ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 7, № 3 (2003) с. 298–312
JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 7, No. 3 (2003) p. 298–312

СТАТИСТИЧНА ТЕОРІЯ ПРОСТОРОВО-ОБМЕЖЕНИХ СИСТЕМ ЗАРЯДЖЕНИХ ФЕРМІ-ЧАСТИНОК: II. ФУНКЦІЇ РОЗПОДІЛУ

П. П. Костробій, Б. М. Маркович
Національний університет "Львівська політехніка", кафедра прикладної математики
вул. С. Бандери, 12, Львів 79013
(Отримано 7 червня 2002 р.; в остаточному вигляді — 20 листопада 2002 р.)

Для просторово-обмежених систем отримано загальний вираз для s-частинкової функції розподілу електронів. Проаналізовано унарну та бінарну функції розподілу електронів напівобмеженого металу (йонна підсистема моделюється однорідним фоном) при моделюванні поверхневого потенціялу потенціяльним бар'єром.

Ключові слова: функція розподілу, поверхня розділу.

PACS number(s): 71.45.Gm

ВСТУП

Термодинамічні та структурні функції розподілу частинок є ключовими в дослідженні просторово-обмежених систем, до яких належить поверхня металу при взаємодії з газами, електролітами. У поверхневих явищах адсорбції, десорбції, дифузії таких систем одну з головних ролей відіграє електронна структура поверхні металу, яку можна вивчати як експериментальними методами (скануючі тунельна спектроскопія та мікроскопія, польова йонна мікроскопія та їхні модифікації [1–4]), так і методами комп'ютерного моделювання Монте-Карло [5]. Для вияснення механізмів адсорбції, десорбції, дифузії атомів, молекул та інших поверхневих явищ важливі теоретичні дослідження термодинамічних функцій, структурних функцій розподілу частинок з урахуванням специфіки взаємодії між частинками системи.

У цій статті, що є продовженням [6], на основі методу функціонального інтеґрування розглянуто задачу розрахунку функцій розподілу електронів для моделі просторово-обмеженої системи, яка складається з електронів та однорідного додатного фону з плоскою поверхнею розділу. Для просторово-обмежених систем отримано загальний вираз для s-частинкової функції розподілу. Проведено чисельні розрахунки унарної та бінарної функцій розподілу для моделювання поверхневого потенціялу потенціяльними бар'єрами; результати розрахунків порівняно з результатами, отриманими за допомогою методів функціонала густини (у наближенні локальної густини) [7,8] та Монте-Карло [9]. Досліджено вплив потенціяльного бар'єра на форму бінарної функції розподілу електронів.

У цій праці використано позначення, які були введені в нашій попередній праці [6].

I. ЗАГАЛЬНИЙ ВИРАЗ ДЛЯ s-ЧАСТИНКОВОЇ ФУНКЦІЇ РОЗПОДІЛУ

Визначимо s-частинкову функцію розподілу $F_s(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_n)$ згідно з означенням за Боголюбовим [10]:

$$\frac{F_s(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_s)}{V^s}=\frac{\mathrm{Sp}_{1,\ldots,s}\exp\left[-\beta(H-\mu N)\right]}{\mathrm{Sp}\exp\left[-\beta(H-\mu N)\right]} \qquad (1.1)$$

де V — об'єм розгляданої системи, $\mathbf{r}_i$ — радіус-вектор i-ої частинки, H — гамільтоніян системи, N — оператор кількости частинок, μ — хемічний потенціял.

Операція $\mathrm{Sp}_{1,\ldots,s}$ для довільного оператора $A(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N)$ означає таке:

$$\mathrm{Sp}_{1,\ldots,s}\{A\}=\int d\mathbf{r}_{s+1}\ldots\int d\mathbf{r}_N\sum_f\phi_f^*(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N)A(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N)\phi(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N), \qquad (1.2)$$

де $\{\phi(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N)\}$ — функції довільного повного набору.

Статистичний оператор $\exp\left[-\beta(H-\mu N)\right]$ можна записати так:

$$\exp\left[-\beta(H-\mu N)\right]=\exp\left[-\beta H_0'\right]S(\beta)\exp\left(\frac{\beta}{2S}N\sum_{\mathbf{q}}{}'\,\nu(\mathbf{q}|0)\right), \qquad (1.3)$$

де S — площа поверхні розділу,

$$H_0' = H_0 - \mu N,\ \ H_0 = \sum_{\mathbf{p},\alpha} E_\alpha(\mathbf{p}) a_\alpha^\dagger(\mathbf{p}) a_\alpha(\mathbf{p})$$

— гамільтоніян невзаємодіючої системи, $\hbar\mathbf{p}$ — імпульс частинки в паралельній до поверхні розділу площині, α — квантове число, яке відповідає за нормальний до площини розділу рух частинки (по осі Z);

$$S(\beta) = T\exp\left[-\frac{1}{2SL}\int\limits_0^\beta d\beta' {\sum_{\mathbf{q}}}' \sum_k \nu_k(\mathbf{q})\rho_k(\mathbf{q}|\beta')\rho_{-k}(-\mathbf{q}|\beta')\right], \tag{1.4}$$

$$\rho_k(\mathbf{q}|\beta') = \mathrm{e}^{\beta' H_0'}\rho_k(\mathbf{q})\mathrm{e}^{-\beta' H_0'}, \tag{1.5}$$

змішане фур'є-зображення локальної густини електронів [6]:

$$\rho_k(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{p},\alpha,\alpha'} \langle\alpha|\mathrm{e}^{-ikz}|\alpha'\rangle a_\alpha^\dagger(\mathbf{p}) a_{\alpha'}(\mathbf{p}-\mathbf{q}), \tag{1.6}$$

де

$$\langle\alpha|\cdots|\alpha'\rangle = \int\limits_{-L/2}^{+L/2} dz\, \varphi_\alpha^*(z)\cdots\varphi_{\alpha'}(z), \tag{1.7}$$

$\mathbf{q} = (q_x, q_y)$, $q_{x,y} = \frac{2\pi}{\sqrt{S}} m_{x,y}$, $m_{x,y} = 0, \pm1, \pm2, \ldots$, $k = \frac{2\pi}{L}p$, $p = 0, \pm1, \pm2, \ldots$.

Зробимо наступний ланцюжок тотожних перетворень виразу (1.1)

$$\frac{F_s(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_s)}{V^s} = \frac{\mathrm{Sp}_{1,\ldots,s}\Big(\exp[-\beta H_0']\, S(\beta)\Big)}{\mathrm{Sp}\Big(\exp[-\beta H_0']\, S(\beta)\Big)}$$

$$= \frac{\mathrm{Sp}_{1,\ldots,s}\exp[-\beta H_0']}{\mathrm{Sp}\exp[-\beta H_0']} \frac{\mathrm{Sp}\exp[-\beta H_0']}{\mathrm{Sp}\Big(\exp[-\beta H_0']\, S(\beta)\Big)} \frac{\mathrm{Sp}_{1,\ldots,s}\Big(\exp[-\beta H_0']\, S(\beta)\Big)}{\mathrm{Sp}_{1,\ldots,s}\exp[-\beta H_0']}$$

$$= \frac{F_s^0(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_s)}{V^s} \frac{\langle S(\beta)\rangle_0^{(s)}}{\langle S(\beta)\rangle_0},$$

де введено таке позначення:

$$\frac{F_s^0(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_s)}{V^s} = \frac{\mathrm{Sp}_{1,\ldots,s}\exp[-\beta H_0']}{\mathrm{Sp}\exp[-\beta H_0']}, \tag{1.8}$$

$F_s^0(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_s)$ — s-частинкова електронна функція розподілу ідеальної системи (тобто без урахування кулонівської взаємодії між електронами),

$$\langle S(\beta)\rangle_0^{(s)} = \frac{\mathrm{Sp}_{1,\ldots,s}\Big(\exp[-\beta H_0']\, S(\beta)\Big)}{\mathrm{Sp}_{1,\ldots,s}\exp[-\beta H_0']}, \tag{1.9}$$

$$\langle S(\beta)\rangle_0 = \frac{\mathrm{Sp}\Big(\exp\left[-\beta H_0'\right] S(\beta)\Big)}{\mathrm{Sp}\exp\left[-\beta H_0'\right]}. \tag{1.10}$$

Згідно з працею [6] маємо:

$$\begin{aligned}\langle S(\beta)\rangle_0 = {} & \prod_{\mathbf{q}}{}' \prod_k \left(\frac{\beta}{SL}\nu_k(\mathbf{q})\right)^{-1/2} \\ & \times \int (d\omega) \exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{x,k}{}' \left(\frac{\beta}{SL}\nu_k(\mathbf{q})\right)^{-1} \omega_k(x)\omega_{-k}(-x)\right] \\ & \times \exp\left[\sum_{n\geqslant 1}\frac{1}{n!}\sum_{x_1,\ldots,x_n}{}' \sum_{k_1,\ldots,k_n} \mathfrak{M}_{k_1,\ldots,k_n}(x_1,\ldots,x_n)\omega_{k_1}(x_1)\ldots\omega_{k_n}(x_n)\right],\end{aligned} \tag{1.11}$$

де $\nu_k(\mathbf{q})$ — фур'є-образ кулонівського потенціялу, $\mathfrak{M}_{k_1,\ldots,k_n}(x_1,\ldots,x_n)$ — незвідне середнє, $x = (\mathbf{q},\nu)$, ν — бозівська частота, штрих біля суми означає відсутність доданків із $\mathbf{q} = 0$.

