

БАЗИСНИЙ ПІДХІД У МІКРОСКОПІЧНІЙ ТЕОРІЇ НОРМАЛЬНИХ МЕТАЛІВ

М. В. Ваврух¹, С. П. Коваль¹, В. Б. Солов'ян²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра астрофізики
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

²Інститут фізики конденсованих систем НАН України,
вул. Свенціцького, 16, Львів, 79011, Україна

(Отримано 22 березня 2004 р.)

Узагальнено й завершено запропонований у попередніх працях авторів базисний підхід до опису моделей металічних систем. У межах мікроскопічної багатоелектронної теорії побудовано ієрархію гамільтоніанів фундаментальних моделей: електрон–ядерної моделі — електрон–йонної — йонної моделі металу. Досліджено структуру ефективних багаточастинкових взаємодій в електрон–йонній та йонній моделях, а також вплив кореляційних ефектів різного типу на їх формування. Проаналізовано основні відмінності мікроскопічного базисного підходу від традиційного напівфеноменологічного.

Ключові слова: змішаний базис, електрон–ядерна модель, редукція статистичного оператора, електрон–йонна модель, багаточастинкові ефективні взаємодії, вільна енергія, йонна модель металу.

PACS number(s): 71.55.Ak; 05.30.Fk

I. ВСТУП

Співіснування і взаємодія двох підсистем електронів — локалізованих на ядрах і колективізованих — становить найхарактернішу особливість металічних систем, яка визначає багатогранність їхніх властивостей. У зв'язку з цими двома головними завданнями мікроскопічної теорії металів є послідовне врахування багаточастинкових кореляцій у підсистемі колективізованих електронів й електронної структури йонів, а фундаментальними моделями є модель електронної рідини й електрон–йонна модель. Остання має фізичне обґрунтування, оскільки в багатьох процесах електрони внутрішніх оболонок йонів металу відіграють відносно пасивну роль, і значно спрощує розрахунки фізичних характеристик.

Незважаючи на все більші можливості обчислювальної техніки, напівфеноменологічний підхід до опису електрон–йонних взаємодій є загальноприйнятим у сучасній теорії металів. Водночас побудову електрон–йонної моделі металу в межах мікроскопічної теорії можна здійснити одним із традиційних методів теоретичної фізики — шляхом редукції “несуттєвих” ступенів вільності. Такий спосіб уперше було запропоновано в працях [1–3], він ґрунтується на редукції опису електронної системи металу методом статистичного засереднення за станами підсистеми локалізованих електронів. У нашій статті ця схема розширена, завершена й доведена до побудови йонної моделі металу.

II. ЕЛЕКТРОН–ЯДЕРНА МОДЕЛЬ. ЗМІШАНИЙ БАЗИС

Розглянемо модель металу, що складається з N_i однакових ядер заряду Qe_0 та $N_e = N_i Q$ електронів

($e_0 = -e$, де e — заряд електрона) в об'ємі V в термодинамічній границі, обмежуючись адіябатичним наближенням. Така модель враховує квантовомеханічну еквівалентність усіх електронів металу. Однак електрони двох згаданих вище підсистем відіграють різну функціональну роль і перебувають у різних квантових станах, що вимагає використання адекватного базису зображення, орти якого були б близькими до хвильових функцій одноелектронних станів. Цю вимогу задовольняють так звані змішані базиси, до яких уходять функції, близькі до хвильових функцій локалізованих електронів, що заповнюють оболонки йонів, а також функції типу плоских хвиль, близькі до хвильових функцій колективізованих електронів. Опишемо електронну підсистему у змішаному базисі одночастинкових координатних функцій

$$\{\Psi_\sigma(\mathbf{r})\} = \{\Psi_l(\mathbf{r})\} \oplus \{\Psi_k(\mathbf{r})\}, \quad (1)$$

що є прямою сумою двох підпросторів — підпростору локалізованих функцій $\Psi_l(\mathbf{r})$ та підпростору делокалізованих $\Psi_k(\mathbf{r})$. Можливі два варіанти побудови підпростору $\Psi_l(\mathbf{r})$. Використовуючи локальну схему опису, яка відповідає невпорядкованому стану підсистеми ядер (йонів), $\Psi_l(\mathbf{r})$ можна побудувати за схемою ортогоналізації атомних функцій роботи [4], а саме

$$\Psi_l(\mathbf{r}) = \Psi_{\lambda,j}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu,i} U_{\mu,\lambda}^{ij} \varphi_{\mu,i}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

де $\varphi_{\mu,i}(\mathbf{r}) \equiv \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ — хвильова функція електрона, локалізованого на ізольованому i -ому ядрі, μ — набір квантових чисел цього стану. Оскільки неортогональність функцій $\varphi_{\mu,i}(\mathbf{r})$, що належать різним ядрам, невелика, то коефіцієнти $U_{\mu,\lambda}^{ij}$ є розкладами за степенями інтегралів перекриття,

$$U_{\mu,\lambda}^{ij} = \delta_{i,j}\delta_{\mu,\lambda} - \frac{1}{2}S_{\mu\lambda}^{ij} + \frac{3}{8}\sum_{\delta,t} S_{\mu\delta}^{jt}S_{\delta\lambda}^{ti} + \dots, \quad (3)$$

$$S_{\mu\lambda}^{ij} = (\varphi_{\lambda j}, \varphi_{\mu i}) - \delta_{i,j}\delta_{\mu,\lambda},$$

причому $S_{\lambda\mu}^{ii} = 0$ за означенням, бо функції одного центра завжди можна вибрати ортогональними. У де-що складнішому варіанті $\varphi_{\lambda,j}(\mathbf{r})$ можуть бути функціями з декількома варіаційними параметрами, враховуючи, таким чином, середовище металу, в якому перебуває йон.

У випадку ідеального кристалічного впорядкування йонної (ядерної) підсистеми виникає виродження — функції $\Psi_{\lambda,j}(\mathbf{r})$, центровані на різних ядрах, є однаковими. У такому разі в ролі $\Psi_l(\mathbf{r})$ можна використати їх лінійні комбінації

$$\Psi_{\mathbf{k},\lambda}(\mathbf{r}) = N_i^{-1/2} \sum_{j=1}^{N_i} \Psi_{\lambda}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j}, \quad (4)$$

які також утворюють підпростір ортонормованих функцій і відповідають зонній схемі.

Підпростір делокалізованих функцій, що мають асимптотику плоских хвиль на великих відстанях від ядер, можна побудувати різними способами [5,6]. Як відомо, перехід від деякого базису до іншого базису тієї ж розмірності є канонічним перетворенням, яке здійснює унітарний оператор. Використовуючи поетапний метод, запропонований у [7], покажемо принципальну можливість побудови такого оператора. Як первісний базис візьмемо базис плоских хвиль, а не ортогоналізованих плоских хвиль, як у праці [7]. На першому етапі введемо в базис плоских хвиль одну локалізовану функцію $\Psi_{l_1}(\mathbf{r})$, видаляючи з нього одну з плоских хвиль, наприклад $\varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r})$, з метою збереження розмірності базису. Всі інші плоскі хвилі слід трансформувати так, щоб зробити їх ортогональними до $\Psi_{l_1}(\mathbf{r})$, а також забезпечити їм ортогональність між собою. Базис першого етапу

$$\left\{ \Psi_{\sigma_1}^{(1)} \right\} = \left\{ \Psi_{l_1} \right\} \oplus \left\{ \Psi_{\mathbf{k}}^{(1)} \right\}, \quad \mathbf{k}_1 \notin \{ \mathbf{k} \} \quad (5)$$

породжується з базису плоских хвиль оператором \hat{U}_1 :

$$\hat{U}_1 \varphi_{\mathbf{k}} = \Psi_{\sigma_1}^{(1)}, \quad \{ \sigma_1 \} = \{ l_1; \dots, \mathbf{k}, \dots \}, \quad \mathbf{k}_1 \notin \{ \mathbf{k} \}; \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \hat{U}_1 = & \hat{I} + A_1 |\Psi_{l_1}\rangle \langle \Psi_{l_1}| + B_1 |\varphi_{\mathbf{k}_1}\rangle \langle \varphi_{\mathbf{k}_1}| \\ & + C_1 |\Psi_{l_1}\rangle \langle \varphi_{\mathbf{k}_1}| + D_1 |\varphi_{\mathbf{k}_1}\rangle \langle \Psi_{l_1}|. \end{aligned}$$

Тут \hat{I} — одиничний оператор. Умови ортогональності функцій $\Psi_{\sigma_1}^{(1)}(\mathbf{r})$, а також вимога, щоб $\Psi_{l_1}(\mathbf{r})$ породжувалась оператором \hat{U}_1 із функції $\varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r})$, приводять до такої системи рівнянь для невідомих коефіцієнтів A_1, B_1, C_1, D_1 :

$$C_1 + A_1(\Psi_{l_1}, \varphi_{\mathbf{k}_1}) = 1, \quad B_1 + D_1(\Psi_{l_1}, \varphi_{\mathbf{k}_1}) = -1,$$

$$A_1 + D_1(\Psi_{l_1}, \varphi_{\mathbf{k}_1}) = -1,$$

$$A_1 + A_1^* + A_1^* A_1 + D_1^* D_1 + A_1^* D_1(\Psi_{l_1}, \varphi_{\mathbf{k}_1})$$

$$+ A_1 D_1^*(\varphi_{\mathbf{k}_1}, \Psi_{l_1}) = 0. \quad (7)$$

Систему рівнянь (7) задовольняють розв'язки:

$$A_1 = B_1 = -\{1 \pm \eta_1\}^{-1};$$

$$C_1 = \{1 \pm \eta_1 + \eta_1\} \{1 \pm \eta_1\}^{-1}; \quad (8)$$

$$D_1 = \mp \{1 \pm \eta_1\}^{-1},$$

де $\eta_1 \equiv (\Psi_{l_1}, \varphi_{\mathbf{k}_1})$. За означенням, $\Psi_{l_1}(\mathbf{r}) \neq \varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r})$, тому $\eta_1 \neq 1$. У формулах (8) слід брати одночасно верхні або нижні знаки. Згідно з рівняннями (7) при $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}_1$

$$\begin{aligned} \Psi_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{r}) = & \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - (\Psi_{l_1}, \varphi_{\mathbf{k}}) \{1 \pm (\Psi_{l_1}, \varphi_{\mathbf{k}_1})\}^{-1} \\ & \times \{ \Psi_{l_1}(\mathbf{r}) \pm \varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}) \}. \end{aligned} \quad (9)$$

Базис $\left\{ \Psi_{\sigma_1}^{(1)} \right\}$ є системою власних функцій оператора $\hat{\Lambda}_1 = \hat{U}_1 \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) \hat{U}_1^+$,

$$\hat{\Lambda}_1 \Psi_{\sigma_1}^{(1)}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\sigma_1} \Psi_{\sigma_1}^{(1)}(\mathbf{r}),$$

$$\varepsilon_{l_1} = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m}; \quad \varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \mathbf{k}_1 \notin \{ \mathbf{k} \}. \quad (10)$$

На другому етапі побудуємо базис з двома локалізованими (ортогональними між собою) функціями $\left\{ \Psi_{\sigma_2}^{(2)} \right\}$:

$$\hat{U}_2 \Psi_{\sigma_1}^{(1)}(\mathbf{r}) = \Psi_{\sigma_2}^{(2)}(\mathbf{r}),$$

$$\{ \sigma_2 \} = \{ l_1, l_2; \dots, \mathbf{k}, \dots \}, \quad \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \notin \{ \mathbf{k} \}; \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \hat{U}_2 = & \hat{I} + A_2 |\Psi_{l_2}\rangle \langle \Psi_{l_2}| + B_2 |\Psi_{\mathbf{k}_2}^{(1)}\rangle \langle \Psi_{\mathbf{k}_2}^{(1)}| \\ & + C_2 |\Psi_{l_2}\rangle \langle \Psi_{\mathbf{k}_2}^{(1)}| + D_2 |\Psi_{\mathbf{k}_2}^{(1)}\rangle \langle \Psi_{l_2}|. \end{aligned}$$

Рівняння для коефіцієнтів A_2, B_2, C_2, D_2 одержуємо з (7) шляхом заміни $(\Psi_{l_1}, \varphi_{\mathbf{k}_1})$ на $(\Psi_{l_2}, \Psi_{\mathbf{k}_2}^{(1)})$. Аналогами (9) є базисні функції

$$\begin{aligned} \Psi_{\mathbf{k}}^{(2)}(\mathbf{r}) = & \Psi_{\mathbf{k}}^{(1)}(\mathbf{r}) - (\Psi_{l_2}, \Psi_{\mathbf{k}}^{(1)}) \left\{ 1 \pm (\Psi_{l_2}, \Psi_{\mathbf{k}_1}^{(1)}) \right\}^{-1} \\ & \times \left\{ \Psi_{l_2}(\mathbf{r}) \pm \Psi_{\mathbf{k}_2}^{(1)}(\mathbf{r}) \right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

Продовжуючи цю процедуру, одержуємо змішаний базис, який включає N локалізованих функцій:

$$\begin{aligned} \{\Psi_\sigma\} &= \{\Psi_l\} \oplus \{\Psi_{\mathbf{k}}\}, \{l\} = (l_1, l_2, \dots, l_N); \\ \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N &\notin \{\mathbf{k}\}; \\ \hat{U}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \Psi_\sigma(\mathbf{r}); \quad \hat{U} = \hat{U}_N \cdots \hat{U}_2 \hat{U}_1. \end{aligned} \quad (13)$$

Утворений базис є системою власних функцій оператора $\hat{\Lambda} = \hat{U} \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) \hat{U}^+$ із власними значеннями

$$\varepsilon_{l_i} = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}; \quad \varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N \notin \{\mathbf{k}\}. \quad (14)$$

Як видно з описаної схеми, підпростір делокалізованих функцій має базисні функції з хвильовими векторами $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N$, де N — число введених локалізованих функцій $\Psi_l(\mathbf{r})$. Щоб відобразити цей факт, надалі будемо записувати суми за вектором \mathbf{k} зі знаком “штрих”. Процедура видалення підмножини $\{\mathbf{k}_i\}$ не є однозначною, як і критерій вибору ділянки, з якої видаляються задані вектори. Усе це становить основну проблему практичної побудови змішаних базисів. Як ми покажемо далі, існує можливість обійти ці труднощі, так що в кінцевих результатах будуть фігурувати матричні елементи, побудовані на локалізованих функціях й ортогоналізованих плоских хвилях.

