}(\dots)$, оператор $\hat{\Omega}_{\mathbf{k}}(\mu)$ пов'язаний з ефективним гамільтоніаном цієї підсистеми \hat{H}_{ef} простим співвідношенням

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

де

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

— оператор 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):

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

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

Зауважимо, що в операторі \hat{V}'_{ee} множини векторів $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$, а також $\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, \mathbf{k}_2 - \mathbf{q}$ не включають підмно-

жини $\{\mathbf{k}_i\}$. Оператор \hat{V}'_{ei} описує багаточастинкові нелокальні електрон-йонні взаємодії:

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

Тут мають місце умови

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

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

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

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 $\{\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\}$

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

а також на базисі плоских хвиль

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

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

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

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

Підставляючи першу з цих рівностей у другу, одержуємо N рівнянь

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

що виражають умову лінійної залежності операторів $C_{\mathbf{q},s}$, оскільки всі функції $\Psi_{\lambda|j}^*(\mathbf{q})$ відмінні від нуля (N вибраних операторів $C_{\mathbf{q},s}$ 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,

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

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:

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

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

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

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

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

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

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

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

— ортогоналізована плоска хвиля [2]. Оператори \hat{H}_0 і \hat{V}_{ee} 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)

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

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

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

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

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 ма-

лою і відносити до оператора \hat{H}_{ei} . Зроблені перетворення приводять до такої форми ефективного статистичного оператора електрон-йонної моделі в базисі плоских хвиль:

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

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

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

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

Однак принципово 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. ПОТЕНЦІАЛИ ЕЛЕКТРОН-ЙОННИХ ВЗАЄМОДІЙ

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

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

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 $\gamma_n(\dots) = 0$ у (3.12)). При розрахунках використано хвильові функції локалізованих електронів внутрішніх оболонок одновалентних йонів [9], задані в аналітичній формі

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

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

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 потенціалу $a_2^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$ 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 потенціали електрон-йонних взаємодій будемо використовувати саме в імпульсному зображенні. Проте з метою більш наочного зображення отриманих результатів розглянемо функцію

$$a_2(k|\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi V} \int d\Omega_{\mathbf{k}} \times \sum_{\mathbf{q}} a_2^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}). \quad (4.2)$$

Можна побачити, що асимптотика $a_2(k|\mathbf{r})$ на великих відстанях від йона визначається потенціалом 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

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

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

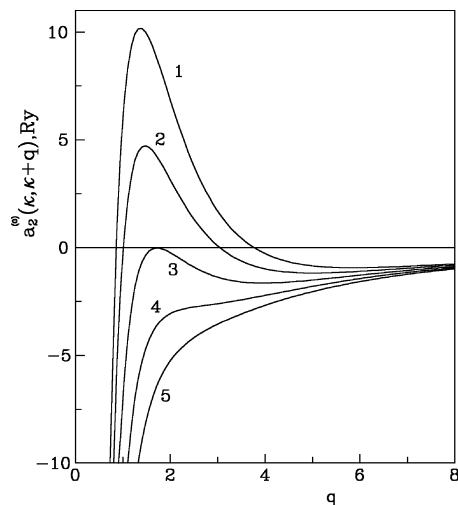


Рис. 1. Парний нелокальний потенціал електрон-йонної взаємодії $a_2^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$ літію в імпульсному зображенні як функція $q = |\mathbf{q}|/a_0$, розрахований при різних $k = |\mathbf{k}|/a_0$ (випадок паралельних векторів \mathbf{k} і \mathbf{q}): 1 — $k = 0$; 2 — $k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

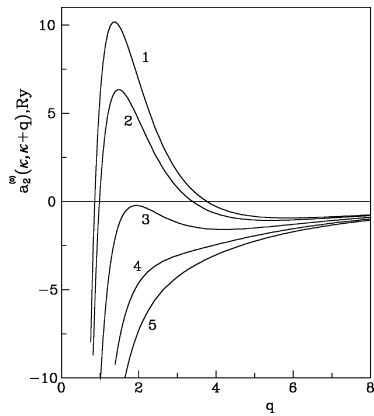


Рис. 2. Потенціал $a_2^{(0)}(\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k})$ літію у випадку перпендикулярних векторів \mathbf{k} і \mathbf{q} : 1 — $k = 0$; 2 — $k = 0.5$; 3 — $k = 1.0$; 4 — $k = 1.5$; 5 — $k = 2.0$.

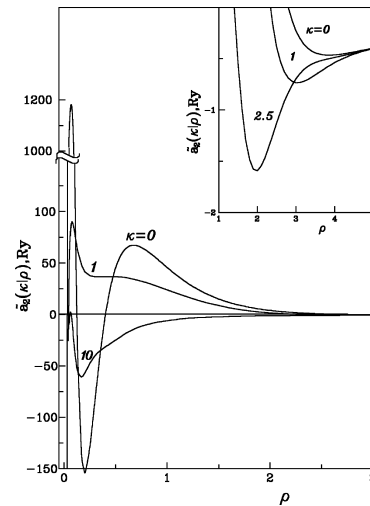


Рис. 5. Потенціал $\tilde{a}_2(k|\rho)$ для випадку йона калію. Позначення ті ж, що й на рис. 3.