Аналогічно для $\langle S(\beta)\rangle_0^{(s)}$ (1.9) знаходимо, що

$$\begin{aligned}\langle S(\beta)\rangle_0^{(s)} = {} & \prod_{\mathbf{q}}{}' \prod_k \left(\frac{\beta}{SL}\nu_k(\mathbf{q})\right)^{-1/2} \\ & \times \int (d\omega) \exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{x,k}{}' \left(\frac{\beta}{SL}\nu_k(\mathbf{q})\right)^{-1} \omega_k(x)\omega_{-k}(-x)\right] \\ & \times \exp\left[\sum_{n\geqslant 1}\frac{1}{n!}\sum_{x_1,\ldots,x_n}{}' \sum_{k_1,\ldots,k_n} \mathfrak{M}^{(s)}_{k_1,\ldots,k_n}(x_1,\ldots,x_n)\omega_{k_1}(x_1)\ldots\omega_{k_n}(x_n)\right],\end{aligned} \tag{1.12}$$

де $\mathfrak{M}^{(s)}_{k_1,\ldots,k_n}(x_1,\ldots,x_n) = i^n\langle T\rho_{k_1}(x_1)\ldots\rho_{k_n}(x_n)\rangle_{0,c}^{(s)}$ — незвідне середнє в сенсі усереднення згідно з (1.9).

Для розрахунку інтеґралів у виразах (1.11) та (1.12) обмежимось ґауссівським наближенням, замінивши, як і в роботі [6], величину $\mathfrak{M}_{k_1,k_2}(x,-x)$ на $\bar{\mathfrak{M}}_{k_1,k_2}(x,-x) = i^2\left\langle T\rho_{k_1}(x)\rho_{k_2}(-x)\right\rangle_c$. Відмінність між величинами $\mathfrak{M}$ та $\mathfrak{M}$ полягає у способі усереднення: усереднення в $\mathfrak{M}$ відбувається по всій системі, а не по ідеальній, як у $\mathfrak{M}$.

Для подальшого розгляду зручно ввести таку величину:

$$\Delta\mathfrak{M}^{(s)}_{k_1,k_2}(x,-x) = i^2\langle T\rho_{k_1}(x)\rho_{k_2}(-x)\rangle_0^{(s)} - i^2\langle T\rho_{k_1}(x)\rho_{k_2}(-x)\rangle, \tag{1.13}$$

тоді $\mathfrak{M}^{(s)}_{k_1,k_2}(x,-x)$ можна записати так:

$$\mathfrak{M}^{(s)}_{k_1,k_2}(x,-x) = \bar{\mathfrak{M}}_{k_1,k_2}(x,-x) + \Delta\mathfrak{M}^{(s)}_{k_1,k_2}(x,-x) - \mathfrak{M}^{(s)}_{k_1}(x)\mathfrak{M}^{(s)}_{k_2}(-x). \tag{1.14}$$

Ураховуючи це, отримуємо для s-частинкової електронної функції розподілу такий вираз:

$$\begin{aligned} F_s(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_s) = {} & CF_s^0(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_s) \\ & \times \Bigg\langle \exp\left[\frac{1}{2}\sum_{x,k_1,k_2}{}' \left(\Delta\mathfrak{M}^{(s)}_{k_1,k_2}(x,-x) - \mathfrak{M}^{(s)}_{k_1}(x)\mathfrak{M}^{(s)}_{k_2}(-x)\right)\omega_{k_1}(x)\omega_{k_2}(-x)\right.\end{aligned}$$

$$+\sum_{x,k}{}' \mathfrak{M}_k^{(s)}(x)\omega_k(x)\Bigg]\Bigg\rangle_g , \tag{1.15}$$

де введено таке позначення:

$$\langle \ldots \rangle_g = \frac{\int (d\omega)\exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{x,k_1,k_2}{}'\left(\frac{\beta}{S}g(x)\right)^{-1}_{k_1,k_2}\omega_{k_1}(x)\omega_{k_2}(-x)\right]\ldots}{\int (d\omega)\exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{x,k_1,k_2}{}'\left(\frac{\beta}{S}g(x)\right)^{-1}_{k_1,k_2}\omega_{k_1}(x)\omega_{k_2}(-x)\right]}, \tag{1.16}$$

$g(x)$ — ефективний потенціял, введений згідно з працею [6], C — константа, яка визначається з умови нормування

$$\frac{1}{V^s}\int_V d\mathbf{r}_1\ldots\int_V d\mathbf{r}_s\, F_s(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_s) = 1. \tag{1.17}$$

Розклавши exp у виразі (1.15) у ряд та виконавши почленно усереднення згідно з (1.16), після термодинамічного переходу отримаємо ряд, який збирається в exp [12]:

$$F_s(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_s) = CF_s^0(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_s)\exp\left[\frac{\beta}{2S}\sum_x{}'\sum_{k_1,k_2}\Delta\mathfrak{M}^{(s)}_{k_1,k_2}(x,-x)g_{k_1,k_2}(x,-x)\right]. \tag{1.18}$$

II. РОЗРАХУНОК УНАРНОЇ ФУНКЦІЇ РОЗПОДІЛУ

Для унарної функції розподілу ($s=1$) із (1.18) одержуємо:

$$F_1(\mathbf{r}_1) = CF_1^0(\mathbf{r}_1)\exp\left[\frac{\beta}{2S}\sum_x{}'\sum_{k_1,k_2}\Delta\mathfrak{M}^{(1)}_{k_1,k_2}(x,-x)g_{k_1,k_2}(x)\right]. \tag{2.19}$$

Для подальшого аналізу потрібно розрахувати унарну функцію розподілу ідеальної системи $F_1^0(\mathbf{r}_1)$ та величину $\Delta\mathfrak{M}^{(1)}_{k_1,k_2}(x,-x)$; розглядові ефективних потенціялів була присвячена праця [6].

A. Розрахунок унарної функції розподілу ідеальної системи електронів

Згідно з (1.8), коли $s=1$, маємо:

$$\begin{aligned}\frac{F_1^0(\mathbf{r}_1)}{V} &= \frac{\mathrm{Sp}_1\exp[-\beta H_0']}{\mathrm{Sp}\exp[-\beta H_0']}\\ &= \frac{1}{\mathrm{Sp}\exp[-\beta H_0']}\int d\mathbf{r}_2\ldots\int d\mathbf{r}_N\sum_f \phi_f^*(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N)\exp[-\beta H_0']\phi_f(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N)\\ &= \frac{1}{N}\frac{1}{\mathrm{Sp}\exp[-\beta H_0']}\int d\mathbf{r}_1'\ldots\int d\mathbf{r}_N'\sum_f \phi_f^*(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2',\ldots,\mathbf{r}_N')\exp[-\beta H_0']\end{aligned}$$

$$\times \sum_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_i)\phi_f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_2, \ldots, \mathbf{r}'_N). \tag{2.20}$$

Перейшовши у представлення вторинного квантування, отримуємо:

$$\sum_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_i) = \sum_{a_1, a_2} \Psi^*_{a_2}(\mathbf{r}_1)\Psi_{a_1}(\mathbf{r}_1) a^\dagger_{a_2} a_{a_1}, \tag{2.21}$$

тоді

$$\frac{F_1^0(\mathbf{r}_1)}{V} = \frac{1}{N} \sum_{a_1, a_2} \Psi^*_{a_2}(\mathbf{r}_1)\Psi_{a_1}(\mathbf{r}_1) \frac{\mathrm{Sp}\left(\exp[-\beta H'_0] a^\dagger_{a_2} a_{a_1}\right)}{\mathrm{Sp}\exp[-\beta H'_0]} = \frac{1}{N} \sum_a |\Psi_a(\mathbf{r}_1)|^2 \, n_a, \tag{2.22}$$

де $\Psi_a(\mathbf{r}) = 1/\sqrt{S}\exp(i\mathbf{p}\mathbf{r}_{||})\varphi_\alpha(z)$ — хвильова функція електрона при наявності поверхні розділу, $\mathbf{r}_{||}$ — радіус-вектор електрона у площині, яка паралельна до поверхні розділу, z — нормальна координата електрона, $a = (\mathbf{p}, \alpha)$,

$$n_a = \frac{1}{\exp[\beta(E_a - \mu)] + 1} \tag{2.23}$$

— функція розподілу Фермі–Дірака.