Використаємо зображення вторинного квантування для електронної підсистеми на базисі $\{\Psi_\sigma\}$ і координатне зображення для ядерної підсистеми. У цьому зображенні гамільтоніян електрон-ядерної моделі має такий вигляд:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_n(R) + \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \sum_s \epsilon_{\sigma_1, \sigma_2} a_{\sigma_1, s}^+ a_{\sigma_2, s} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_4} \sum_{s_1, s_2} V_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4} a_{\sigma_1, s_1}^+ a_{\sigma_2, s_2}^+ a_{\sigma_3, s_2} a_{\sigma_4, s_1}. \end{aligned} \quad (15)$$

Тут перша складова — гамільтоніян ядерної підсистеми з кулонівською взаємодією, друга — сума операторів кінетичної енергії електронів і їх взаємодії з ядрами, третя — енергія міжелектронної взаємодії. Фермі-оператори $a_{\sigma, s}$ відповідають станам $\Psi_\sigma(\mathbf{r})$ і проєкції спіну s , а матричні елементи визначені такими співвідношеннями:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\sigma_1, \sigma_2} &= T_{\sigma_1, \sigma_2} + \sum_{j=1}^{N_j} v_{\sigma_1, \sigma_2}^j, \\ T_{\sigma_1, \sigma_2} &= \left(\Psi_{\sigma_1} \left| -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right| \Psi_{\sigma_2} \right), \end{aligned} \quad (16)$$

$$v_{\sigma_1, \sigma_2}^j = -\frac{Q}{V} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_{\mathbf{q}} R_{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j),$$

$$V_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_{\mathbf{q}} R_{\sigma_1, \sigma_4}(\mathbf{q}) R_{\sigma_2, \sigma_3}(-\mathbf{q}),$$

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

При цьому $V_{\mathbf{q}} = 4\pi e^2 q^{-2}$ — зображення Фур'є потенціалу Кулона, а компонента $\mathbf{q} = 0$ відсутня з причини електронейтральності системи. Матричні елементи мають багаточастинковий характер стосовно ядер, що зумовлено способом побудови базисних функцій. Гамільтоніян (15) узагальнює добре відомий гамільтоніян полярної моделі металу Боголюбова [4], а також модельні гамільтоніяни типу Габбарда й Андерсона.

Кінцевою метою роботи є розрахунок статистичної суми моделі (15) щодо електронних змінних у великому канонічному ансамблі,

$$Z_\mu = \text{Sp}_e \left\{ \exp[-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N}_e)] \right\}, \quad (17)$$

де μ — змінна хемічного потенціалу,

$$\hat{N}_e = \sum_{\sigma, s} a_{\sigma, s}^+ a_{\sigma, s} \quad (18)$$

— оператор числа електронів. При використанні теорії збурень гамільтоніян у формі (15) породжує багато діаграм різного типу, що зумовлено наявністю членів різної операторної структури. Справді, у (15) є 10 різних за структурою змішаних членів, побудованих на операторах $a_{l, s}$ і $a_{\mathbf{k}, s}$ одночасно. Запишімо гамільтоніян у вигляді

$$\hat{H} = \hat{H}_n(R) + \hat{H}_l + \hat{H}_k + \hat{V}_{l, k} + \hat{H}_{l, k}^{(1)} + \hat{H}_{l, k}^{(2)}, \quad (19)$$

де оператор \hat{H}_l відповідає тій частині електронного гамільтоніяна, яка побудована лише на операторах $a_{l, s}$:

$$\begin{aligned} \hat{H}_l &= \sum_{l_1, l_2} \sum_s \epsilon_{l_1, l_2} a_{l_1, s}^+ a_{l_2, s} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{l_1, \dots, l_4} \sum_{s_1, s_2} V_{l_1, l_2, l_3, l_4} a_{l_1, s_1}^+ a_{l_2, s_2}^+ a_{l_3, s_2} a_{l_4, s_1}. \end{aligned} \quad (20)$$

\hat{H}_l узагальнює гамільтоніян Боголюбова на випадок кількох електронів на вузлі. \hat{H}_k має аналогічний вигляд, але побудований на операторах $a_{\mathbf{k}, s}$. Інші складові (19) зображують взаємний вплив двох підсистем електронів:

$$\hat{V}_{l,k} = \sum_{l_1, l_2} \sum'_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_{s_1, s_2} \{V_{\mathbf{k}_1, l_1, l_2, \mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}_1, s_1}^+ a_{l_1, s_2}^+ a_{l_2, s_2} a_{\mathbf{k}_2, s_1} + V_{\mathbf{k}_1, l_1, \mathbf{k}_2, l_2} a_{\mathbf{k}_1, s_1}^+ a_{l_1, s_2}^+ a_{\mathbf{k}_2, s_2} a_{l_2, s_1}\}; \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_k^{(1)} &= \sum'_{\mathbf{k}} \sum_l \sum_s \{ \epsilon_{l\mathbf{k}} a_{l,s}^+ a_{\mathbf{k},s} + \epsilon_{\mathbf{k},l} a_{\mathbf{k},s}^+ a_{l,s} \} \\ &+ \sum'_{\mathbf{k}} \sum_{l_1, l_2, l_3} \sum_{s_1, s_2} \{ V_{l_1, l_2, l_3, \mathbf{k}} a_{l_1, s_1}^+ a_{l_2, s_2}^+ a_{l_3, s_2} a_{\mathbf{k}, s_1} + V_{\mathbf{k}, l_1, l_2, l_3} a_{\mathbf{k}, s_1}^+ a_{l_1, s_2}^+ a_{l_2, s_2} a_{l_3, s_1} \} \\ &+ \sum_l \sum'_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3} \sum_{s_1, s_2} \{ V_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, l} a_{\mathbf{k}_1, s_1}^+ a_{\mathbf{k}_2, s_2}^+ a_{\mathbf{k}_3, s_2} a_{l, s_1} + V_{l, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3} a_{l, s_1}^+ a_{\mathbf{k}_1, s_2}^+ a_{\mathbf{k}_2, s_2} a_{\mathbf{k}_3, s_1} \}; \end{aligned}$$

$$\hat{H}_{lk}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_{l_1, l_2} \sum_{s_1, s_2} \{ V_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, l_2, l_1} a_{\mathbf{k}_1, s_1}^+ a_{\mathbf{k}_2, s_2}^+ a_{l_2, s_2} a_{l_1, s_1} + V_{l_1, l_2, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1} a_{l_1, s_1}^+ a_{l_2, s_2}^+ a_{\mathbf{k}_2, s_2} a_{\mathbf{k}_1, s_1} \}.$$

Для спрощення наступного розрахунку перенормуємо гамільтоніан, усуваючи з нього складові $\hat{H}_{l,k}^{(i)}$, які відповідають за гібридизаційні ефекти в системі і відіграють роль поправок.

III. УРАХУВАННЯ ГІБРИДИЗАЦІЙНИХ ЕФЕКТІВ

Здійсномо циклічне перетворення статистичної суми (17)

$$Z(\mu) = \text{Sp}_e \{ \exp(-\hat{W}) \exp[-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N}_e)] \exp \hat{W} \}, \quad (22)$$

вибираючи оператор \hat{W} таким, щоб усунути члени $\hat{H}_{l,k}^{(i)}$:

$$\begin{aligned} \hat{W} &= \hat{W}_2 + \hat{W}_4 + \dots, \\ \hat{W}_2 &= \sum'_{\mathbf{k}} \sum_l \sum_s \{ f_{lk} a_{l,s}^+ a_{\mathbf{k},s} + f_{kl} a_{\mathbf{k},s}^+ a_{l,s} \}; \quad (23) \\ \hat{W}_4 &= \sum'_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_{l_1, l_2} \sum_{s_1, s_2} \{ F_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 l_2 l_1} a_{\mathbf{k}_1, s_1}^+ a_{\mathbf{k}_2, s_2}^+ a_{l_2, s_2} a_{l_1, s_1} \\ &+ F_{l_1 l_2 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_1} a_{l_1, s_1}^+ a_{l_2, s_2}^+ a_{\mathbf{k}_2, s_2} a_{\mathbf{k}_1, s_1} \}; \dots \end{aligned}$$

Невідомі коефіцієнтні функції f_{lk} , f_{kl} , $F_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 l_2 l_1}$ та $F_{l_1 l_2 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_1}$ знайдемо з умов, щоб у перенормованому гамільтоніані

$$\begin{aligned} &\exp(-\hat{W}) [\hat{H} - \mu\hat{N}_e] \exp \hat{W} \\ &= \hat{H} - \mu\hat{N}_e + [(\hat{H} - \mu\hat{N}_e), \hat{W}]_- \\ &+ \frac{1}{2} [[(\hat{H} - \mu\hat{N}_e), \hat{W}]_-, \hat{W}]_- + \dots \end{aligned} \quad (24)$$

були відсутні члени типу $\hat{H}_{l,k}^{(i)}$ ($i = 1, 2$).

Оскільки $\hat{H}_{l,k}^{(i)}$ відіграють роль поправок, то при розрахунку комутаторів будемо враховувати $\hat{H}_{l,k}^{(1)}$ у наближенні Гартрі-Фока. Комутатор $[(\hat{H}_l + \hat{H}_k + \hat{V}_{lk} - \mu\hat{N}_e), \hat{W}]_-$ має такий самий порядок величини, як і $\hat{H}_{l,k}^{(i)}$, тому при його обчисленні застосуємо наближення типу Гартрі-Фока для суми операторів $\hat{H}_l + \hat{H}_k + \hat{V}_{lk}$, замінюючи її оператором

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \sum_{l_1, l_2} \sum_s E_{l_1, l_2}^* a_{l_1, s}^+ a_{l_2, s} \\ &+ \sum'_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_s E_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^* a_{\mathbf{k}_1, s}^+ a_{\mathbf{k}_2, s} - \mu \sum_{\sigma, s} a_{\sigma, s}^+ a_{\sigma, s}, \end{aligned} \quad (25)$$

де невідомі параметри E_{σ_1, σ_2}^* знайдемо пізніше. З явного вигляду комутаторів бачимо, що $[\hat{H}_{l,k}^{(2)}, \hat{W}_2]_-$ має лише недіагональні члени другого порядку малости, як і $[\hat{H}_{l,k}^{(1)}, \hat{W}_4]_-$, $[[\hat{H}_0, \hat{W}_2]_-, \hat{W}_4]_-$, $[[\hat{H}_0, \hat{W}_4]_-, \hat{W}_2]_-$. Звідси робимо висновок: у наближенні, яке відповідає другому порядку теорії збурень щодо складових $\hat{H}_{l,k}^{(i)}$, такими операторами можна знехтувати, а на оператор \hat{W} накласти умови:

$$\hat{H}_{l,k}^{(i)} + [\hat{H}_0, \hat{W}_{2i}]_- = 0, \quad i = 1, 2. \quad (26)$$

Тоді з урахуванням прийнятих наближень гамільтоніан (24) набирає вигляду:

$$\hat{H}_n(R) + \hat{H}_l + \hat{H}_k - \mu\hat{N}_e + \hat{V}_{lk} + \frac{1}{2} \sum_{i=1,2} [\hat{H}_{l,k}^{(i)}, \hat{W}_{2i}]_- . \quad (27)$$

Останній доданок у цьому виразі перенормує складові \hat{H}_l та \hat{H}_k , а взаємодію двох підсистем описує \hat{V}_{lk} .