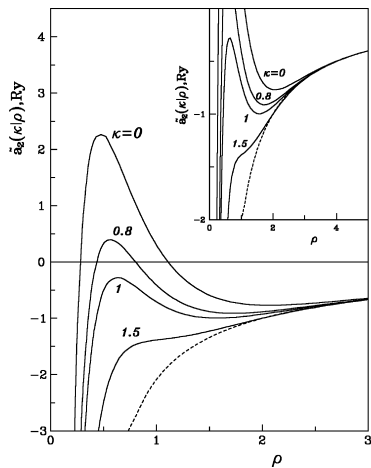


Рис. 3. Потенціал електрон-йонної взаємодії літію $\tilde{a}_2(k|\rho)$ в координатному зображенні при різних значеннях k . Штриховою лінією показано потенціал Гартрі. Врізка ілюструє поведінку потенціалу на великих відстанях.

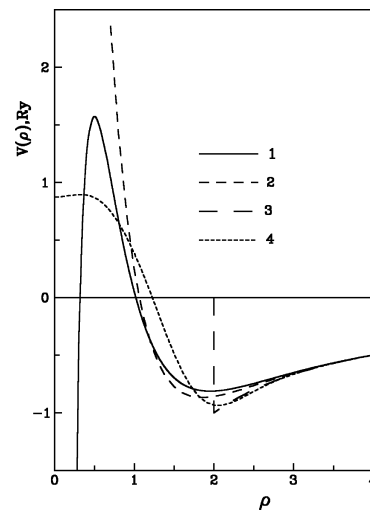


Рис. 6. Порівняння ефективного потенціалу $\tilde{a}_2(\rho)$ (крива 1) з модельними псевдопотенціалами Краско-Гурського (крива 2), Ашкрофта (крива 3) та Гамана (крива 4) у випадку літію.

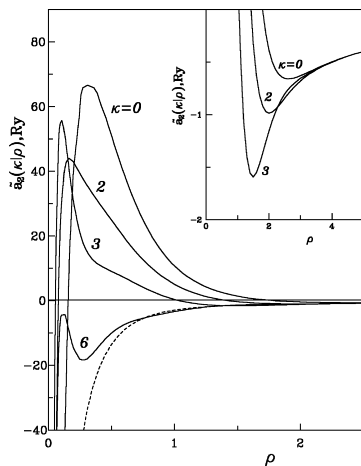


Рис. 4. Потенціал $\tilde{a}_2(k|\rho)$ для випадку йона натрію. Позначення ті ж, що й на рис. 3.

асимптотикою $-2Q/\rho$ при $\rho \rightarrow 0$. Зауважимо, що другий потенціальний бар'єр з'являється не в натрію, як це очікувалось, а лише у калію. Найбільш імовірною причиною цього є близькість локалізації $1s$ - та $2s$ -оболонки, у результаті чого їхні потенціальні бар'єри не розділяються. Але внесок $1s$ -оболонки у формування бар'єра можна побачити при більших значеннях k , коли вплив $2s$ -оболонки стає меншим. Наприклад, при $k = 3$ (рис. 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 потенціалів електрон-йонної взаємодії з відомими псевдопотенціалами зробимо ще одне спрощення, виконуючи засереднення в межах сфери Фермі електронного газу, гу-

стина якого дорівнює густині електронів провідності в даному металі, і введемо

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

Таким способом ми розраховали потенціали для металів *Li, Na, K, Al, Mg, Rb, Sr, Y*. На рис. 6 приведено потенціал $\tilde{a}_2(\rho)$ для металічного літію, а для порівняння показано також добре відомі псевдопотенціали Ашкрофта [10], Краско–Гурського [11] та Гамана [12]. Як видно з рисунка, розрахований потенціал, будучи близьким до модельних за межами йона, якісно відрізняється від них в області кора, виявляючи тут фізично більш зрозумілу поведінку. Розрахунки для інших металів засвідчили, що потенціали $\tilde{a}_2(k|\rho)$ 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 потенціали електрон–йонної взаємодії, які якісно відрізняються від модельних псевдопотенціалів. Ці відмінності мають цілком ясний фізичний зміст. Зокрема, характер поведінки потенціалу в області кора цілком відповідає електронній структурі йона. Згадані особливості суттєві як з евристичного, так і розрахункового погляду.

Зауважимо, що розрахунки потенціалів у координатному зображенні виконано лише з ілюстративною метою та для порівняння з відомими псевдопотенціалами. Розрахунок конкретних характеристик металу передбачає використання багаточастинкових ефективних нелокальних потенціалів 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. Vavruk, 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.