Моделюємо поверхневий потенціял потенціяльною сходинкою висоти W, тобто вважаємо, що

$$V(z) = W\theta(z). \tag{2.24}$$

Власні функції та власні значення рівняння Шредингера з цим потенціялом є такими:

$$\varphi_\alpha(z) = C_\alpha \left[-\sin(\alpha z - \gamma_\alpha)\theta(-z) + \frac{\alpha}{\tilde{s}} \exp(-\varkappa_\alpha z)\theta(z) \right], \qquad \varepsilon_\alpha = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m}, \tag{2.25}$$

де ділянкою значень нормальної до площини XOY координати є напівінтервал $[-L/2, +\infty)$; α — квантове число, воно приймає значення, які можна визначити з такого рівняння:

$$\frac{\alpha L}{2} + \arcsin\frac{\alpha}{\tilde{s}} = l\pi, \quad l = 1, 2, \ldots, \tag{2.26}$$

які є наслідком умови, що $\varphi_\alpha(-L/2) = 0$; величина $\tilde{s}$ пов'язана з висотою бар'єра W: $W = \frac{\hbar^2 \tilde{s}^2}{2m}$; $\gamma_\alpha = \arcsin\frac{\alpha}{\tilde{s}}$, $\varkappa_\alpha = \sqrt{\tilde{s}^2 - \alpha^2}$. Константу C_α можна визначити з умови нормування

$$\int_{-L/2}^{+\infty} dz |\varphi_\alpha(z)|^2 = 1, \tag{2.27}$$

і вона є такою:

$$C_\alpha = \frac{2}{\sqrt{L + \frac{2}{\varkappa_\alpha}}}, \tag{2.28}$$

У всіх реальних задачах висота потенціяльного бар'єра є більшою за рівень Фермі, тобто $W > \mu$. Тоді для унарної функції ідеальної системи одержуємо:

$$F_1^0(z) = \frac{1}{(2\pi)^2}\frac{8}{n}\int\limits_0^{\sqrt{2m\mu}/\hbar} d\alpha\left[\sin^2(\alpha z - \gamma_\alpha)\theta(-z) + \frac{\alpha^2}{\tilde{s}^2}\exp\left(-2\varkappa_\alpha z\right)\theta(z)\right]\left(\frac{2m\mu}{\hbar^2} - \alpha^2\right), \tag{2.29}$$

де $n = N/V$ — концентрація електронів.

Коли потенціяльний бар'єр нескінченно високий ($W \to \infty$), то отримуємо такий вираз для унарної функції розподілу ідеальної системи (див., наприклад, [11]):

$$F_1^0(z) = \left[1 - \frac{3}{8}\left(\frac{z_0}{z}\right)^3 \sin\frac{2z}{z_0} + \frac{3}{4}\left(\frac{z_0}{z}\right)^2\cos\frac{2z}{z_0}\right]\theta(-z), \tag{2.30}$$

де $z_0 = \left(\dfrac{4}{9\pi}\right)^{1/3} a_{\rm B} r_s$, $a_{\rm B}$ — радіус Бора, r_s — параметр Бракнера.

B. Розрахунок $\Delta\mathfrak{M}^{(1)}_{k_1,k_2}(x,-x)$

Тут і надалі будемо розраховувати величину $\Delta\mathfrak{M}^{(s)}_{k_1,k_2}(x,-x)$ за такою формулою:

$$\Delta\mathfrak{M}^{(s)}_{k_1,k_2}(x,-x) = i^2\langle T\rho_{k_1}(x)\rho_{k_2}(-x)\rangle_0^{(s)} - i^2\langle T\rho_{k_1}(x)\rho_{k_2}(-x)\rangle_0, \tag{2.31}$$

тобто, на відміну від (1.13), в останньому доданку розглядаємо усереднення за ідеальною системою.

Згідно з означенням, усереднення (1.9) для довільного оператора A:

$$\langle A\rangle_0^{(1)} = \frac{\mathrm{Sp}_1\Big(\exp[-\beta H_0']A\Big)}{\mathrm{Sp}_1\exp[-\beta H_0']} = \frac{\mathrm{Sp}\exp[-\beta H_0']}{\mathrm{Sp}_1\exp[-\beta H_0']}\frac{\mathrm{Sp}_1\Big(\exp[-\beta H_0']A\Big)}{\mathrm{Sp}\exp[-\beta H_0']}, \tag{2.32}$$

скориставшись означенням унарної функції розподілу ідеальної системи (2.20), отримуємо:

$$\begin{aligned}\langle A\rangle_0^{(1)} &= \frac{V}{F_1^0(z_1)}\frac{1}{\mathrm{Sp}\exp[-\beta H_0']}\int d\mathbf{r_2}\ldots\int d\mathbf{r}_N\sum_f \phi_f^*(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N)\\ &\times\exp[-\beta H_0']A\phi_f(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N) = \frac{V}{N}\frac{1}{F_1^0(z_1)}\sum_{a_1,a_2}\Psi^*_{a_1}(\mathbf{r}_1)\Psi_{a_2}(\mathbf{r}_1)\langle Aa^\dagger_{a_1}a_{a_2}\rangle_0.\end{aligned} \tag{2.33}$$

Для неоднорідности системи вздовж осі z вираз (2.33) можна записати так:

$$\langle A\rangle_0^{(1)} = \frac{V}{SN}\frac{1}{F_1^0(z_1)}\sum_{\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2}\sum_{\alpha_1,\alpha_2}\exp\left[i(\mathbf{p}_2-\mathbf{p}_1)r_{||1}\right]\varphi^*_{\alpha_1}(z_1)\varphi_{\alpha_2}(z_1)\left\langle Aa^\dagger_{\alpha_1}(\mathbf{p}_1)a_{\alpha_2}(\mathbf{p}_2)\right\rangle_0. \tag{2.34}$$

Якщо за оператор A взяти $T\rho_{k_1}(x)\rho_{k_2}(-x)$, то, згідно з (2.31), одержуємо:

$$\begin{aligned}\Delta\mathfrak{M}^{(1)}_{k_1,k_2}(x,-x) &= \frac{i^2V}{SN}\frac{1}{F_1^0(z_1)}\sum_{\mathbf{p}}\sum_{\alpha,\alpha',\alpha_1}\langle\alpha_1|\exp(-k_1z)|\alpha'\rangle\langle\alpha|\exp(-k_2z)|\alpha_1\rangle\\ &\times\varphi^*_{\alpha'}(z_1)\varphi_\alpha(z_1)\frac{2}{\beta^3}\sum_{\nu_1}G_{\alpha_1}(\mathbf{p}|\nu_1)G_{\alpha'}(\mathbf{p}-\mathbf{q}|\nu_1-\nu)G_\alpha(\mathbf{p}-\mathbf{q}|\nu_1-\nu),\end{aligned} \tag{2.35}$$

де $G_\alpha(\mathbf{p}|\nu_1) = (i\nu_1 + \mu - E_\alpha(\mathbf{p}))^{-1}$ — фур'є-образ одночастинкової функції Ґріна, ν_1 — фермівська частота, ν — бозівська.