Прирівнюючи коефіцієнти при однакових добутках операторів $a_{\sigma,s}$, з рівностей (26) знаходимо систему лінійних рівнянь для коефіцієнтних функцій:

$$A_{\sigma_1\sigma_2} + E_{\sigma_1\sigma_2}^* = 0 \quad (28)$$

при умові, що $\sigma_1 \in l$, $\sigma_2 \in \mathbf{k}$ або ж $\sigma_1 \in \mathbf{k}$, $\sigma_2 \in l$;

$$D_{\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4} + V_{\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4} = 0 \quad (29)$$

при умові, що $\sigma_1, \sigma_2 \in l$, $\sigma_3, \sigma_4 \in \mathbf{k}$ або ж $\sigma_1\sigma_2 \in \mathbf{k}$, $\sigma_3, \sigma_4 \in l$. Тут використано такі позначення:

$$A_{l,\mathbf{k}} = \sum_{l_1} f_{l_1\mathbf{k}} E_{ll_1}^* - \sum_{\mathbf{k}_1}' f_{l\mathbf{k}_1} E_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}}^*$$

$$D_{l_1l_2\mathbf{k}_2\mathbf{k}_1} = \sum_l \{F_{l_1l\mathbf{k}_2\mathbf{k}_1} E_{l_2l}^* + F_{ll_2\mathbf{k}_2\mathbf{k}_1} E_{l_1l}^*\} - \sum_{\mathbf{k}} \{F_{l_1l_2\mathbf{k}_2\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}\mathbf{k}_1}^* + F_{l_1l_2\mathbf{k}\mathbf{k}_1} E_{\mathbf{k}\mathbf{k}_2}^*\}; \quad (30)$$

$$D_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2l_2l_1} = \sum_{\mathbf{k}} \{F_{\mathbf{k}\mathbf{k}_2l_2l_1} E_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}}^* + F_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}l_2l_1} E_{\mathbf{k}_2\mathbf{k}}^*\} - \sum_l \{F_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2l_2l_1} E_{ll_1}^* + F_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2ll_1} E_{ll_2}^*\}.$$

У першому наближенні розв'язок системи рівнянь (28)–(30) є таким:

$$f_{\sigma_1\sigma_2} \cong E_{\sigma_1,\sigma_2}^* \{E_{\sigma_2,\sigma_2}^* - E_{\sigma_1,\sigma_1}^*\}^{-1}; \quad (31)$$

$$F_{\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4} \cong V_{\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4} \{E_{\sigma_3,\sigma_3}^* + E_{\sigma_4,\sigma_4}^* - E_{\sigma_1,\sigma_1}^* - E_{\sigma_2,\sigma_2}^*\}^{-1}.$$

Перенормований гамільтоніян (27) зводиться до такої форми:

$$\hat{H}_n(R) + \hat{\tilde{H}}_l + \hat{\tilde{H}}_k + \hat{V}_{lk}. \quad (32)$$

Оператори $\hat{\tilde{H}}_l$ і $\hat{\tilde{H}}_k$ мають таку ж структуру, що й \hat{H}_l та \hat{H}_k (див. (20)), відрізняючись від них лише матричними елементами. Наприклад, $\hat{\tilde{H}}_l$ одержуємо з \hat{H}_l шляхом заміни $\epsilon_{l_1l_2}$ на $\tilde{\epsilon}_{l_1l_2}$, $V_{l_1l_2l_3l_4}$ — на $\tilde{V}_{l_1l_2l_3l_4}$:

$$\tilde{\epsilon}_{l_1l_2} = \epsilon_{l_1l_2} - \mu \delta_{l_1l_2} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}}' E_{\mathbf{k}l_2}^* E_{l_1\mathbf{k}}^* \sum_{i=1,2} [E_{l_i l_i}^* - E_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^*]^{-1};$$

$$\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} = \epsilon_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} - \mu \delta_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} + \frac{1}{2} \sum_l E_{\mathbf{k}_1 l}^* E_{l\mathbf{k}_2}^* \sum_{i=1,2} [E_{\mathbf{k}_i \mathbf{k}_i}^* - E_{ll}^*]^{-1};$$

$$\tilde{V}_{l_1l_2l_3l_4} = V_{l_1l_2l_3l_4} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}' [n_{\mathbf{k}_1, s_1} + n_{\mathbf{k}_2, s_2} - 1] \quad (33)$$

$$\times V_{l_1l_2\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2} V_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2l_3l_4} \{[E_{l_3l_3}^* + E_{l_4l_4}^* - E_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_1}^* - E_{\mathbf{k}_2\mathbf{k}_2}^*]^{-1}$$

$$+ [E_{l_1l_1}^* + E_{l_2l_2}^* - E_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_1}^* - E_{\mathbf{k}_2\mathbf{k}_2}^*]^{-1}\}.$$

Вираз для $\tilde{V}_{\mathbf{k}_1\mathbf{k}_2\mathbf{k}_3\mathbf{k}_4}$ симетричний відносно заміни l_1, l_2 чи l_1, l_2, l_3, l_4 на $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ та $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4$ відповідно, а також щодо заміни сум за векторами \mathbf{k} чи $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ на суми за індексами l або l_1, l_2 . Невідомі коефіцієнти $E_{\sigma_1\sigma_2}^*$ знайдемо самоузгодженим способом, покладаючи $\tilde{\epsilon}_{\sigma_1\sigma_2} = E_{\sigma_1\sigma_2}^*$. При відсутності резонансів між станами локалізованих і колективізованих електронів у формулах (33) в ролі $E_{\sigma_1\sigma_2}^*$ можна використати відповідні матричні елементи гамільтоніяна в наближенні Гартрі–Фока

$$E_{\sigma_1,\sigma_2}^* \equiv H_{\sigma_1,\sigma_2}^{HF} = \epsilon_{\sigma_1\sigma_2} + \sum_{\sigma,s} n_{\sigma,s} \left\{ V_{\sigma_1\sigma\sigma\sigma_2} - \frac{1}{2} V_{\sigma_1\sigma\sigma_2\sigma} \right\},$$

де $n_{\sigma,s}$ — середнє значення числа електронів у стані (σ, s) . За наявності резонансів таку заміну можна провести для недіагональних елементів $E_{\sigma_1\sigma_2}^* (\sigma_1 \neq \sigma_2)$ в чисельниках відповідних виразів, визначаючи діагональні елементи $E_{\sigma\sigma}^*$ самоузгодженим чином.

Гамільтоніян у формі (32) підготований до редуції статистичного оператора за змінними підсистемами локалізованих електронів. Оскільки в ньому лише один оператор \hat{V}_{lk} описує взаємодію двох підсистем електронів, то теорія збурень за степенями \hat{V}_{lk} не є громіздкою.

IV. РЕДУКЦІЯ СТАТИСТИЧНОГО ОПЕРАТОРА

Один з простих варіантів редукції статистичного оператора системи стосовно станів, що описуються функціями підпростору $\{\Psi_l\}$, може бути реалізований так. Уведемо простий допоміжний гамільтоніан

$$\hat{h} = \sum_{l;s} (E_l - \mu) a_{l,s}^+ a_{l,s}, \quad (34)$$

який відіграє роль апроксимаційного щодо складової \hat{H}_l , а оператори $(\hat{H}_l - \hat{h})$ та \hat{V}_{lk} будемо розглядати як збурення і враховувати методом моментів. Параметри E_l визначимо пізніше самоузгодженим чином. Ефективний статистичний оператор електрон-йонної моделі — слід статистичного оператора електрон-ядерної моделі за станами локалізованих електронів

$$\hat{P}_{\text{eff}} = \text{Sp}_l \{ \exp [-\beta(\hat{H}_n(R) + \hat{H}_l + \hat{H}_k + \hat{V}_{lk})] \} \quad (35)$$

зобразимо у вигляді

$$\hat{P}_{\text{eff}} = \exp [-\beta \Omega_h(\mu)] \langle \hat{S} \rangle_h, \quad (36)$$

$$\hat{S} = T \exp \left\{ - \int_0^\beta d\beta' [\hat{H}_n(R) + \hat{H}_l(\beta') + \hat{H}_k + \hat{V}_{lk}(\beta') - \hat{h}(\beta')] \right\},$$

де

$$\Omega_h(\mu) = -\frac{1}{\beta} \sum_{l;s} \ln \{ 1 + \exp [-\beta(E_l - \mu)] \} - \quad (37)$$

термодинамічний потенціал моделі (34), а оператори $\hat{H}_l(\beta')$, $\hat{h}(\beta')$, $\hat{V}_{lk}(\beta')$ мають зображення взаємодії на основі (34): $\hat{A}(\beta') = \exp(\beta' \hat{h}) \hat{A} \exp(-\beta' \hat{h})$. Зображення взаємодії стосується лише операторів $a_{l,s}$, $a_{l,s}^+$, а оператори $a_{k,s}$, $a_{k,s}^+$ такого зображення не мають. Зауважимо, що особливістю теорії збурень, використаної для розрахунку $\langle \hat{S} \rangle_h$, є некомутативність операторів, якими визначається S -матриця. У межах адіабатичного наближення знехтуємо некомутативністю між $\hat{H}_n(R)$ та \hat{H}_l , $\hat{V}_{l,k}$, \hat{H}_k . Некомутативність між \hat{H}_k та $\hat{V}_{l,k}$ проявляється у третьому та вищих порядках теорії збурень і дає малі внески, тому нею знехтуємо також.

Використовуючи теорію збурень, в кінцевому підсумку одержуємо \hat{P}_{eff} у такій формі:

$$\hat{P}_{\text{eff}} = \exp \left\{ -\beta [\hat{H}_n(R) + \Omega_l(\mu) + \hat{H}_{ei} - \mu \sum_{k,s} a_{k,s}^+ a_{k,s}] \right\}. \quad (38)$$

Тут $\Omega_l(\mu)$ — термодинамічний потенціал моделі з гамільтоніаном \hat{H}_l . Оператор \hat{H}_{ei} є гамільтоніаном підсистеми колективізованих електронів у полі йонів і визначається рівністю:

$$\hat{H}_{ei} = \hat{H}_k - \frac{1}{\beta} \ln \langle \hat{S}_{lk} \rangle_l, \quad \langle \hat{S}_{lk} \rangle_l = \langle T \hat{S}_l \rangle_h^{-1} \langle T \hat{S}_l \hat{S}_{lk} \rangle_h, \quad (39)$$

$$\hat{S}_l = \exp \left\{ - \int_0^\beta d\beta' [\hat{H}_l(\beta') - \hat{h}(\beta')] \right\}, \quad \hat{S}_{lk} = \exp \left\{ - \int_0^\beta d\beta' \hat{V}_{lk}(\beta') \right\}.$$

При врахуванні всіх діаграм теорії збурень для S_l -матриці $\Omega_l(\mu)$ є інваріантним щодо вибору E_l , тобто

$$\frac{\delta \Omega_l(\mu)}{\delta E_l} = 0. \quad (40)$$

Практичний розрахунок завжди наближений, тому умова (40) є умовою екстремуму й визначає один із наближених способів вибору параметрів гамільтоніана \hat{h} . Наприклад, у першому порядку теорії збурень,

коли

$$\Omega_l^{(1)}(\mu) = \Omega_h(\mu) + \langle \hat{H}_l \rangle_h - \langle \hat{h} \rangle_h, \quad (41)$$

умова (40) зводиться до системи рівнянь

$$\sum_s \frac{\partial n_{l,s}}{\partial E_l} \{ \varepsilon_{il}^* - E_l \} = 0, \quad (42)$$

$$\varepsilon_{ll}^* \equiv \tilde{\varepsilon}_{ll} + \sum_{l_1, s_1} n_{l_1, s_1} \left\{ \tilde{V}_{l_1 l l_1} - \frac{1}{2} \tilde{V}_{l_1 l l_1} \right\},$$

де $n_{l,s} = \{1 + \exp[\beta(E_l - \mu)]\}^{-1}$ — середні значення чисел заповнення станів локалізованих електронів. У цьому наближенні $E_l = \varepsilon_{ll}^*$. У другому порядку теорії збурень маємо таку систему рівнянь:

$$E_l = \varepsilon_{ll}^* - \sum_{l_1 \neq l} \varepsilon_{ll_1}^* \varepsilon_{l_1 l}^* [E_{l_1} - E_l]^{-1}, \quad (43)$$

$$\varepsilon_{l_1 l_2}^* = \tilde{\varepsilon}_{l_1, l_2} + \sum_{l, s} n_{l, s} \left\{ \tilde{V}_{l_1 l l_2} - \frac{1}{2} \tilde{V}_{l_1 l l_2} \right\}.$$

Відзначимо, що такий самий результат одержуємо з умови збіжності E_l із самоузгодженим одноелектронним спектром:

$$E_l = \frac{1}{2} \cdot \frac{\delta \Omega_l(\mu)}{\delta n_{l,s}}. \quad (44)$$

Перейдімо до визначення складових оператора \hat{H}_{ei} , які виникають у результаті обчислення середнього значення S_{lk} -матриці. Оскільки оператор \hat{h} відіграє роль апроксимаційного для \hat{H}_l , то середнє $\langle \hat{S}_{lk} \rangle_l$ близьке до $\langle \hat{S}_{lk} \rangle_h$. У цьому наближенні з точністю до другого порядку теорії збурень одержуємо:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ei} = & \hat{H}_k + \sum'_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} \sum_s a_{\mathbf{k}_1, s}^+ a_{\mathbf{k}_2, s} \left\{ \sum_{l; s_1} n_{l, s_1} \left(V_{\mathbf{k}_1 l l \mathbf{k}_2} - \frac{1}{2} V_{\mathbf{k}_1 l \mathbf{k}_2 l} \right) \right\} \\ & + \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum'_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \sum_{l_1, l_2} \gamma_2(l_1, l_2) \left\{ \frac{1}{2} V_{\mathbf{k}_1 l_1 \mathbf{k}_2 l_2} V_{\mathbf{k}_3 l_2 \mathbf{k}_4 l_1} \sum_{s_1, s_2} a_{\mathbf{k}_1, s_1}^+ a_{\mathbf{k}_2, s_2} a_{\mathbf{k}_3, s_2}^+ a_{\mathbf{k}_4, s_1} \right. \\ & \left. + V_{\mathbf{k}_1 l_1 l_2 \mathbf{k}_2} [V_{\mathbf{k}_3 l_2 l_1 \mathbf{k}_4} - V_{\mathbf{k}_3 l_2 \mathbf{k}_4 l_1}] \sum_{s_1} a_{\mathbf{k}_1, s_1}^+ a_{\mathbf{k}_2, s_1} \sum_{s_2} a_{\mathbf{k}_3, s_2}^+ a_{\mathbf{k}_4, s_2} \right\} + \dots \end{aligned} \quad (45)$$

При цьому

$$\gamma_2(l_1, l_2) = \sum_s (E_{l_1} - E_{l_2})^{-1} (n_{l_1, s} - n_{l_2, s}) \quad (46)$$

є (l_1, l_2) -компонентою двочастинкової кореляційної функції базисної моделі (34). У вищих порядках теорії збурень виникають n -частинкові кореляційні функції $\gamma_n(l_1, \dots, l_n)$ при $n \geq 3$. Якщо базис $\{\Psi_\sigma\}$ будується лише на хвильових функціях заповнених станів йонного остова, то функції $\gamma_n(l_1, \dots, l_n)$ є експоненційно малими: наприклад, $\gamma_2(l_1, l_2) \simeq \sum_s \frac{dn_{l_1, s}}{dE_{l_1}} \delta_{l_1, l_2}$. У цьому варіанті оператор \hat{H}_{ei} спрощується і зводиться до перенормування матричного елемента $\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}$ при незмінному $\tilde{V}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4}$:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ei} = & \sum'_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_s v_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}_1, s}^+ a_{\mathbf{k}_2, s} + \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \sum_{s_1, s_2} \tilde{V}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} a_{\mathbf{k}_1, s_1}^+ a_{\mathbf{k}_2, s_2} a_{\mathbf{k}_3, s_2} a_{\mathbf{k}_4, s_1}, \quad (47) \\ v_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \equiv & \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} + \sum_{l, s} n_{l, s} \left\{ V_{\mathbf{k}_1 l l \mathbf{k}_2} - \frac{1}{2} V_{\mathbf{k}_1 l \mathbf{k}_2 l} \right\}. \end{aligned}$$

Оператор \hat{H}_{ei} має лише одно- та двоелектронні складові. Якщо ж використати у базисі $\{\Psi_\sigma\}$ також хвильові функції незаповнених та збуджених станів, то $\gamma_n(l_1, \dots, l_n)$ є скінченними і в ділянці низьких температур, а в операторі \hat{H}_{ei} виникають багатоелектронні складові, однак вони є малими, бо побудовані на множниках типу $E_l^{-1} V_{l \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 l_1}$, малізана яких при

$l \neq l_1$ зумовлена ортогональністю базисних функцій.