C. Розрахунок унарної функції розподілу електронів у граничних випадках низьких ($\beta \to \infty$) та високих ($\beta \to 0$) температур

Вираз (2.35) необхідно підставити у формулу (2.19) та виконати сумування за бозівською частотою ν. Оскільки явний вираз для $g_{k_1,k_2}(\mathbf{q},\nu)$ є невідомим, то з метою отримання аналітичного виразу для $F_1(\mathbf{r}_1)$ знехтуємо частотною дисперсією ефективного потенціялу [6]. Тоді у формулі (2.19) сумування за бозівською частотою ν стосується лише величини $\Delta\mathfrak{M}^{(1)}_{k_1,k_2}(x,-x)$ і виконується аналітично. При низьких температурах показник exp у виразі для унарної функції (2.19) набирає вигляду [12]:

$$\frac{\beta}{2S}\sum_{x,k_1,k_2}{}' \Delta\mathfrak{M}^{(1)}_{k_1,k_2}(x,-x) g_{k_1,k_2}(x) = \frac{i^2 V}{S^2 N}\frac{1}{F_1^0(z_1)}\sum_{\mathbf{q},\mathbf{p},\alpha}{}' \sum_{k_1,k_2} |\varphi_\alpha(z_1)|^2$$
$$\times\, \delta\left(\mu - E_\alpha(\mathbf{p})\right)\exp[-i(k_1+k_2)z_1] g_{k_1,k_2}(\mathbf{q},\nu=0), \tag{2.36}$$

Отже, унарна функція розподілу електронів є такою:

$$F_1(z_1) = CF_1^0(z_1)\exp\left[-\frac{f_1^0(z_1)}{F_1^0(z_1)}\frac{1}{S}\sum_{\mathbf{q}}{}' g(\mathbf{q},\nu=0|z_1,z_1)\right], \tag{2.37}$$

де введено такі позначення:

$$f_1^0(z_1) = \frac{1}{Sn}\sum_{\mathbf{p},\alpha}|\varphi_\alpha(z_1)|^2\delta\left(\mu - E_\alpha(\mathbf{p})\right) \equiv \frac{\partial}{\partial\mu}F_1^0(z_1), \tag{2.38}$$

$$g(\mathbf{q},\nu=0|z_1,z_1) = \sum_{k_1,k_2}\exp[-i(k_1+k_2)z_1] g_{k_1,k_2}(\mathbf{q},\nu=0). \tag{2.39}$$

Оскільки екранований потенціял для моделі потенціяльного бар'єра в ролі поверхневого потенціялу залежить від модуля вектора $\mathbf{q}$, то

$$F_1(z_1) = CF_1^0(z_1)\exp\left[-\frac{f_1^0(z_1)}{F_1^0(z_1)}\frac{1}{2\pi}\int_0^\infty dq\, q\, g(q,\nu=0|z_1,z_1)\right], \tag{2.40}$$

де виконано перехід від сумування за $\mathbf{q}$ до інтеґрування в полярній системі координат.

Аналогічно проводячи розрахунки унарної функції розподілу $F_1(z_1)$ для високих температур ($\beta \to 0$), отримуємо [12]:

$$F_1(z_1) = CF_1^0(z_1)\exp\left[-\frac{\beta}{S}\sum_{\mathbf{q}}{}' g(\mathbf{q},\nu=0|z_1,z_1)\right], \tag{2.41}$$

що збігається з відомими виразами, див., наприклад [13].

Розраховуючи $f_1^0(z)$ для потенціяльного бар'єра скінченної висоти в ролі поверхневого потенціялу, маємо:

$$f_1^0(z) = \frac{1}{Sn}\sum_{\mathbf{p},\alpha}|\varphi_\alpha(z)|^2\delta\left(\mu - \frac{\hbar^2}{2m}(p^2+\alpha^2)\right)$$
$$= \frac{1}{(2\pi)^2}\frac{8}{n}\frac{2m}{\hbar^2}\int_0^{\sqrt{2m\mu}/\hbar} d\alpha\left[\sin^2(\alpha z - \gamma_\alpha)\theta(-z) + \left(\frac{\alpha}{\tilde{s}}\right)^2\exp(-2\varkappa_\alpha z)\theta(z)\right].$$

А для нескінченно високого бар'єра одержуємо:

$$f_1^0(z) = 3z_0^2 \frac{m}{\hbar^2} \left[1 - \frac{z_0}{2z} \sin\left(\frac{2z}{z_0}\right)\right] \theta(-z). \tag{2.42}$$

D. Дані чисельних розрахунків унарної функції розподілу електронів

Ми провели чисельні розрахунки унарної функції розподілу при характерних для металів концентраціях ($r_s = 2 \div 6$), моделюючи поверхневий потенціял різними потенціяльними бар'єрами. Так, на рис. 1 наведено результати наших розрахунків у порівнянні із результатами, які отримані за допомогою методу функціонала густини в наближенні локальної густини [7] та методу Монте-Карло [9] для $r_s = 2.66$. Як бачимо з порівняння, наші розрахунки в ділянці біля поверхні ліпше узгоджуються з розрахунками, які одержані методом Монте-Карло.

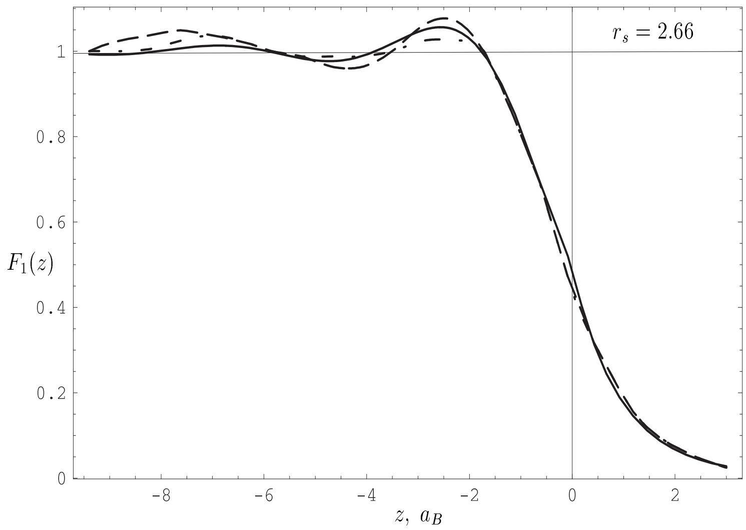

Рис. 1. Електронна унарна функція розподілу для $r_s = 2.66$. Суцільна лінія — наші розрахунки, штрихова — Монте-Карло, штрихпунктирна — метод функціонала густини.

На рис. 2 наведено результати наших розрахунків для моделі нескінченно високого та скінченного ($W = 4.01$ eV) потенціяльних бар'єрів у порівнянні з результатами Ленґа [8] для $r_s = 5$. У випадку нескінченно високого бар'єра електронна густина швидше загасає.

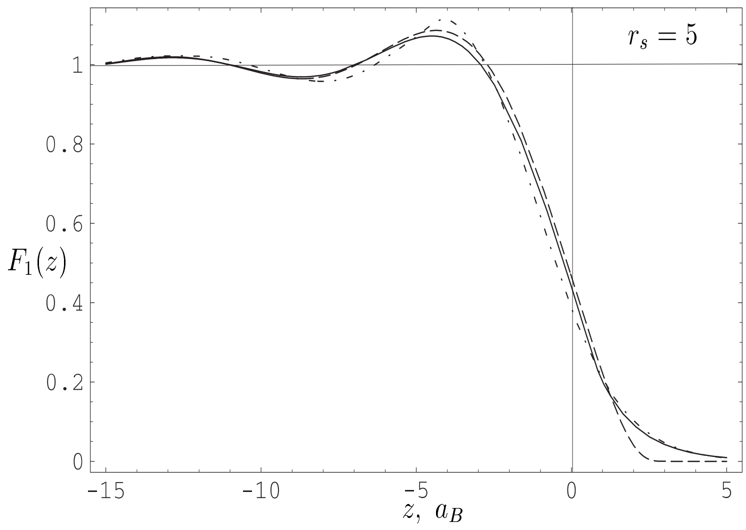

Рис. 2. Електронна унарна функція розподілу для $r_s = 5$. Суцільна лінія — розрахунки для скінченного потенціяльного бар'єра, штрихова — для нескінченно високого потенціяльного бар'єра, штрихпунктирна — розрахунки Ленґа.

III. РОЗРАХУНОК БІНАРНОЇ ФУНКЦІЇ РОЗПОДІЛУ

Для бінарної функції розподілу ($s = 2$) із (1.18) отримуємо:

$$F_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = CF_2^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \exp\left[\frac{\beta}{2S} \sum_{x,k_1,k_2}{}' \Delta\mathfrak{M}^{(2)}_{k_1,k_2}(x, -x) g_{k_1,k_2}(x)\right], \tag{3.43}$$

для подальшого розгляду необхідно розрахувати бінарну функцію розподілу ідеальної системи електронів $F_2^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ та величину $\Delta\mathfrak{M}^{(2)}_{k_1,k_2}(x, -x)$.

A. Розрахунок бінарної функції розподілу ідеальної системи електронів

Згідно з (1.8), коли $s = 2$, маємо:

$$\begin{aligned}
\frac{F_2^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{V^2} &= \frac{\mathrm{Sp}_{1,2} \exp[-\beta H_0']}{\mathrm{Sp} \exp[-\beta H_0']} \\
&= \frac{1}{\mathrm{Sp} \exp[-\beta H_0']} \int d\mathbf{r}_3 \ldots \int d\mathbf{r}_N \sum_f \phi_f^*(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) \exp[-\beta H_0'] \phi_f(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) \\
&= \frac{1}{N(N-1)} \frac{1}{\mathrm{Sp} \exp[-\beta H_0']} \int d\mathbf{r}_1' \ldots \int d\mathbf{r}_N' \sum_f \phi_f^*(\mathbf{r}_1', \ldots, \mathbf{r}_N') \exp[-\beta H_0'] \\
&\times \sum_{i \neq j = 1}^{N} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i') \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j') \phi_f(\mathbf{r}_1', \ldots, \mathbf{r}_N'),
\end{aligned} \tag{3.44}$$

перейшовши у зображення вторинного квантування, отримуємо:

$$\sum_{i \neq j = 1}^{N} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i') \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j') = \sum_{a_1, \ldots, a_4} \Psi^*_{a_1}(\mathbf{r}_1) \Psi_{a_3}(\mathbf{r}_1) \Psi^*_{a_2}(\mathbf{r}_2) \Psi_{a_4}(\mathbf{r}_2) a^\dagger_{a_1} a^\dagger_{a_2} a_{a_4} a_{a_3}, \tag{3.45}$$

тоді

$$\begin{aligned}
\frac{F_2^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{V^2} &= \frac{1}{N(N-1)} \sum_{a_1, \ldots, a_4} \Psi^*_{a_1}(\mathbf{r}_1) \Psi_{a_3}(\mathbf{r}_1) \Psi^*_{a_2}(\mathbf{r}_2) \Psi_{a_4}(\mathbf{r}_2) \\
&\times \frac{\mathrm{Sp}\left(\exp[-\beta H_0'] a^\dagger_{a_1} a^\dagger_{a_2} a_{a_4} a_{a_3}\right)}{\mathrm{Sp} \exp[-\beta H_0']} = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{a_1, \ldots, a_4} \Psi^*_{a_1}(\mathbf{r}_1) \Psi_{a_3}(\mathbf{r}_1) \Psi^*_{a_2}(\mathbf{r}_2) \Psi_{a_4}(\mathbf{r}_2) \\
&\times \left(n_{a_1} n_{a_2} \delta_{a_1,a_3} \delta_{a_2,a_4} - n_{a_1} n_{a_3} \delta_{a_1,a_4} \delta_{a_2,a_3}\right) \\
&= \frac{1}{N(N-1)} \sum_{a_1} |\Psi_{a_1}(\mathbf{r}_1)|^2 n_{a_1} \sum_{a_2} |\Psi_{a_2}(\mathbf{r}_2)|^2 n_{a_2} \\
&- \frac{1}{N(N-1)} \sum_{a_1, a_2} \Psi^*_{a_1}(\mathbf{r}_1) \Psi_{a_2}(\mathbf{r}_1) \Psi^*_{a_2}(\mathbf{r}_2) \Psi_{a_1}(\mathbf{r}_2) n_{a_1} n_{a_2},
\end{aligned} \tag{3.46}$$

враховуючи, що для великих N: $N(N-1) \approx N^2$, та використавши вираз для унарної функції (2.22), маємо:

$$\frac{F_2^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{V^2} = \frac{F_1^0(\mathbf{r}_1) F_1^0(\mathbf{r}_2)}{V^2} - \frac{1}{N^2} \sum_{a_1, a_2} \Psi^*_{a_1}(\mathbf{r}_1) \Psi_{a_2}(\mathbf{r}_1) \Psi^*_{a_2}(\mathbf{r}_2) \Psi_{a_1}(\mathbf{r}_2) n_{a_1} n_{a_2}. \tag{3.47}$$

Для розгляданої задачі бінарна функція розподілу $F_2^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ набирає такого вигляду:

$$F_2^0(\mathbf{r}_{||}, z_1, z_2) = F_1^0(z_1) F_1^0(z_2) - \left(\frac{V}{SN}\right)^2 \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} \varphi^*_{\alpha_1}(z_1) \varphi_{\alpha_2}(z_1) \varphi^*_{\alpha_2}(z_2) \varphi_{\alpha_1}(z_2)$$
$$\times \exp\left(i\mathbf{p}\mathbf{r}_{||}\right) n_{\alpha_1}(\mathbf{p}') n_{\alpha_2}(\mathbf{p}' - \mathbf{p}), \tag{3.48}$$

де $\mathbf{r}_{||} = \mathbf{r}_{||1} - \mathbf{r}_{||2}$.

Для низьких температур ($\beta \to \infty$) сумування за $\mathbf{p}'$ у формулі (3.48) можна виконати аналітично:

$$I\left(p, \alpha_1, \alpha_2\right) \equiv \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}'} \theta(c_1^2 - p'^2) \theta(c_2^2 - (\mathbf{p}' - \mathbf{p})^2) = \frac{S}{(2\pi)^2} \int d\mathbf{p}'\, \theta(c_1^2 - p'^2) \theta(c_2^2 - (\mathbf{p}' - \mathbf{p})^2), \tag{3.49}$$

де введено такі позначення:

$$c_1^2 = \frac{2m\mu}{\hbar^2} - \alpha_1^2, \ (c_1^2 \geqslant 0); \tag{3.50}$$

$$c_2^2 = \frac{2m\mu}{\hbar^2} - \alpha_2^2, \ (c_2^2 \geqslant 0). \tag{3.51}$$

Із (3.49) легко бачити, що для $p \leqslant |c_1 - c_2|$:

$$I\left(p, \alpha_1, \alpha_2\right) = \frac{S}{(2\pi)^2} \left[\pi c_1^2 \theta(c_2^2 - c_1^2) + \pi c_2^2 \theta(c_1^2 - c_2^2)\right], \tag{3.52}$$

а для $p > c_1 + c_2$:

$$I\left(p, \alpha_1, \alpha_2\right) = 0. \tag{3.53}$$

Виконавши інтеґрування у виразі (3.49), у випадку, коли $p < c_1 + c_2$ та $p > |c_1 - c_2|$, отримуємо:

$$I\left(p, \alpha_1, \alpha_2\right) = \frac{S}{(2\pi)^2} \left[f\left(p, \alpha_1, \alpha_2\right) + f\left(p, \alpha_2, \alpha_1\right)\right], \tag{3.54}$$

де введено таке позначення:

$$f\left(p, \alpha_1, \alpha_2\right) = c_1^2 \left(\frac{\pi}{2} + \arcsin\frac{\alpha_1^2 - \alpha_2^2 - p^2}{2pc_1}\right) + \frac{\alpha_1^2 - \alpha_2^2 - p^2}{2p} \sqrt{c_1^2 - \frac{\left(\alpha_1^2 - \alpha_2^2 - p^2\right)^2}{4p^2}}. \tag{3.55}$$

Тоді для бінарної функції $F_2^0(\mathbf{r}_{||}, z_1, z_2)$ (3.48) одержуємо такий вираз:

$$F_2^0(\mathbf{r}_{||}, z_1, z_2) = F_1^0(z_1) F_1^0(z_2) - \left(\frac{V}{SN}\right)^2 \frac{S}{(2\pi)^2} 2\pi \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \varphi^*_{\alpha_1}(z_1) \varphi_{\alpha_2}(z_1)$$
$$\times \varphi^*_{\alpha_2}(z_2) \varphi_{\alpha_1}(z_2) \int_0^\infty dp\, p\, J_0\left(p\, r_{||}\right) I(p, \alpha_1, \alpha_2), \tag{3.56}$$

де $J_0\left(p\, r_{||}\right)$ — функція Бесселя нульового порядку.