Оператор \hat{H}_{ei} визначає ефективний гамільтоніян підсистеми колективізованих електронів на підпросторі базисних функцій $\{\Psi_{\mathbf{k}}\}$. У традиційному напівфеноменологічному підході для запису гамільтоніяна електрон-йонної моделі використовуємо базис плоских хвиль. З другого боку, базис плоских хвиль знач-

но спрощує подальший розрахунок, а саме, врахування багаточастинкових електронних кореляційних ефектів. Підпростір $\{\Psi_{\mathbf{k}}\}$ ускладнює цю роботу через наявність умов $\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N \notin \{\mathbf{k}\}$, що зазначено в

розділі II. Зауважимо, що це завдання можна виконати й у підпросторі $\{\Psi_{\mathbf{k}}\}$, якщо використати функції $\{\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\}$ у "лінійному" за інтегралами перекривання наближенні

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \sum_{i=1}^N \{\Psi_{l_i}(\mathbf{r}) - \varphi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r})\} \{1 - (\Psi_{l_i}, \varphi_{\mathbf{k}_i})\}^{-1} \left\{ (\Psi_{l_i}, \varphi_{\mathbf{k}}) + \sum_{j(\neq i)} (\Psi_{l_j}, \varphi_{\mathbf{k}}) (\Psi_{l_i}, \varphi_{\mathbf{k}_j}) + \dots \right\}, \quad (48)$$

а умови на хвильові вектори \mathbf{k}_i врахувати якимсь наближеним способом. Однак ці труднощі можна уникнути взагалі переходом до базису плоских хвиль.

V. ПЕРЕХІД ДО БАЗИСУ ПЛОСКИХ ХВИЛЬ

Запишімо польовий оператор електронної підсистеми у двох базисах — $\{\Psi_{\sigma}\}$ та $\{\varphi_{\mathbf{q}}\}$. При цьому досить розглядати лише польовий оператор для електронів із заданою проєкцією спіну:

$$\begin{aligned} \hat{\Psi}_s(\mathbf{r}) &= \sum_{\sigma} a_{\sigma,s} \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_l a_{l,s} \Psi_l(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{k}}' a_{\mathbf{k},s} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

$$\hat{\Psi}_s(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{q},s} \varphi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}). \quad (49)$$

Оператори $C_{\mathbf{q},s}$ відповідають станам електронів, що описуються плоскими хвилями. Прирівнюючи праві частини цих рівностей, знаходимо співвідношення між операторами вторинного квантування в різних базисах:

$$\begin{aligned} C_{\mathbf{q},s} &= \sum_{\sigma} (\varphi_{\mathbf{q}}, \Psi_{\sigma}) a_{\sigma,s}; \\ a_{l,s} &= \sum_{\mathbf{q}} (\Psi_l, \varphi_{\mathbf{q}}) C_{\mathbf{q},s}, \quad a_{\mathbf{k},s} = \sum_{\mathbf{q}} (\Psi_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{q}}) C_{\mathbf{q},s}. \end{aligned} \quad (50)$$

Використовуючи умову повноти базису $\{\Psi_{\sigma}\}$, запишану в імпульсному зображенні,

$$\sum_l (\Psi_l, \varphi_{\mathbf{q}_1}) (\varphi_{\mathbf{q}_2}, \Psi_l) + \sum_{\mathbf{k}}' (\Psi_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{q}_1}) (\varphi_{\mathbf{q}_2}, \Psi_{\mathbf{k}}) = \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2}, \quad (51)$$

переконуємось, що оператори $C_{\mathbf{q},s}$ задовольняють комутаційні співвідношення для фермі-операторів:

$$[C_{\mathbf{q}_1, s_1}, C_{\mathbf{q}_2, s_2}^+]_+ = \sum_{\sigma_1, \sigma_2} [a_{\sigma_1, s_1}, a_{\sigma_2, s_2}^+]_+ (\varphi_{\mathbf{q}_1}, \Psi_{\sigma_1}) (\Psi_{\sigma_2}, \varphi_{\mathbf{q}_2}) = \delta_{s_1, s_2} \sum_{\sigma} (\varphi_{\mathbf{q}_1}, \Psi_{\sigma}) (\Psi_{\sigma}, \varphi_{\mathbf{q}_2}) = \delta_{s_1, s_2} \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2}. \quad (52)$$

Використовуючи останнє зі співвідношень (50), перейдімо в складових \hat{H}_{ei} , а також в $\hat{N}_k = \sum_{\mathbf{k}, s} a_{\mathbf{k}, s}^+ a_{\mathbf{k}, s}$ від $a_{\mathbf{k}, s}$ до $C_{\mathbf{q}, s}$. Умова повноти (51) дає змогу виконати підсумовування за векторами \mathbf{k} (при умові $\mathbf{k} \notin \{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N\}$) і перерахувати матричні елементи, не використовуючи явного вигляду функцій $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Унаслідок цього переходу оператор числа колективізованих електронів набуває недиагональної форми:

$$\hat{N}_k = \sum_{\mathbf{k}, s} C_{\mathbf{k}, s}^+ C_{\mathbf{k}, s} - \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, s} C_{\mathbf{k}_1, s}^+ C_{\mathbf{k}_2, s} \sum_l (\Psi_l, \varphi_{\mathbf{k}_2}) (\varphi_{\mathbf{k}_1}, \Psi_l). \quad (53)$$

Для ілюстрації розглянемо тут перерахунок матричного елемента оператора кінетичної енергії:

$$T_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2}^0 = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} ' T_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} (\Psi_{\mathbf{k}_2}, \varphi_{\mathbf{q}_2}) (\varphi_{\mathbf{q}_1}, \Psi_{\mathbf{k}_1}). \quad (54)$$

Розкладаючи базисні функції $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ за плоскими хвилями, зобразимо $T_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}$ у вигляді:

$$T_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} = \sum_{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2} (\Psi_{\mathbf{k}_1}, \varphi_{\mathbf{p}_1}) (\varphi_{\mathbf{p}_2}, \Psi_{\mathbf{k}_2}) \times \left(\varphi_{\mathbf{p}_1} \left| -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right| \varphi_{\mathbf{p}_2} \right). \quad (55)$$

Підставляючи цей вираз у попередню формулу і використовуючи рівність (51), одержуємо матричний елемент

$$T_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^0 = \left(\chi_{\mathbf{k}_1} \left| -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right| \chi_{\mathbf{k}_2} \right) \quad (56)$$

$$= \varepsilon_{\mathbf{k}_1} \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} - (\varepsilon_{\mathbf{k}_1} + \varepsilon_{\mathbf{k}_2}) \sum_l (\varphi_{\mathbf{k}_1}, \Psi_l) (\Psi_l, \varphi_{\mathbf{k}_2})$$

$$+ \sum_{l_1, l_2} (\varphi_{\mathbf{k}_1}, \Psi_{l_1}) (\Psi_{l_2}, \varphi_{\mathbf{k}_2}) T_{l_1, l_2},$$

розрахований на ортогоналізованих плоских хвилях

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \sum_l (\Psi_l, \varphi_{\mathbf{k}}) \Psi_l(\mathbf{r}). \quad (57)$$

Аналогічно перехід до базису плоских хвиль у складових \hat{H}_k , пов'язаних із взаємодією, формально зводиться до заміни операторів $a_{\mathbf{k}, s}$ на $C_{\mathbf{k}, s}$, зняття обмежень на допустимі значення хвильових векторів \mathbf{k} і заміні множників $R_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}(\mathbf{q})$ та $R_{l, \mathbf{k}}(\mathbf{q})$ відповідно на

$$R_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^0(\mathbf{q}) = (\chi_{\mathbf{k}_1} | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \chi_{\mathbf{k}_2}), \quad R_{l, \mathbf{k}}^0(\mathbf{q}) = (\Psi_l | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \chi_{\mathbf{k}}). \quad (58)$$

Аналогічно перетворюємо вирази типу

$$\sum_l \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} ' [E_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_1}^* - E_{ll}^*]^{-1} A_{\mathbf{k}_1, l} A_{l, \mathbf{k}_2} a_{\mathbf{k}_1, s}^+ a_{\mathbf{k}_2, s}, \quad (59)$$

які відповідають урахуванню гібридаційних ефектів у перенормованих матричних елементах $\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}$, $\tilde{V}_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4}$ (тут $A_{\mathbf{k}l}$ — матричний елемент деякого одноелектронного оператора). Перетворення, подібні до тих, що зроблені у формулах (54), (57), приводять до такого результату

$$\sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \sum_s C_{\mathbf{q}_1, s}^+ C_{\mathbf{q}_2, s} \sum_l A_{\mathbf{q}_1, l}^0 A_{l, \mathbf{q}_2}^0 [E_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_1}^* - E_{ll}^*]^{-1}, \quad (60)$$

де $A_{l\mathbf{q}}^0 = (\Psi_l | \hat{A} | \chi_{\mathbf{q}})$ — матричний елемент оператора \hat{A} на системі функцій $\{\Psi_l\} \oplus \{\chi_{\mathbf{q}}\}$. У прийнятому наближенні перехід до базису плоских хвиль здійснюємо за загальним правилом як у первісних доданках гамільтоніяна \hat{H}_k , так і в гібридаційних складових.

При переході до базису плоских хвиль відпадає потреба в явній побудові підпростору функцій $\{\Psi_{\mathbf{k}}\}$, що значно спрощує опис електронної підсистеми металу. Після переходу у (47) від $a_{\mathbf{k}, s}$ до $C_{\mathbf{k}, s}$ виділимо в ньому гамільтоніан моделі електронної рідини \hat{H}_{EL} , зображаючи \hat{H}_{ei} у традиційній формі:

$$\hat{H}_{ei} = \hat{H}_{EL} + \hat{V}_{ei}, \quad (61)$$

де $\hat{H}_{EL} = \hat{T} + \hat{V}_{ee}$; $\hat{T} = \sum_{\mathbf{k}, s} \varepsilon_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}, s}^+ C_{\mathbf{k}, s}$, $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$;

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2V} \sum_{q \neq 0} V_q \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_{s_1, s_2} C_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, s_1}^+ C_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}, s_2}^+ C_{\mathbf{k}_2, s_2} C_{\mathbf{k}_1, s_1}.$$

\hat{V}_{ei} є оператором ефективних електрон-іонних взаємодій. Однак, на відміну від напівфеноменологічного підходу, одержана вище електрон-іонна модель визначається не тільки гамільтоніаном \hat{H}_{ei} , але й оператором числа колективізованих електронів \hat{N}_k у формі (53). За своєю загальною структурою, оператор (61) подібний до гамільтоніанів напівфеноменологічного підходу, хоч і відрізняється від них багаточастинковими взаємодіями і не має підгінних параметрів. Звести же оператор (53) до діагональної форми неможливо. Недіагональна складова оператора (53) відображає вплив підсистеми локалізованих електронів, який не береться до уваги у феноменологічному підході.

Зауважимо, що перехід від операторів $a_{\mathbf{k}, s}$ до $C_{\mathbf{k}, s}$ можна було б здійснити ще в гамільтоніані (15) чи (19), записуючи його в термінах $a_{l, s}$, $C_{q, s}$. Формально ці оператори не є незалежними,

$$[C_{q, s}, a_{l, s}^+]_+ = \sum_{\sigma} (\varphi_q, \Psi_{\sigma}) [a_{\sigma, s}, a_{l, s}^+]_+ = (\varphi_q, \Psi_l). \quad (62)$$

Ураховуючи, що оператори $C_{\mathbf{q}, s}$ виступають лише в комбінаціях $\sum_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{q}, s} (\Psi_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{q}})$, можемо не брати до уваги некомутативність $a_{l, s}$ та $C_{\mathbf{q}, s}$ і вважати їх незалежними, оскільки

$$\left[\sum_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{q}, s} (\Psi_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{q}}) a_{l, s}^+ \right]_+ = \sum_{\mathbf{q}} (\Psi_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{q}}) (\varphi_{\mathbf{q}} \Psi_l) = 0 \quad (63)$$

з причини ортогональності функцій базису $\{\Psi_\sigma\}$. Та обставина, що матричні елементи гамільтоніана в такому варіанті формально будуються на функціях ОРВ-системи $\{\Psi_l\} \oplus \{\chi_\rho\}$, зумовлена повнотою базису $\{\Psi_\sigma\}$.

З іншого боку, зображення гамільтоніана в термінах $a_{l,s}$, $C_{\mathbf{q},s}$ можна розглядати як зображення в базисі плоских хвиль, а оператори $a_{l,s}$ вважати лише зручним позначенням, згідно з першою з формул (50). Якщо ж задати правила обчислення середніх, побудованих на операторах $a_{l,s}$, то їм можна надати самостійного значення і формально вважати їх незалежними від $C_{\mathbf{q},s}$. У такому варіанті розрахунку врахування гібридизаційних членів виконується за формулами (23)–(33), у яких оператори $a_{\mathbf{k},s}$ слід замінити на $C_{\mathbf{k},s}$, відкинути обмеження на хвильові векто-

ри \mathbf{k} , а матричні елементи вихідного гамільтоніана (19)–(21) замінити матричними елементами, побудованими на системі функцій $\{\Psi_l\} \oplus \{\chi_{\mathbf{k}}\}$. Результати цього врахування будуть зображатись у формі наближення (60). Таким чином, вирази для потенціалів n -частинкових електрон–йонних взаємодій виражатимуть через матричні елементи, розраховані на системі функцій ОРВ.

VI. ЕФЕКТИВНІ ЕЛЕКТРОН–ЙОННІ ВЗАЄМОДІЇ

Як бачимо з формул (45), (47), (50), гамільтоніан ефективних електрон–йонних взаємодій має багаточастинкову структуру:

$$\begin{aligned}\hat{V}_{ei} &= \hat{V}_{ei}^{(1)} + \hat{V}_{ei}^{(2)} + \dots, \\ \hat{V}_{ei}^{(1)} &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_s C_{\mathbf{k}_1, s}^+ C_{\mathbf{k}_2, s} A_2(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 | R), \\ \hat{V}_{ei}^{(2)} &= \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4} \sum_{s_1, s_2} C_{\mathbf{k}_1, s_1}^+ C_{\mathbf{k}_2, s_2}^+ C_{\mathbf{k}_3, s_2} C_{\mathbf{k}_4, s_1} A_4(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4 | R),\end{aligned}\tag{64}$$

де матричні елементи $A_2(\dots)$, $A_4(\dots)$ залежать від сукупності координат йонної підсистеми:

$$\begin{aligned}A_2(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 | R) &= V t_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^0 - Q \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_q \sum_j e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j} R_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^0(\mathbf{q}) \\ &+ \sum_{l, s} n_{l, s} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_q \left\{ R_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^0(\mathbf{q}) R_{l, l}^0(-\mathbf{q}) - \frac{1}{2} R_{\mathbf{k}_1, l}^0(\mathbf{q}) R_{l, \mathbf{k}_2}^0(-\mathbf{q}) \right\} \\ &+ \frac{V}{2} \sum_l H_{\mathbf{k}_1, l}^0 H_{l, \mathbf{k}_2}^0 \{ [E_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_1}^* - E_{ll}^*]^{-1} + [E_{\mathbf{k}_2 \mathbf{k}_2}^* - E_{ll}^*]^{-1} \}; \\ A_4(\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4 | R) &= \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_q \{ R_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_4}^0(\mathbf{q}) R_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}^0(-\mathbf{q}) - \delta_{\mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, 0} \delta_{\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{q}, 0} \} \\ &- \frac{1}{2} \sum_{l_1, l_2} [n_{l_1 s_1} + n_{l_2 s_2} - 1] \{ [E_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_1}^* + E_{\mathbf{k}_2 \mathbf{k}_2}^* - E_{l_1 l_1}^* - E_{l_2 l_2}^*]^{-1} \\ &+ [E_{\mathbf{k}_3 \mathbf{k}_3}^* + E_{\mathbf{k}_4 \mathbf{k}_4}^* - E_{l_1 l_1}^* - E_{l_2 l_2}^*]^{-1} \} \\ &\times \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}_1} V_{q_1} R_{l_1, \mathbf{k}_4}^0(\mathbf{q}_1) R_{l_2, \mathbf{k}_3}^0(-\mathbf{q}_1) \sum_{\mathbf{q}_2} V_{q_2} R_{\mathbf{k}_1, l_1}^0(\mathbf{q}_2) R_{\mathbf{k}_2, l_2}^0(-\mathbf{q}_2).\end{aligned}\tag{65}$$

Як впливає зі способу побудови підпростору локалізованих функцій (3) та матричних елементів (16), функції $A_2(\dots)$, $A_4(\dots)$ мають багаточастинковий характер щодо координат йонів. Щоб виділити цю залежність, розрахуймо матричні елементи $R_{\sigma_1, \sigma_2}^0(\mathbf{q})$ та T_{σ_1, σ_2}^0 в лінійному наближенні за інтегралами перекривання $S_{\mu\lambda}^{ij}$ при $i \neq j$, коли

$$\Psi_{\lambda j}(\mathbf{r}) = \varphi_{\lambda j}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{i (\neq j)} (\varphi_{\mu i}, \varphi_{\lambda j}) \varphi_{\mu i}(\mathbf{r}),\tag{66}$$

$$(\varphi_{\mu i}, \varphi_{\lambda j}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} S_{\mu\lambda}(\mathbf{q}) \exp \{i(\mathbf{q}, \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)\}, \quad S_{\mu\lambda}(\mathbf{q}) = \varphi_{\mu}^*(\mathbf{q}) \varphi_{\lambda}(\mathbf{q}),$$

де $\varphi_{\lambda}(\mathbf{q})$ — зображення Фур'є атомної функції $\varphi_{\lambda}(\mathbf{r})$, центрованої в початку координат,

$$\varphi_{\lambda}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \varphi_{\lambda}(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}). \quad (67)$$

У цьому наближенні

$$\begin{aligned} R_{l,\mathbf{k}}^0(\mathbf{q}) &= (\Psi_{\lambda j}, \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) - \sum_{\mu,i} R_{\lambda j,\mu i}^0(\mathbf{q}) (\Psi_{\mu i}, \varphi_{\mathbf{k}}), \\ R_{\mathbf{k},l}^0(\mathbf{q}) &= (\varphi_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}, \Psi_{\lambda j}) - \sum_{\mu i} R_{\mu i,\lambda j}^0(\mathbf{q}) (\varphi_{\mathbf{k}}, \Psi_{\mu i}), \\ R_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}^0(\mathbf{q}) &= \delta_{\mathbf{k}_2+\mathbf{q}-\mathbf{k}_1,0} - \sum_{\lambda,j} (\varphi_{\mathbf{k}_1}, \Psi_{\lambda j}) (\Psi_{\lambda j}, \varphi_{\mathbf{k}_2+\mathbf{q}}) \\ &- \sum_{\lambda,j} (\Psi_{\lambda j}, \varphi_{\mathbf{k}_2}) (\varphi_{\mathbf{k}_1-\mathbf{q}}, \Psi_{\lambda j}) + \sum_{\lambda_1\lambda_2} \sum_{j_1j_2} R_{\lambda_1j_1,\lambda_2j_2}^0(\mathbf{q}) (\varphi_{\mathbf{k}_1}, \Psi_{\lambda_1j_1}) (\Psi_{\lambda_2j_2}, \varphi_{\mathbf{k}_2}); \\ R_{\lambda_1j,\lambda_2j}^0(\mathbf{q}) &= \frac{1}{V} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j} \left\{ \sum_{\mathbf{q}_1} \varphi_{\lambda_1}^*(\mathbf{q}_1) \varphi_{\lambda_2}(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}) \right. \\ &- \frac{1}{2V} \sum_{\mu} \sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2} \varphi_{\mu}^*(\mathbf{q}_1) \varphi_{\lambda_2}(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}) S_{\mu\lambda_1}^*(\mathbf{q}_2) \sum_{i(\neq j)} e^{i(\mathbf{q}_2-\mathbf{q}_1, \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \\ &\left. - \frac{1}{2V} \sum_{\mu} \sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2} \varphi_{\lambda_1}^*(\mathbf{q} + \mathbf{q}_1) \varphi_{\mu}(\mathbf{q}_1) S_{\mu\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \sum_{i(\neq j)} e^{i(\mathbf{q}_2-\mathbf{q}_1, \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \right\}; \end{aligned} \quad (68)$$

а при $j_1 \neq j_2$

$$\begin{aligned} R_{\lambda_1j_1,\lambda_2j_2}^0(\mathbf{q})(j_1 \neq j_2) &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}_1} \varphi_{\lambda_1}^*(\mathbf{q}_1) e^{i\mathbf{q}_1\mathbf{R}_{j_1}} \varphi_{\lambda_2}(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}) e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}_1, \mathbf{R}_{j_2})} \\ &- \frac{1}{2V^2} \sum_{\mu} \sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2} \varphi_{\mu}^*(\mathbf{q}_1) \varphi_{\lambda_2}(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}) S_{\mu\lambda_1}^*(\mathbf{q}_2) e^{i\mathbf{q}_2\mathbf{R}_{j_1}} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}_2, \mathbf{R}_{j_2})} \\ &- \frac{1}{2V^2} \sum_{\mu} \sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2} \varphi_{\lambda_1}^*(\mathbf{q} + \mathbf{q}_1) \varphi_{\mu}(\mathbf{q}_1) S_{\mu\lambda_2}(\mathbf{q}_2) e^{i\mathbf{q}_2\mathbf{R}_{j_1}} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}_2, \mathbf{R}_{j_2})}; \end{aligned} \quad (69)$$

$$t_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}^0 \equiv T_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}_1} \delta_{\mathbf{k}_1,\mathbf{k}_2} = -(\varepsilon_{\mathbf{k}_1} + \varepsilon_{\mathbf{k}_2}) \sum_{\lambda,j} (\Psi_{\lambda j}, \varphi_{\mathbf{k}_2}) (\varphi_{\mathbf{k}_1}, \Psi_{\lambda j}) + \sum_{\lambda_1,\lambda_2} \sum_{j_1,j_2} T_{\lambda_1j_1,\lambda_2j_2}^0 (\Psi_{\lambda_2j_2}, \varphi_{\mathbf{k}_2}) (\varphi_{\mathbf{k}_1}, \Psi_{\lambda_1j_1});$$

$$(\Psi_{\lambda j}, \varphi_{\mathbf{k}}) = V^{-1/2} \left\{ \varphi_{\lambda}^*(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} - \frac{1}{2V} \sum_{\mu} \varphi_{\mu}^*(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{q}_1} S_{\mu\lambda}^*(\mathbf{q}_1) \sum_{i(\neq j)} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{q}_1(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \right\}.$$

Використовуючи явний вигляд матричних елементів і переходячи від змінних $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ до $\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}$, запишемо для ілюстрації провідний член одноелектронної складової оператора \hat{V}_{ei} , не враховуючи при цьому гібридизаційних внесків та внесків, пропорційних інтегралам перекривання:

$$\hat{V}_{ei}^{(1)} \Rightarrow \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} S_{-\mathbf{q}} a_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}) C_{\mathbf{k}+\mathbf{q},s}^+ C_{\mathbf{k},s}, \quad (70)$$

де $S_{\mathbf{q}} = \sum_j \exp(i\mathbf{R}_j \mathbf{q})$ — структурний фактор йонної підсистеми,

$$\begin{aligned} a_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}) &= -Z(q) V_q [1 - \delta_{\mathbf{q},0}] - (\varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \sum_{\lambda} \varphi_{\lambda}^*(\mathbf{k}) \varphi_{\lambda}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \sum_{\lambda_1, \lambda_2} T_{\lambda_1, \lambda_2}^0 \varphi_{\lambda_2}^*(\mathbf{k}) \varphi_{\lambda_1}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \quad (71) \\ &- \frac{1}{2V} \sum_{\lambda, s} n_{\lambda, s} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} V_p [\varphi_{\lambda}(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{p}) - \sum_{\lambda_1} R_{\lambda_1, \lambda}^0(\mathbf{p}) \varphi_{\lambda_1}(\mathbf{k} + \mathbf{q})] [\varphi_{\lambda}(\mathbf{k} + \mathbf{p}) - \sum_{\lambda_2} R_{\lambda_2, \lambda}^0(-\mathbf{p}) \varphi_{\lambda_2}(\mathbf{k})]^* \\ &- \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p} \neq 0} Z(-\mathbf{p}) V_p P_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{k}}(\mathbf{p}); \\ P_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}(\mathbf{q}) &= - \sum_{\lambda} \{ \varphi_{\lambda}(\mathbf{k}_1) \varphi_{\lambda}^*(\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}) + \varphi_{\lambda}^*(\mathbf{k}_2) \varphi_{\lambda}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{q}) \} + \sum_{\lambda_1, \lambda_2} R_{\lambda_1, \lambda_2}^0(\mathbf{q}) \varphi_{\lambda_1}(\mathbf{k}_1) \varphi_{\lambda_2}^*(\mathbf{k}_2). \end{aligned}$$

При цьому

$$Z(\mathbf{q}) = Q - \sum_{\lambda, s} n_{\lambda, s} R_{\lambda, \lambda}^0(\mathbf{q}) \quad (72)$$

відіграє роль ефективної валентності йона і збігається з його фактичною валентністю при $\mathbf{q} \rightarrow 0$. Матричні елементи $R_{\lambda_1, \lambda_2}^0(\mathbf{q})$ та $T_{\lambda_1, \lambda_2}^0$ побудовані на ло-

калізованих атомних функціях $\varphi_{\lambda}(\mathbf{r})$, центрованих у початку координат, а $\varphi_{\lambda}(\mathbf{q})$ — зображення Фур'є такої функції. Перший доданок у правій частині рівності (71) описує локальну взаємодію електрона з йоном у наближенні Гартрі, всі ж інші доданки враховують ортогоналізаційні ефекти, пов'язані з рухом електрона та прямою взаємодією його з електронами кора. Функція $a_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$ має складну оболонкову структуру:

$$a_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}) = -QV_q + \sum_{\lambda} b_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k} | \lambda) + \sum_{\lambda_1} \left\{ c_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k} | \lambda, \lambda_1) + \sum_{\lambda_2} d_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k} | \lambda, \lambda_1, \lambda_2) + \dots \right\}, \quad (73)$$

де $\lambda_1 \neq \lambda$, $\lambda_1 \neq \lambda_2 \neq \lambda$. Звичайно в напівфеноменологічному підході використовують модельні функції, адитивні щодо станів заповнених оболонок йона (при $C_2(\dots) = d_2(\dots) = 0$) [8]. Наближеним виразом для оператора \hat{V}_{ei} у формі (71) доцільно послуговуватись при розрахунку діаграм вищих порядків теорії збурень стосовно оператора \hat{V}_{ei} . У діаграмах нижчих порядків застосуємо точніший вираз для \hat{V}_{ei} , враховуючи багаточастинкові ефекти відповідно до формул (64)–(69).