B. Розрахунок $\Delta\mathfrak{M}^{(2)}_{k_1,k_2}(x,-x)$

Згідно з означенням усереднення (1.9), для довільного оператора A маємо:

$$\langle A\rangle_0^{(2)} = \frac{\mathrm{Sp}_{1,2}\left(\exp\left[-\beta H_0'\right]A\right)}{\mathrm{Sp}_{1,2}\exp\left[-\beta H_0'\right]} = \frac{\mathrm{Sp}\exp\left[-\beta H_0'\right]}{\mathrm{Sp}_{1,2}\exp\left[-\beta H_0'\right]}\frac{\mathrm{Sp}_{1,2}\left(\exp\left[-\beta H_0'\right]A\right)}{\mathrm{Sp}\exp\left[-\beta H_0'\right]}, \tag{3.57}$$

скориставшись означенням бінарної функції розподілу ідеальної системи (3.44), отримуємо:

$$\begin{aligned}
\langle A\rangle_0^{(2)} &= \frac{V^2}{F_2^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)}\frac{1}{\mathrm{Sp}\exp\left[-\beta H_0'\right]}\int d\mathbf{r}_3\ldots\int d\mathbf{r}_N\sum_f \phi_f^*(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N)\\
&\times\exp\left[-\beta H_0'\right]A\phi_f(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N) = \frac{V^2}{N(N-1)}\frac{1}{F_2^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)}\\
&\times\sum_{a_1,\ldots,a_4}\Psi^*_{a_1}(\mathbf{r}_1)\Psi_{a_3}(\mathbf{r}_1)\Psi^*_{a_2}(\mathbf{r}_2)\Psi_{a_4}(\mathbf{r}_2)\left\langle Aa^\dagger_{a_1}a^\dagger_{a_2}a_{a_4}a_{a_3}\right\rangle_0\\
&= \frac{V^2/S^2}{N(N-1)}\frac{1}{F_2^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)}\sum_{\alpha_1,\ldots,\alpha_4}\sum_{\mathbf{p}_1,\ldots,\mathbf{p}_4}\exp(i\mathbf{p}_3\mathbf{r}_{||1}+i\mathbf{p}_4\mathbf{r}_{||2})\varphi^*_{\alpha_1}(z_1)\varphi_{\alpha_3}(z_1)\\
&\times\varphi^*_{\alpha_2}(z_2)\varphi_{\alpha_4}(z_2)\left\langle Aa^\dagger_{\alpha_1}(\mathbf{p}_1)a^\dagger_{\alpha_2}(\mathbf{p}_2)a_{\alpha_4}(\mathbf{p}_2+\mathbf{p}_4)a_{\alpha_3}(\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_3)\right\rangle_0.
\end{aligned}\tag{3.58}$$

Якщо в ролі оператора A взяти $T\rho_{k_1}(x)\rho_{k_2}(-x)$, то, згідно з (2.31), маємо (врахувавши, що для великих N: $N(N-1)\approx N^2$):

$$\begin{aligned}
\Delta\mathfrak{M}^{(2)}_{k_1,k_2}(x,-x) &= \left(\frac{V}{SN}\right)^2\frac{i^2}{F_2^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)}\sum_{\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2}\sum_{\alpha_1,\alpha_2,\alpha_1',\alpha_2'}\langle\alpha_1'|\exp(-ik_1z)|\alpha_1\rangle\\
&\times\langle\alpha_2'|\exp(-ik_2z)|\alpha_1'\rangle\frac{2}{\beta^3}\sum_{\nu_1}G_{\alpha_1'}(\mathbf{p}_1+\mathbf{q}|\nu_1)G_{\alpha_1}(\mathbf{p}_1|\nu_1-\nu)G_{\alpha_2'}(\mathbf{p}_1|\nu_1-\nu)n_{\alpha_2}(\mathbf{p}_2)\\
&\times\Big[\varphi^*_{\alpha_1}(z_1)\varphi_{\alpha_2'}(z_1)|\varphi_{\alpha_2}(z_2)|^2\\
&-\exp\left[i(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)(\mathbf{r}_{||2}-\mathbf{r}_{||1})\right]\varphi^*_{\alpha_1}(z_1)\varphi_{\alpha_2}(z_1)\varphi^*_{\alpha_2}(z_2)\varphi_{\alpha_2'}(z_2)\Big]\\
&+\left(\frac{V}{SN}\right)^2\frac{i^2}{F_2^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)}\sum_{\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2}\sum_{\alpha_1,\alpha_2,\alpha_1',\alpha_2'}\langle\alpha_1'|\exp(-ik_1z)|\alpha_1\rangle\langle\alpha_2'|\exp(-ik_2z)|\alpha_2\rangle\\
&\times\frac{1}{\beta^4}\sum_{\nu_1,\nu_3}\varphi_{\alpha_2'}(z_1)\varphi_{\alpha_1'}(z_2)\left\{\exp\left[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_{||2}-\mathbf{r}_{||1})\right]\varphi^*_{\alpha_2}(z_1)\varphi^*_{\alpha_2}(z_2)G_{\alpha_1'}(\mathbf{p}_2+\mathbf{q}|\nu_1)\right.\\
&\times G_{\alpha_1}(\mathbf{p}_2|\nu_1-\nu)G_{\alpha_2'}(\mathbf{p}_1-\mathbf{q}|\nu_3)-\exp\left[i\mathbf{p}_2(\mathbf{r}_{||1}-\mathbf{r}_{||2})\right]\varphi^*_{\alpha_1}(z_1)\varphi^*_{\alpha_2}(z_2)G_{\alpha_1'}(\mathbf{p}_1+\mathbf{q}|\nu_1)\\
&\times\left.G_{\alpha_1}(\mathbf{p}_1|\nu_1-\nu)G_{\alpha_2'}(\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2|\nu_3)\right\}G_{\alpha_2}(\mathbf{p}_1|\nu_3+\nu)\\
&+\ \text{такі ж доданки, в яких зроблено заміну: } z_1\leftrightarrow z_2,
\end{aligned}\tag{3.59}$$

де $\left\langle a^\dagger_\alpha(\mathbf{p})a_\alpha(\mathbf{p})\right\rangle_0 = n_\alpha(\mathbf{p})$ — кількість частинок у стані $(\mathbf{p},\alpha)$.

C. Розрахунок бінарної функції розподілу електронів у граничних випадках низьких ($\beta \to \infty$) та високих ($\beta \to 0$) температур

Вираз (3.59) потрібно підставити у формулу (3.43) та виконати сумування за бозівською частотою ν. Оскільки явний вираз для $g_{k_1,k_2}(\mathbf{q},\nu)$ є невідомим, то з метою отримання аналітичного виразу для $F_2(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ знехтуємо частотною дисперсією ефективного потенціялу [6]. Тоді у формулі (3.43) сумування за бозівською частотою ν стосується лише величини $\Delta\mathfrak{M}^{(2)}_{k_1,k_2}(x,-x)$ та виконується аналітично.

Показник exp у виразі для бінарної функції розподілу (3.43) для низьких температур набирає такого вигляду [12]:

$$
\begin{aligned}
\frac{\beta}{2S}\sum_{x,k_1,k_2}{}'\Delta\mathfrak{M}^{(2)}_{k_1,k_2}(x,-x)g_{k_1,k_2}(\mathbf{q},\nu=0) = &-\frac{F_1^0(z_1)f_1^0(z_2)+f_1^0(z_1)F_1^0(z_2)}{2F_2^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)}\frac{1}{S} \\
&\times\sum_{\mathbf{q}}{}'\exp\left[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_{||2}-\mathbf{r}_{||1})\right]g(\mathbf{q},\nu=0|z_1,z_2) \\
&-\frac{f_{2,1}^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)}{F_2^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)}\frac{1}{S}\sum_{\mathbf{q}}{}'g(\mathbf{q},\nu=0|z_1,z_1) \\
&-\frac{f_{2,2}^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)}{F_2^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)}\frac{1}{S}\sum_{\mathbf{q}}{}'g(\mathbf{q},\nu=0|z_2,z_2),
\end{aligned}
\tag{3.60}
$$

де введено наступні позначення:

$$
\begin{aligned}
f_{2,1}^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = f_1^0(z_1)F_1^0(z_2) &- \frac{1}{n^2S^2}\sum_{\alpha_1,\alpha_2}\sum_{\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2}\exp\left[i(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)(\mathbf{r}_{||2}-\mathbf{r}_{||1})\right] \\
&\times\varphi^*_{\alpha_1}(z_1)\varphi_{\alpha_2}(z_1)\varphi^*_{\alpha_2}(z_2)\varphi_{\alpha_1}(z_2)\delta\left(\mu-E_{\alpha_1}(\mathbf{p}_1)\right)\theta\left(\mu-E_{\alpha_2}(\mathbf{p}_2)\right),
\end{aligned}
\tag{3.61}
$$

$$
\begin{aligned}
f_{2,2}^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = F_1^0(z_1)f_1^0(z_2) &- \frac{1}{n^2S^2}\sum_{\alpha_1,\alpha_2}\sum_{\mathbf{p}_1,\mathbf{p}_2}\exp\left[i(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)(\mathbf{r}_{||2}-\mathbf{r}_{||1})\right] \\
&\times\varphi^*_{\alpha_1}(z_2)\varphi_{\alpha_2}(z_2)\varphi^*_{\alpha_2}(z_1)\varphi_{\alpha_1}(z_1)\delta\left(\mu-E_{\alpha_1}(\mathbf{p}_1)\right)\theta\left(\mu-E_{\alpha_2}(\mathbf{p}_2)\right).
\end{aligned}
\tag{3.62}
$$