У наближенні, що відповідає формулі (70), одержуємо такий вираз для провідного члена двоелектронної складової оператора \hat{V}_{ei} :

$$\hat{V}_{ei}^{(2)} \Rightarrow \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_q \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2; s_2} S_{\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{q}} P_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}(-\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{k}_1, s_1} C_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, s_1}^+ C_{\mathbf{k}_2, s_2}^+ C_{\mathbf{k}_3, s_2} C_{\mathbf{k}_1, s_1}. \quad (74)$$

Цей оператор адитивний щодо йонів і за порядком величини відповідає доданкам у формулі (71), зокрема останньому доданкові $a_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$, який описує внесок ортогоналізаційних ефектів у прямій кулонівській взаємодії електрона з ядром. Оператор (74) опи-

сує ослаблення взаємодії між електронами провідності, зумовлене наявністю йонів. Ефекти такого типу не враховують у напівфеноменологічному підході.

Розгляньмо характер функції $a_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$ та роль окремих ефектів, які формують її властивості, на

простих прикладах, що дасть змогу зробити точний аналіз. Як перший приклад розгляньмо гіпотетичну модель “металічного гелію” — електронейтральну систему, яка складається з йонів He^+ і колективізованих електронів. Така система може реалізуватися під високим тиском у лабораторних умовах або ж на поверхні вирожденного карлика. Функцію $\varphi_{\lambda,j}(\mathbf{r})$ виберімо у вигляді $\varphi_{\lambda,j}(\mathbf{r}) = \pi^{-1/2} \left(\frac{2}{a_0}\right)^{3/2} e^{(-2|\mathbf{r}-\mathbf{R}_j|/a_0^{-1})}$, де a_0 — радіус Бора. Усі складові формули (71), які описують ефекти прямої кулонівської взаємодії електрона провідності з ядром і локалізованим електроном (перші два доданки), внесок оператора кінетичної енергії (наступні два доданки), обмінну взаємодію електрона провідності з локалізованим електроном (останній доданок), обчислюються в аналітичній формі. Усі доданки є нелокальними, за винятком першого члена у формулі (71), який описує взаємодію електрона провідності з йоном у наближенні Гартрі (на базисі плоских хвиль).

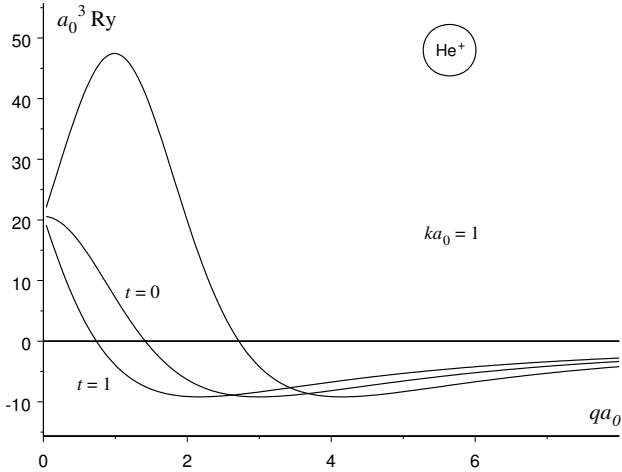


Рис. 1. Внесок в $a_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$ ефектів ортогоналізації, породжених рухом електрона при $ka_0 = 1$, $t = \cos(\mathbf{q}, \mathbf{k}) = -1; 0; 1$.

На рис. 1–3 наведено залежність згаданих внесків як функцію модуля хвильового вектора \mathbf{q} при різних значеннях модуля вектора \mathbf{k} та кута між векторами \mathbf{k}, \mathbf{q} ($t = \cos(\widehat{\mathbf{k}, \mathbf{q}})$). Рисунок 1 ілюструє характер внеску, зумовленого ортогоналізаційними ефектами, породженими рухом електрона. Криві рис. 2 зображують обмінний внесок у двох наближеннях: нижня крива відповідає розрахунку на базисі плоских хвиль, верхня — на ортогоналізованих плоских хвилях. Внесок ефектів ортогоналізації в кулонівську взаємодію електрона з йоном ілюструє рис. 3 (нижня крива відповідає наближенню Гартрі). На рис. 4 показано залежність функції $a_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$ від $|\mathbf{q}|$ (три верхні криві), а також наближення Гартрі $-Z(q)V_q = -V_q \left\{ 2 - \left[1 + \left(\frac{qa_0}{4} \right)^2 \right]^{-2} \right\}$.

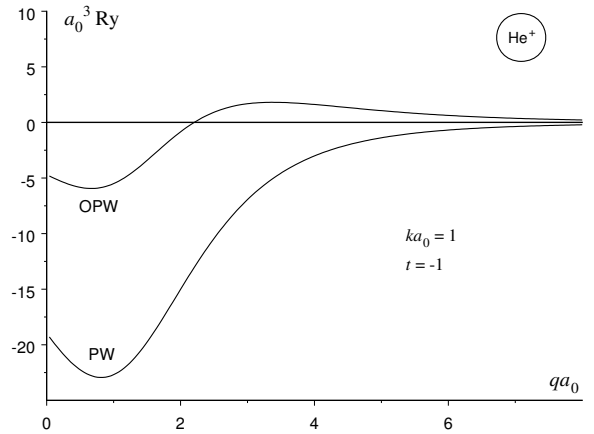


Рис. 2. Обмінна складова $a_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$ у двох наближеннях: нижня крива розрахована на плоских хвилях (PW), верхня — на ортогоналізованих плоских хвилях (OPW).

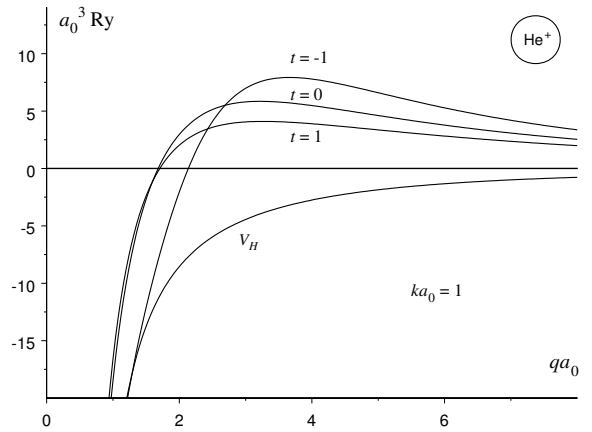


Рис. 3. Кулонівська складова $a_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$: нижня крива — наближення Гартрі, верхні криві враховують нелокальність, зумовлену ефектами ортогоналізації.

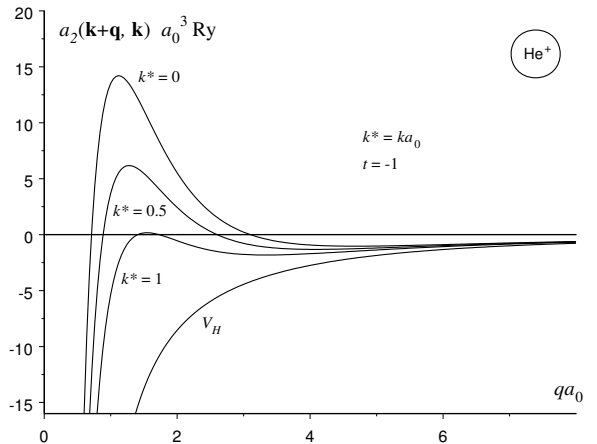


Рис. 4. Функція $a_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$ для моделі металічного гелію при різних значеннях хвильового числа електрона ($ka_0 = 0; 1/2; 1$) для розсіяння назад ($t = -1$).

Як бачимо з рисунків 1–4, функція $a_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$ є знакозмінною функцією, що має асимптотику $-4\pi e^2 q^{-2}$ при $q \rightarrow 0$ та $-4\pi e^2 q^{-2} \alpha$ при $q \rightarrow \infty$ ($\alpha \simeq 2$), а також максимум у ділянці середніх значень $|\mathbf{q}|$, форма й висота якого залежать від величини хвильового числа k . З рисунків 1–3 випливає, що основну роль у формуванні максимуму відіграють ортогоналізаційні ефекти, зокрема породжені кінетичною енергією.

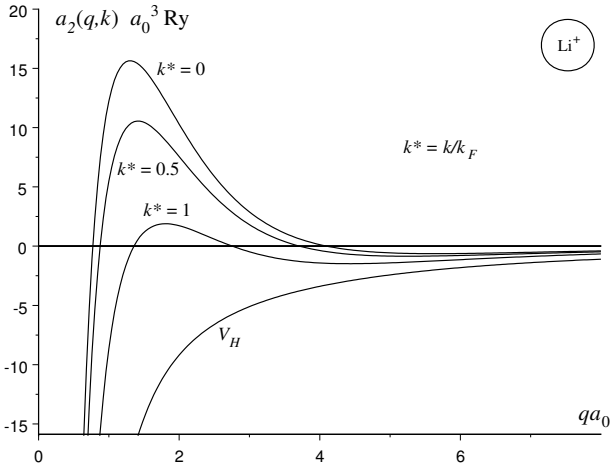


Рис. 5. Функція $a_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$ для моделі металічного літію, засереднена за змінною $t = \cos(\mathbf{k}, \mathbf{q})$, при трьох значеннях хвильового числа електрона.

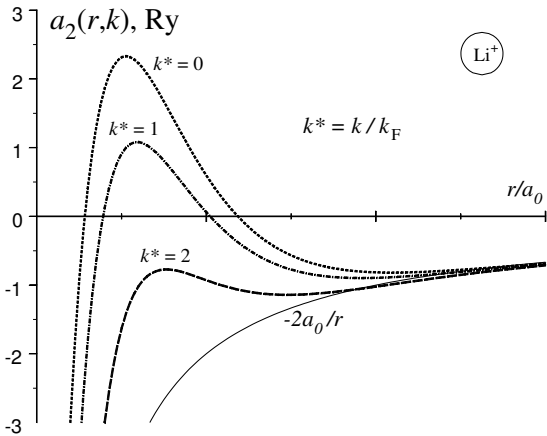


Рис. 6. Зображення Фур'є функції $a_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$, засередненої за змінною $t = \cos(\mathbf{k}, \mathbf{q})$, при різних значеннях хвильового числа електрона ($k^* = k/k_F = 0; 1; 2$).

На наступних рисунках наведено функцію $a_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$ у наближенні (71) для металічного літію. Розрахунки виконано з використанням одноелектронної функції $1s$ -стану йона Li у вигляді $\varphi_\lambda(\mathbf{r}) = \pi^{-1/2} \left(\frac{\alpha}{a_0}\right)^{3/2} \exp\{-\alpha r/a_0\}$, причому для α взято значення в околі точки $\alpha_0 = 3 - 5/16$, що відповідає наближенню Гартрі-Фока для йона Li^+ . Зображення Фур'є функції $a_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$, засередненої за змін-

ною t , показано на рис. 5. Фур'є-зображення цієї кривої ілюструє рис. 6. Одержана таким чином функція $a_2(r|k)$ має асимптотику $-e^2/r$ при $r \rightarrow \infty$, а також ділянку відштовхування поблизу і всередині йона.

VII. БІНАРНІ МЕТАЛІЧНІ СИСТЕМИ

Багаточастинковий характер ефективних взаємодій в електрон-йонній моделі металу зумовлює актуальність задачі про опис багатосортних металічних систем — сплавів та розплавів кількох металів, домішок у металах — у межах мікроскопічного базисного підходу. Розгляньмо тут бінарну модель металу, оскільки узагальнення на більше число сортів йонів — тривіальне. Нехай маємо електронейтральну систему, що складається з ядер двох сортів ($Q_a e_0, Q_b e_0$ — заряди, N_a, N_b — числа ядер) та електронів числом $N_e = \sum_c N_c Q_c$ ($c = a, b$). Змішаний базис одноелектронних функцій запишемо у формі (1), замінюючи підпростір $\{\Psi_l(\mathbf{r})\}$ прямою сумою підпросторів функцій, належних різним йонам

$$\{\Psi_{l_a}(\mathbf{r})\} \oplus \{\Psi_{l_b}(\mathbf{r})\}, \quad (75)$$

конструюючи функції $\{\Psi_{l_c}(\mathbf{r})\}$ з атомних функцій $\varphi_{\mu_c, i_c}(\mathbf{r})$ за правилом (2), а саме

$$\Psi_{l_c}(\mathbf{r}) \equiv \Psi_{\lambda_c, j_c}(\mathbf{r}) = \sum_{\gamma=a, b} \sum_{\mu_\gamma, i_\gamma} u_{\mu_\gamma, \lambda_c}^{i_\gamma, j_c} \varphi_{\mu_\gamma, i_\gamma}(\mathbf{r}). \quad (76)$$

Підпростір $\{\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\}$ можна побудувати таким самим способом, що й у розділі II. Гамільтоніян моделі запишемо у вигляді (15), з тією лише різницею, що індекс стану електронів σ належить підмножинам $\{l_a\} \equiv \{l_1^a, \dots, l_{N_1}^a\}$, $\{l_b\} \equiv \{l_1^b, \dots, l_{N_2}^b\}$, $\{\mathbf{k}\}$, причому з підпростору $\{\mathbf{k}\}$ видалені хвильові вектори $\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N$, де $N = N_1 + N_2$ — число локалізованих функцій, що утворюють підпростір (75).

Діючи за викладеною схемою, слід засереднити статистичний оператор електрон-ядерної моделі за станами локалізованих електронів, а потім перейти до базису плоских хвиль. Як показано в розділі V, це еквівалентно переходу до базису плоских хвиль у первісному гамільтоніян (15). Через це запишемо гамільтоніян електрон-ядерної моделі, використовуючи як базис систему OPW-функцій

$$\{\Psi_{l_a}(\mathbf{r})\} \oplus \{\Psi_{l_b}(\mathbf{r})\} \oplus \{\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\}, \quad (77)$$

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \sum_c \sum_{l_c} (\Psi_{l_c}, \varphi_{\mathbf{k}}) \Psi_{l_c}(\mathbf{r}).$$

Гамільтоніян має вигляд (15), однак через наявність двох сортів ядер матричний елемент $\epsilon_{\sigma_1, \sigma_2}$ тепер запишемо так:

$$\epsilon_{\sigma_1, \sigma_2} = T_{\sigma_1, \sigma_2} + \sum_c \sum_{j_c=1}^{N_c} v_{\sigma_1, \sigma_2}^{j_c}, \quad (78)$$

$$v_{\sigma_1, \sigma_2}^{j_c} = -\frac{Q_c}{V} \sum_{\mathbf{q}} V_q R_{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{q}) \exp\{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{j_c}\},$$

де \mathbf{R}_{j_c} — радіус-вектор j -го ядра сорту c . Матричні елементи $R_{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{q})$, T_{σ_1, σ_2} та $V_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4}$ обчислюємо за формулами (16) на системі ОРВ-функцій без

обмежень на спектр хвильових векторів. Для операторів вторинного квантування збережемо позначення $a_{l,s}$ та $a_{\mathbf{k},s}$, маючи на увазі, що $a_{\mathbf{k},s}$ відповідають плоским хвилям.

Урахування гібридаційних ефектів виконаємо за схемою розділу III, зображаючи перенормований гамільтоніян у формі (32), (33) з матричними елементами, розрахованими на системі функцій (76). Засереднення за локалізованими станами виконаємо за схемою розділу IV, одержуючи гамільтоніян електронної моделі у вигляді (61), (64):

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ei} &= \sum_{\mathbf{k},s} \epsilon_k a_{\mathbf{k},s}^+ a_{\mathbf{k},s} + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} V_q \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_{s_1, s_2} a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}, s_1}^+ a_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q}, s_2}^+ a_{\mathbf{k}_2, s_2} a_{\mathbf{k}_1, s_1} \\ &+ \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_s a_{\mathbf{k}_1, s}^+ a_{\mathbf{k}_2, s} A_2(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 | R) \\ &+ \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_4} \sum_{s_1, s_2} a_{\mathbf{k}_1, s_1}^+ a_{\mathbf{k}_2, s_2}^+ a_{\mathbf{k}_3, s_2} a_{\mathbf{k}_4, s_1} A_4(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4 | R) + \dots, \\ A_2(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 | R) &= V t_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^0 - \sum_c Q_c \sum_{j_c} R_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^0(\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{j_c}) \\ &+ \sum_c \sum_{l_c, s} n_{l_c, s} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_q \left\{ R_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^0(\mathbf{q}) R_{l_c, l_c}^0(-\mathbf{q}) - \frac{1}{2} R_{\mathbf{k}_1, l_c}^0(\mathbf{q}) R_{l_c, \mathbf{k}_2}^0(-\mathbf{q}) \right\} \\ &+ \frac{V}{2} \sum_c \sum_{l_c} H_{\mathbf{k}_1, l_c}^0 H_{l_c, \mathbf{k}_2}^0 \{ [E_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}^* - E_{l_c l_c}^*]^{-1} + [E_{\mathbf{k}_2 \mathbf{k}_2}^* - E_{l_c l_c}^*]^{-1} \}; \dots \end{aligned} \quad (79)$$

Щоб виділити залежність функцій $A_2(\dots)$, $A_4(\dots)$ від координат йонів, запишімо базисні функції $\Psi_{\lambda_c, j_c}(\mathbf{r})$ в лінійному наближенні за інтегралами перекриття:

$$\Psi_{\lambda_a, j_a}(\mathbf{r}) = \varphi_{\lambda_a, j_a}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \sum_{\mu_a} \sum_{i_a (\neq j_a)} (\varphi_{\mu_a, i_a}, \varphi_{\lambda_a, j_a}) \varphi_{\mu_a, i_a}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \sum_{\mu_b} \sum_{i_b} (\varphi_{\mu_b, i_b}, \varphi_{\lambda_a, j_a}) \varphi_{\mu_b, i_b}(\mathbf{r}). \quad (80)$$

Формули (68), (69), які визначають матричні елементи $R_{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{q})$ та $t_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}$, узагальнюються так:

$$\begin{aligned} R_{l_a, \mathbf{k}}^0(\mathbf{q}) &= (\Psi_{l_a}, \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) - \sum_c \sum_{l_c} R_{l_a, l_c}^0(\mathbf{q}) (\Psi_{l_c}, \varphi_{\mathbf{k}}), \\ R_{\mathbf{k}, l_a}^0(-\mathbf{q}) &= (\varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}, \Psi_{l_a}) - \sum_c \sum_{l_c} R_{l_c, l_a}^0(-\mathbf{q}) (\varphi_{\mathbf{k}}, \Psi_{l_c}), \\ R_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^0(\mathbf{q}) &= \delta_{\mathbf{k}_2+\mathbf{q}-\mathbf{k}_1, 0} - \sum_c \sum_{l_c} \{ (\varphi_{\mathbf{k}_1}, \Psi_{l_c}) (\Psi_{l_c}, \varphi_{\mathbf{k}_2+\mathbf{q}}) \\ &+ (\Psi_{l_c}, \varphi_{\mathbf{k}_2}) (\varphi_{\mathbf{k}_1-\mathbf{q}}, \Psi_{l_c}) \} + \sum_{c_1, c_2} \sum_{l_{c_1}} \sum_{l_{c_2}} R_{l_{c_1}, l_{c_2}}^0(\mathbf{q}) (\varphi_{\mathbf{k}_1}, \Psi_{l_{c_1}}) (\Psi_{l_{c_2}}, \varphi_{\mathbf{k}_2}); \\ t_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^0 &= -(\epsilon_{\mathbf{k}_1} + \epsilon_{\mathbf{k}_2}) \sum_c \sum_{l_c} (\Psi_{l_c}, \varphi_{\mathbf{k}_2}) (\varphi_{\mathbf{k}_1}, \Psi_{l_c}) + \sum_{c_1, c_2} \sum_{l_{c_1}, l_{c_2}} T_{l_{c_1}, l_{c_2}}^0 (\Psi_{l_{c_2}}, \varphi_{\mathbf{k}_2}) (\varphi_{\mathbf{k}_1}, \Psi_{l_{c_1}}), \dots \end{aligned} \quad (81)$$

де $l_a = (\lambda_a, j_a)$, $l_{c_1} = (\lambda_{c_1}, j_{c_1})$, індекси a і b належать до станів електронів на ядрах різних сортів,

$$(\Psi_{l_a}, \varphi_{\mathbf{k}}) = V^{-1/2} \left\{ \varphi_{\lambda_a}^*(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{j_a}} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mu_a, i_a \\ i_a \neq j_a}} S_{\mu_a, \lambda_a}^{i_a, j_a} \varphi_{\mu_a}^*(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{i_a}} - \frac{1}{2} \sum_{\mu_b, i_b} S_{\mu_b, \lambda_a}^{i_b, j_a} \varphi_{\mu_b}^*(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{i_b}} \right\}, \quad (82)$$

де $S_{\mu, \lambda}^{ij}$ — інтеграл перекривання атомних функцій $\varphi_{\mu i}^*(\mathbf{r})$ та $\varphi_{\lambda, j}(\mathbf{r})$, $\varphi_{\mu}(\mathbf{k})$ — зображення Фур'є функції $\varphi_{\mu}(\mathbf{r})$, центрованої в початку координат.

Як і у випадку односортної системи, функції $A_2(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2|R)$ та $A_4(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2|R)$ мають багаточастинковий характер щодо йонів. Однак у наближенні (70) провідний член оператора електрон-йонних взаємодій є адитивним за сортами йонів,

$$\hat{V}_{ei}^{(1)} \Rightarrow \frac{1}{V} \sum_c \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}; s} S_{-q}^c a_2^c(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, s}^+ a_{\mathbf{k}, s}, \quad (83)$$

де $a_2^c(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$ визначаються формулами (71) при заміні $Q \rightarrow Q_c$, $\varphi_{\lambda}(\mathbf{k}) \rightarrow \varphi_{\lambda_c}(\mathbf{k})$ (S_q^c — структурний фактор підсистеми йонів сорту c). Звичайно, є ще перекресні взаємодії стосовно йонів різних сортів, і їх слід ураховувати в нижчих порядках теорії збурень за електрон-йонною взаємодією.

VIII. ПЕРЕХІД ДО ЙОННОЇ МОДЕЛІ МЕТАЛУ

Як бачимо з формул (47), (53), (64), (79), гамільтоніян електрон-йонної моделі має ту саму структуру при довільному числі компонент йонної підсистеми, що дозволяє вичислити слід статистичного оператора за станами електронів провідності в загальному вигляді. У цій статті не будемо враховувати перенормування двоелектронної взаємодії за рахунок гібридаційних ефектів, оскільки вони є малими. У технічному плані зручно об'єднати двоелектронну складову оператора \hat{V}_{ei} з оператором міжелектронної кулонівської взаємодії, а недіагональну складову оператора числа електронів \hat{N}_k — з одноелектронною складовою \hat{V}_{ei} , записуючи статистичний оператор електрон-йонної моделі у вигляді

$$\hat{P}_{ei} \equiv \exp \{ -\beta [\hat{H}_0(\mu) + \hat{V}_{ee}(R) + \hat{V}_{ei}(\mu, R)] \},$$

$$\hat{H}_0(\mu) = \sum_{\mathbf{k}, s} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) a_{\mathbf{k}, s}^+ a_{\mathbf{k}, s}, \quad (84)$$

$$\hat{V}_{ei}(\mu, R) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \sum_s A_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}|R, \mu) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, s}^+ a_{\mathbf{k}, s},$$

$$\hat{V}_{ee}(R) = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_q \sum_{\mathbf{k}_1 \dots \mathbf{k}_4} \sum_{s_1, s_2} R_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_4}(\mathbf{q}) R_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}(-\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}_1, s_1}^+ a_{\mathbf{k}_2, s_2}^+ a_{\mathbf{k}_3, s_2} a_{\mathbf{k}_4, s_1},$$

$$A_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}|R, \mu) \equiv A_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}|R) + \mu \sum_c \sum_{l_c} \Psi_{l_c}^*(\mathbf{k}) \Psi_{l_c}(\mathbf{k} + \mathbf{q}).$$

Модель, що описується гамільтоніаном $\hat{H}_0(\mu) + \hat{V}_{ee}(R)$, використовуємо як базисну систему. Це модель неоднорідної електронної рідини, але вона близька до моделі однорідної електронної рідини як фізично, так і з погляду техніки розрахунку. Оператор $\hat{V}_{ei}(\mu, R)$ будемо враховувати традиційно в межах теорії збурень. З цією метою застосуємо у статистичному операторі (84) зображення взаємодії на основі $\hat{H}_0(\mu)$. Використаємо також узагальнений символ хронологічного впорядкування, що визначається співвідношенням [9] :

$$\tilde{T} \{ a_{\mathbf{k}_1, s_1}(\beta_1) a_{\mathbf{k}_2, s_2}^+(\beta_2) \} = \begin{cases} a_{\mathbf{k}_1, s_1}(\beta_1) a_{\mathbf{k}_2, s_2}^+(\beta_2) & \text{при } \beta_1 > \beta_2, \\ -a_{\mathbf{k}_2, s_2}^+(\beta_2) a_{\mathbf{k}_1, s_1}(\beta_1) & \text{при } \beta_2 \geq \beta_1. \end{cases} \quad (85)$$

Це дозволяє записати слід оператора (84) так:

$$Z_k(\mu) = Sp_k \hat{P}_{ei} = Z_0(\mu) \left\langle \tilde{T} \{ \hat{S}_{ee} \hat{S}_{ei} \} \right\rangle_0,$$

$$\hat{S}_{ee} = \exp \left\{ -\frac{1}{2V} \int_0^\beta d\beta' \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_{\mathbf{q}} R_{\mathbf{q}}(\beta') R_{-\mathbf{q}}(\beta') \right\}, \quad (86)$$

$$\hat{S}_{ei} = \exp \left\{ -\frac{1}{V} \int_0^\beta d\beta' \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}} A_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k} | R, \mu) \sum_s a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, s}^+(\beta') a_{\mathbf{k}, s}(\beta') \right\},$$

$$R_{\mathbf{q}}(\beta') = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_s R_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}_1, s}^+(\beta') a_{\mathbf{k}_2, s}(\beta').$$

Тут $Z_0(\mu)$ — статистична сума ідеальної системи електронів, $a_{\mathbf{k}, s}(\beta')$ — звичайне зображення взаємодії для оператора $a_{\mathbf{k}, s}$.

Перейдімо до так званого частотного зображення S -матриць, використовуючи лінійні комбінації операторів $a_{\mathbf{k}, s}(\beta')$, а саме [9]

$$a_{\mathbf{k}, s}(\nu^*) = \beta^{-1/2} \int_0^\beta a_{\mathbf{k}, s}(\beta') e^{-i\nu^* \beta'} d\beta', \quad (87)$$

де $\nu^* \equiv (2n+1)\pi\beta^{-1}$ — частоти Фермі-Мацубари. У цьому зображенні

$$\hat{S}_{ee}^{(\nu)} = \exp \left\{ -\frac{1}{2\beta V} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\nu} V_{\mathbf{q}} R_{\mathbf{q}, \nu} R_{-\mathbf{q}, -\nu} \right\},$$

$$S_{ei}(\nu) = \exp \{ -\hat{V}_{ei}(\nu) \}, \quad (88)$$

$$\hat{V}_{ei}(\nu) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{k}} A_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k} | R, \mu) \sum_{s; \nu^*} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, s}^+(\nu^*) a_{\mathbf{k}, s}(\nu^*),$$

де $\nu = \pi\beta^{-1}2n$ — частоти Бозе-Мацубари, а

$$R_x \equiv R_{\mathbf{q}, \nu}$$

$$= \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} R_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}(\mathbf{q}) \sum_{s; \nu^*} a_{\mathbf{k}_1, s}^+(\nu^* + \nu) a_{\mathbf{k}_2, s}(\nu^*), \quad (89)$$

є спектральним зображенням оператора електронної густини (на ОРВ-системі).