Вираз (3.60) можна ще більш спростити, замінивши в третьому та четвертому доданках функції $F_2^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$, $f_{2,1}^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ та $f_{2,2}^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ їхніми граничними значеннями при $|\mathbf{r}_{||1}-\mathbf{r}_{||2}|\to\infty$:

$$
f_{2,1}^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = f_1^0(z_1)F_1^0(z_2),\ f_{2,2}^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = F_1^0(z_1)f_1^0(z_2),
\tag{3.63}
$$

$$
F_2^0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = F_1^0(z_1)F_1^0(z_2),
\tag{3.64}
$$

після цих наближень отримуємо вираз для бінарної функції розподілу електронів ($\beta\to\infty$):

$$
\begin{aligned}
F_2(\mathbf{r}_{||},z_1,z_2) = CF_1(z_1)F_1(z_2)&\frac{F_2^0(\mathbf{r}_{||},z_1,z_2)}{F_1^0(z_1)F_1^0(z_2)} \\
&\times\exp\left[-\frac{F_1^0(z_1)f_1^0(z_2)+f_1^0(z_1)F_1^0(z_2)}{2F_2^0(\mathbf{r}_{||},z_1,z_2)}\frac{1}{S}\sum_{\mathbf{q}}{}'\exp\left(i\mathbf{q}\mathbf{r}_{||}\right)g(\mathbf{q},\nu=0|z_1,z_2)\right],
\end{aligned}
\tag{3.65}
$$

де було враховано вираз для унарної функції розподілу (2.37).

Аналогічно провівши розрахунки у випадку високих температур ($\beta\to 0$), маємо:

$$
F_2(\mathbf{r}_{||},z_1,z_2) = CF_1(z_1)F_1(z_2)\frac{F_2^0(\mathbf{r}_{||},z_1,z_2)}{F_1^0(z_1)F_1^0(z_2)}
$$

$$\times \exp\left[-\frac{F_1^0(z_1)F_1^0(z_2)}{F_2^0(\mathbf{r}_{||},z_1,z_2)}\frac{\beta}{S}{\sum_{\mathbf{q}}}'\exp\left(i\mathbf{q}\mathbf{r}_{||}\right)g(\mathbf{q},\nu=0|z_1,z_2)\right]. \qquad (3.66)$$

Оскільки екранований потенціял для моделі потенціяльного бар'єра як поверхневого потенціялу залежить від модуля вектора $\mathbf{q}$, то (3.65) та (3.66) відповідно стають такими:

$$F_2(\mathbf{r}_{||},z_1,z_2)=CF_1(z_1)F_1(z_2)\frac{F_2^0(\mathbf{r}_{||},z_1,z_2)}{F_1^0(z_1)F_1^0(z_2)}$$
$$\times\exp\left[-\frac{F_1^0(z_1)f_1^0(z_2)+f_1^0(z_1)F_1^0(z_2)}{2F_2^0(\mathbf{r}_{||},z_1,z_2)}\frac{1}{2\pi}\int_0^\infty dq\,qJ_0(qr_{||})g(q,\nu=0|z_1,z_2)\right], \qquad (3.67)$$

$$F_2(\mathbf{r}_{||},z_1,z_2)=CF_1(z_1)F_1(z_2)\frac{F_2^0(\mathbf{r}_{||},z_1,z_2)}{F_1^0(z_1)F_1^0(z_2)}$$
$$\times\exp\left[-\frac{F_1^0(z_1)F_1^0(z_2)}{F_2^0(\mathbf{r}_{||},z_1,z_2)}\frac{\beta}{2\pi}\int_0^\infty dq\,qJ_0(qr_{||})g(\mathbf{q},\nu=0|z_1,z_2)\right]. \qquad (3.68)$$

Із виразу (3.48) видно, що зі зростанням віддалі між двома електронами у площині, яка паралельна до поверхні розділу, бінарна функція розподілу ідеальної системи електронів стає добутком двох унарних функцій ідеальної системи

$$\lim_{r_{||}\to\infty}F_2^0(\mathbf{r}_{||},z_1,z_2)=F_1^0(z_1)F_1^0(z_2), \qquad (3.69)$$

оскільки $J_0(x)\to 0$ при $|x|\to\infty$; крім того, з аналогічної причини:

$$\lim_{r_{||}\to\infty}g(\mathbf{r}_{||},z_1,z_2)=\lim_{r_{||}\to\infty}\frac{1}{S}{\sum_{\mathbf{q}}}'\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_{||})$$
$$\times g(\mathbf{q},\nu=0|z_1,z_2)=0, \qquad (3.70)$$

і отже, бінарна функція розподілу електронів (із урахуванням взаємодії між ними) є добутком унарних:

$$F_2(r_{||}\to\infty,z_1,z_2)=F_1(z_1)F_1(z_2), \qquad (3.71)$$

тобто при достатньо великих $r_{||}$ кореляції між частинками зникають, що відповідає принципові ослаблення кореляцій [10].

D. Дані чисельних розрахунків бінарної функції розподілу електронів

Тут подано результати наших розрахунків бінарної функції розподілу для моделей скінченного та нескінченно високого потенціяльних бар'єрів.

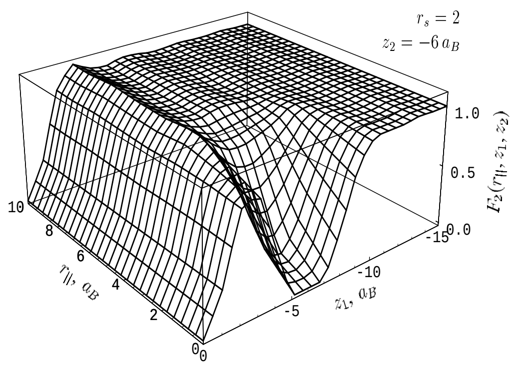

Рис. 3. Бінарна функція розподілу електронів $F_2(r_{||},z_1,z_2=-6\,a_B)$ при $r_s=2$ (нескінченно високий потенціяльний бар'єр).

На рис. 3 та рис. 5 подано бінарну функцію розподілу електронів у випадку, коли один електрон перебуває в точці ($r_{||}=0$, $z_2=-6\,a_{\mathrm{B}}$) та ($r_{||}=0$, $z_2=-4\,a_B$) відповідно, а інший — в ділянці ($|r_{||}|\geqslant 0$, $-\infty<z_1<+\infty$); ці розрахунки проведені для нескінченно високого потенціяльного бар'єра як поверхневого потенціялу при $r_s=2$.

З рис. 3 та рис. 5 видно, що бінарна функція розподілу електронів має мінімум при $r_{||}\to 0$, $z_1\to z_2$, що є наслідком кулонівського відштовхування між електронами та неможливости перебування двох електронів в одній точці. Спадання функції $F_2(r_{||},z_1,z_2)$ у цій ділянці є різкішим, ніж при врахуванні лише обмінних ефектів [14].

З рис. 4 та рис. 6 видно, що при наближенні одного з електронів до потенціяльного бар'єра (площина $z_1=0$) бінарна функція розподілу електронів в ділянці ($r_{||}\to 0$, $z_1,z_2\to 0$) деформується, в ділянці ($r_{||}\to 0$, $z_1,z_2\to-\infty$) вона є аксіяльно симетричною, оскільки це відповідає однорідній системі (два електрони знаходяться в глибині металу). Тобто електрон, підходячи до поверхні розділу, відчуває не лише ефективне відштовхування з боку інших електронів, а й починає відчувати потенціяльний бар'єр. Фізично це означає, що електронові енерґетично невигідно покидати метал.

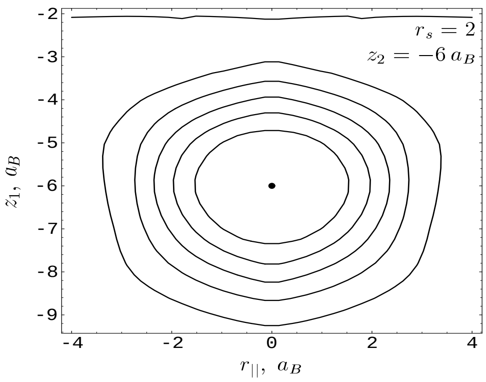

Рис. 4. Проєкція бінарної функції розподілу електронів $F_2(r_{||}, z_1,\ z_2 = -6\,a_{\rm B})$ на $(r_{||}, z_1)$-площину при $r_s = 2$ (нескінченно високий потенціяльний бар'єр).

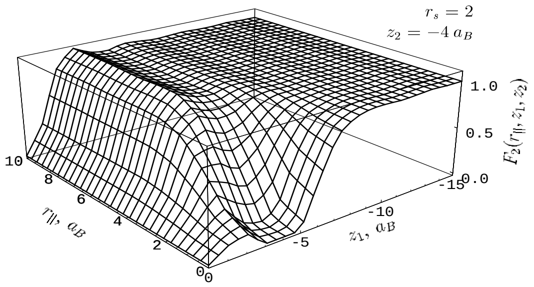

Рис. 5. Бінарна функція розподілу електронів $F_2(r_{||}, z_1, z_2 = -4\,a_{\rm B})$ при $r_s = 2$ (нескінченно високий потенціяльний бар'єр).

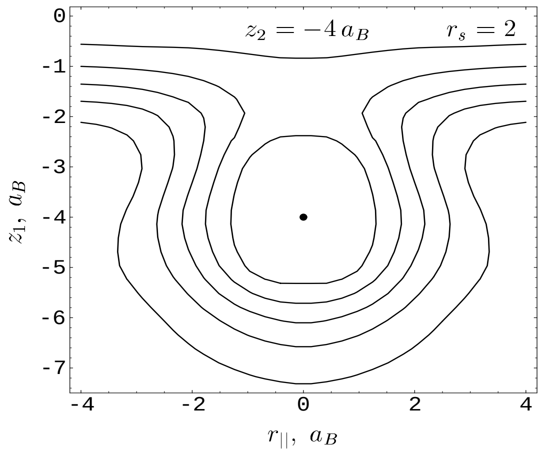

Рис. 6. Проєкція бінарної функції розподілу електронів $F_2(r_{||}, z_1, z_2 = -4\,a_{\rm B})$ на $(r_{||}, z_1)$-площину при $r_s = 2$ (нескінченно високий потенціяльний бар'єр).

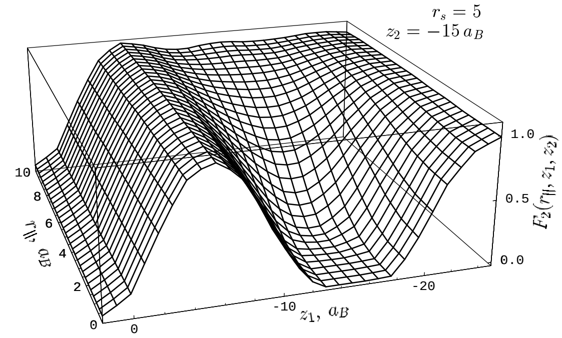

Рис. 7. Бінарна функція розподілу електронів $F_2(r_{||}, z_1, z_2 = -15\,a_{\rm B})$ при $r_s = 5$ (скінченний потенціяльний бар'єр).

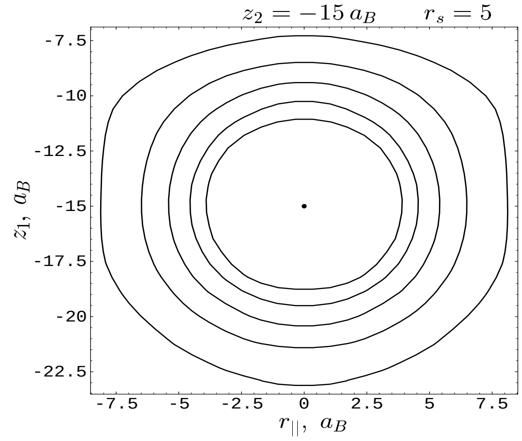

Рис. 8. Проєкція бінарної функції розподілу електронів $F_2(r_{||}, z_1, z_2 = -15\,a_{\rm B})$ на $(r_{||}, z_1)$-площину при $r_s = 5$ (скінченний потенціяльний бар'єр).

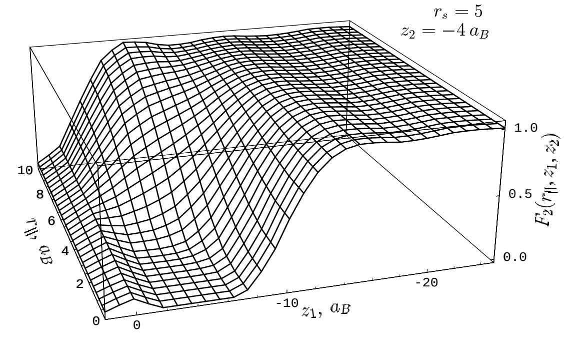

Рис. 9. Бінарна функція розподілу електронів $F_2(r_{||}, z_1, z_2 = -4\,a_{\rm B})$ при $r_s = 5$ (скінченний потенціяльний бар'єр).

Аналогічні результати розрахунків наведено на рис. 7–10 для потенціяльного бар'єра скінченної висоти ($W = 4.01$ eV) як поверхневого потенціялу. Скінченність потенціяльного бар'єра приводить до плавнішого загасання електронної бінарної функції розподілу біля поверхні розділу.

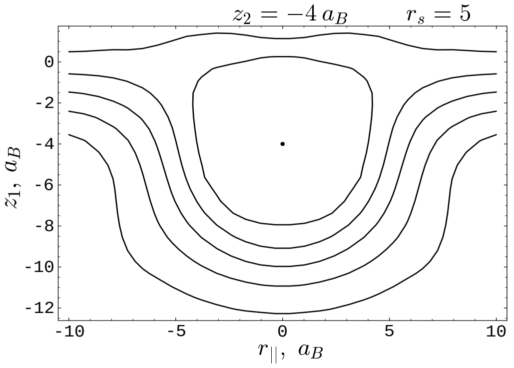

Рис. 10. Проєкція бінарної функції розподілу електронів $F_2(r_{||}, z_1, z_2 = -4\,a_{\rm B})$ на $(r_{||}, z_1)$-площину при $r_s = 5$ (скінченний потенціяльний бар'єр).

IV. ВИСНОВКИ

Методом функціонального інтеґрування отримано вираз для s-частинкової функції розподілу $F_s(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_s)$ системи взаємодіючих електронів з плоскою поверхнею розділу. Для розрахунку $F_s(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_s)$ достатньо знати s-частинкову функцію розподілу $F_s^0(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_s)$ ідеальної системи та ефективний потенціял парної взаємодії при наявності плоскої поверхні розділу.

Досліджено аналітичні вирази для унарної та бінарної функцій розподілу в граничних випадках високих та низьких температур, а також вплив потенціяльного бар'єра на форму функцій розподілу.

[1] J. C. Dunphy, P. Santet, Phys. Rev. B **47**, 2320 (1993).

[2] M. Bode, R. Pascal, M. Getzlaff, R. Wiesendanger, Acta Phys. Polon. A **93**, 273 (1998).

[3] A. L. de Lozanne, H. L. Edwards, C. Yuan, J. T. Markert, Acta Phys. Polon. A **33**, 333 (1998).

[4] F. Besenbacher, Rep. Prog. Phys. **59**, 1737 (1996).

[5] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, G. Rajagopal, Rev. Mod. Phys. **73**, 33 (2001).

[6] П. П. Костробій, Б. М. Маркович, Журн. фіз. досл. **7**, 195 (2003).

[7] Z. Y.Zhang, D. C. Langreth, J. P. Perdew, Phys. Rev. B **41**, 5674 (1990).

[8] N. D. Lang, W. Kohn, Phys. Rev. B **1**, 4555 (1970).

[9] P. H. Acioli, D. M. Ceperley, Phys. Rev. B **54**, 17199 (1996).

[10] Н. Н. Боголюбов, *Избранные труды, т. 2* (Наукова думка, Киев, 1970).

[11] M. Nekovee, J. M. Pitarke, preprint cond-mat/0012116 (2000).

[12] П. П. Костробій, Б. М. Маркович, препринт НАН України ICMP–02–03U, ІФКС, Львів, (2002).

[13] И. Р. Юхновский, И. И. Курыляк, *Электролиты* (Наукова думка, Киев, 1988).

[14] I. D. Moore, N. H. March, Ann. Phys. (N. Y.) **97**, 136 (1976).

A STATISTICAL THEORY OF THE SPACEBOUNDED SYSTEMS OF CHARGED FERMI-PARTICLES: II. DISTRIBUTION FUNCTIONS

P. P. Kostrobii, B. M. Markovych
Department for Applied Mathematics, National University "Lvivska Politekhnika"
12 Bandera Str., Lviv, UA–79013, Ukraine

A general expression for the s-particle electron distribution function has been obtained for spacebound systems. The analysis has been made for the one-particle and the two-particle electron distribution functions of a semibounded metal (the ion subsystem is modelled by a uniform background) when modelling the surface potential by a potential barrier.