Термодинамічний потенціал електрон-йонної моделі запишемо так:

$$\Omega_k(\mu) = \tilde{\Omega}_{EL}(\mu) - \beta^{-1} \sum_{n \geq 1} \frac{(-1)^n}{n!} \left\langle \hat{V}_{ei}^n(\nu) \right\rangle_{EL}^{3B}, \quad (90)$$

де $\tilde{\Omega}_{EL}(\mu)$ — термодинамічний потенціал моделі неоднорідної електронної рідини, а символ $\langle \dots \rangle_{EL}^{3B}$ означає зв'язну частину середнього за станами цієї моделі:

$$\left\langle \hat{V}_{ei}^n(\nu) \right\rangle_{EL}^{3B} = \langle \tilde{T} S_{ee}(\nu) \rangle_0^{-1} \langle \tilde{T} \{ \hat{V}_{ei}^n(\nu) S_{ee}(\nu) \} \rangle_0^{3B}. \quad (91)$$

Термодинамічний потенціал базисної системи визначається середнім значенням S_{ee} -матриці:

$$\tilde{\Omega}_{EL}(\mu) = \Omega_0(\mu) - \beta^{-1} \ln \left\langle \tilde{T} S_{ee}(\nu) \right\rangle_0. \quad (92)$$

Розкладімо S_{ee} -матрицю в ряд Тейлора, виконаймо засереднення почленно і результат зведемо до експоненти від суми зв'язних діаграм. Оскільки базисна система неоднорідна, то $\langle \hat{R}_x \rangle_0 \neq 0$, але неоднорідність відіграє роль поправки, тому застосуємо розклади за степенями оператора

$$\Delta \hat{R}_x \equiv \hat{R}_x - \hat{\rho}_x$$

$$= \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_{s, \nu^*} R_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}_1, s}^+(\nu^* + \nu) a_{\mathbf{k}_2, s}(\nu^*) \quad (93)$$

у зв'язних діаграмах n -порядку при $n \geq 1$, де

$$\hat{\rho}_x = \sum_{\mathbf{k}, s} \sum_{\nu^*} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, s}^+(\nu^* + \nu) a_{\mathbf{k}, s}(\nu^*), \quad (94)$$

Розрахунок середніх від добутоків операторів $\hat{R}_x, \hat{\rho}_x, \Delta R_x$ ґрунтується на використанні рівності [10]

$$- \left\langle \tilde{T} \{ a_{\mathbf{k}_1, s_1}(\nu_1^*) a_{\mathbf{k}_2, s_2}^+(\nu_2^*) \} \right\rangle_0$$

$$= G_{\mathbf{k}_1, s_1}(\nu_1^*) \delta_{\nu_1^*, \nu_2^*} \delta_{s_1, s_2} \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}, \quad (95)$$

де $G_{\mathbf{k}, s}(\nu^*) = \{ i\nu^* - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \mu \}^{-1}$ — спектральне зображення функції Гріна ідеальної системи електронів. Використаймо n -частинкові кумулянтні динамічні кореляційні функції ідеальної системи [10]

$$\mu_n^0(x_1, \dots, x_n) = \beta^{-1} \left\langle \tilde{T} \{ \hat{\rho}_{x_1} \hat{\rho}_{x_2} \dots \hat{\rho}_{x_n} \} \right\rangle_0^{3B}, \quad (96)$$

а також функції

$$\eta_1^0(x) = \beta^{-1} \left\langle \tilde{T} \Delta \hat{R}_x \right\rangle_0, \quad (97)$$

$$\eta_n^0(x_1, \dots, x_n) = \beta^{-1} \left\langle \tilde{T} \{ \Delta \hat{R}_{x_1} | \hat{\rho}_{x_2} \cdots \hat{\rho}_{x_n} \} \right\rangle_0^{3B}, \quad (n \geq 2).$$

Розгляньмо діаграму першого порядку, у якій фігурує

$$\begin{aligned} \left\langle \tilde{T} \hat{R}_x \hat{R}_{-x} \right\rangle_0 &= \left\langle \tilde{T} \hat{R}_x \right\rangle_0 \left\langle \tilde{T} \hat{R}_{-x} \right\rangle_0 + \left\langle \tilde{T} \{ \hat{R}_x \hat{R}_{-x} \} \right\rangle_0^{3B} \\ &= \left\langle \tilde{T} \hat{R}_x \right\rangle_0 \left\langle \tilde{T} \hat{R}_{-x} \right\rangle_0 + \beta \mu_2^0(x, -x) + \beta \{ \eta_2^0(x, -x) + \eta_2^0(-x, x) \} + \dots \end{aligned} \quad (98)$$

У діаграмі другого порядку маємо

$$\begin{aligned} \left\langle \hat{R}_{x_1} \hat{R}_{-x_1} \hat{R}_{x_2} \hat{R}_{-x_2} \right\rangle_0^{3B} &= \{ 4 \left\langle \tilde{T} \hat{R}_{x_1} \right\rangle \left\langle \tilde{T} \hat{R}_{x_2} \right\rangle \beta \mu_2^0(x_1, -x_1) + \beta^2 [\mu_2^0(x_1, -x_1)]^2 \\ &+ 4\beta^2 \mu_2^0(x_1, -x_1) \eta_2^0(x_1, -x_1) \} \delta_{x_1+x_2,0} + \beta \mu_4^0(x_1, -x_1, x_2, -x_2) + \beta \eta_4^0(x_1, -x_1, x_2, -x_2) + \dots \end{aligned} \quad (99)$$

Підсумовування безмежних рядів діаграм дає змогу зобразити $\tilde{\Omega}_{EL}(\mu)$ так:

$$\begin{aligned} \tilde{\Omega}_{EL}(\mu) &= \Omega_0(\mu) + \frac{1}{2\beta V} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\nu} V_q \int_0^1 d\lambda \mu_2^0(x, -x) \left\{ 1 + \lambda \frac{V_q}{V} \mu_2^0(x, -x) [1 - G_x^\lambda] \right\}^{-1} \\ &+ \frac{1}{\beta V} \sum_{\mathbf{q}; \nu} V_q \eta_2^0(x, -x) \left\{ 1 + \frac{V_q}{V} \mu_2^0(x, -x) [1 - G_x] \right\}^{-1} \\ &+ \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_q \eta_1^0(\mathbf{q}) \eta_1^0(-\mathbf{q}) \left\{ 1 + \frac{V_q}{V} \mu_2^0(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) [1 - G_{\mathbf{q}}] \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (100)$$

Тут G_x — динамічна поправка на локальне поле моделі однорідної електронної рідини ($G_{\mathbf{q}}$ — статична, G_x^λ — динамічна поправка) для модельної системи з потенціалом міжелектронної взаємодії λV_q ($G_x^1 \equiv G_x$). Вона формується кореляційними функціями $\mu_n^0(x_1, \dots, x_n)$ при $n \geq 3$ [11]. Як бачимо, підсумовування діаграм теорії збурень приводить до екранування внесків, породжених неоднорідністю (два останні члени у ф. (100)). Наведемо тут також явні вирази для кореляційних функцій, що фігурують у формулі (100):

$$\begin{aligned} \eta_1^0(\mathbf{q}) &= \sum_{\mathbf{k}, s} n_{\mathbf{k}, s}^0 P_{\mathbf{k}, \mathbf{k}}(\mathbf{q}); \\ \mu_2^0(x, -x) &= \sum_{\mathbf{k}, s} (n_{\mathbf{k}, s}^0 - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, s}^0) (i\nu - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^{-1}, \\ \eta_2^0(x, -x) &= \sum_{\mathbf{k}, s} P_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{q}}(\mathbf{q}) (n_{\mathbf{k}, s}^0 - n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, s}^0) (i\nu - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}})^{-1}, \end{aligned} \quad (101)$$

де $n_{\mathbf{k}, s}^0$ — розподіл електронів за імпульсами в ідеальній системі.

Переходячи далі до розгляду внесків у термодинамічний потенціал від оператора $\hat{V}_{ei}(\nu)$, виділімо спочатку головні члени за міжелектронною взаємодією, використовуючи як базисну систему модель однорідної електронної рідини, замінюючи $\hat{S}_{ee}(\nu)$ на

$$\hat{S}_{ee}^0(\nu) = \exp \left\{ -\frac{1}{2\beta V} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \sum_{\nu} V_q \hat{\rho}_x \hat{\rho}_{-x} \right\}. \quad (102)$$

У першому порядку теорії збурень за оператором $\hat{V}_{ei}(\nu)$ маємо внесок

$$\Delta\Omega_1(\mu) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k},s} n_{\mathbf{k},s} A_2(\mathbf{k}, \mathbf{k}|R, \mu), \quad (103)$$

де $n_{\mathbf{k},s}$ — розподіл електронів за імпульсами в моделі однорідної електронної рідини.

Щоб обчислити внесок другого порядку

$$\Delta\Omega_2(\mu) = -\frac{1}{2\beta V^2} \sum_{\mathbf{q}} \left\langle \tilde{T} \left\{ \hat{\xi}_{\mathbf{q}} \hat{\xi}_{-\mathbf{q}} \hat{S}_{ee}^0(\nu) \right\} \right\rangle_0^{3B}, \quad (104)$$

$$\hat{\xi}_{\mathbf{q}} \equiv \sum_{\mathbf{k},s} \sum_{\nu^*} A_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}|R, \mu) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},s}^+(\nu^*) a_{\mathbf{k},s}(\nu^*),$$

розкладемо $\hat{S}_{ee}^0(\nu)$ в ряд, засереднимо почленно й підсумуємо безмежні ряди діаграм типу геометричної прогресії, зводячи результат до такого вигляду:

$$\Delta\Omega_2(\mu) = -\frac{1}{2!V^2} \sum_{\mathbf{q}} \left\{ F_{22}(\mathbf{q}) - \frac{V_{\mathbf{q}}}{V\varepsilon_{\mathbf{q}}} F_{21}(\mathbf{q}) F_{21}(-\mathbf{q}) \right\}. \quad (105)$$

Уведені тут функції $F_{21}(\mathbf{q})$, $F_{22}(\mathbf{q})$ пов'язані зі статичним поляризаційним оператором $M_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q})$ моделі однорідної електронної рідини, а $\varepsilon_{\mathbf{q}}$ є функцією статичної діелектричної проникності. Кореляційні функції $\mu_n^0(x_1, \dots, x_n)$ є згортками функцій Гріна, і їх можна зобразити як одну суму за вектором \mathbf{k} :

$$\mu_n^0(x_1, \dots, x_n) = \sum_{\mathbf{k}} \mu_n^0(x_1, \dots, x_n | \mathbf{k}),$$

$$\mu_n^0(x_1, \dots, x_n | \mathbf{k}) = \beta^{-1} (-1)^{n-1} (n-1)! \sum_{\nu^*} \sum_s G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}_1,s}(\nu^* - \nu_1) \quad (106)$$

$$\times G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2,s}(\nu^* - \nu_1 - \nu_2) \times \dots \times G_{\mathbf{k}-\mathbf{q}_1-\dots-\mathbf{q}_n,s}(\nu^* - \nu_1 - \dots - \nu_n) \delta_{\nu_1+\dots+\nu_n,0} \delta_{\mathbf{q}_1+\dots+\mathbf{q}_n,0}.$$

Динамічний поляризаційний оператор $M_2(x, -x)$, який виражається як сума безмежних рядів діаграм, має таке зображення:

$$M_2(x, -x) = \sum_{n \geq 1} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n} M_{2n}(x, -x | \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n), \quad (107)$$

де перша сума є внеском безмежного ряду однокільцевих діаграм, друга — двокільцевих і т. д., зокрема

$$\begin{aligned} M_{21}(x, -x | \mathbf{k}) &= \mu_2^0(x, -x | \mathbf{k}) - \frac{1}{2\beta V} \sum_{x_1} \mu_4^0(x, -x, x_1, -x_1 | \mathbf{k}) V_{x_1} \\ &+ \frac{1}{8\beta^2 V^2} \sum_{x_1 x_2} V_{x_1} V_{x_2} \mu_6^0(x, -x, x_1, -x_1, x_2, -x_2 | \mathbf{k}) + \dots; \end{aligned} \quad (108)$$

$$\begin{aligned} M_{22}(x, -x | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) &= \frac{1}{2\beta V^2} \sum_{x_1 x_2} V_{x_1} V_{x_2} \mu_3^0(x, x_1, x_2, | \mathbf{k}_1) \mu_3^0(-x, -x_1, -x_2 | \mathbf{k}_2) \\ &- \frac{1}{4\beta^2 V^3} \sum_{x_1 x_2 x_3} V_{x_1} V_{x_2} V_{x_3} \mu_3^0(x, x_1, x_2 | \mathbf{k}_1) \mu_5^0(-x, -x_1, -x_2, x_3, -x_3 | \mathbf{k}_2) + \dots \end{aligned}$$

Як бачимо з формул (107), (108), $M_2(x, -x)$ виражається лише в термінах $\mu_n^0(x_1, \dots, x_n)$. Функції ж $F_{21}(\mathbf{q})$, $F_{22}(\mathbf{q})$ зображаються в термінах \mathbf{k} -компонент статичного поляризаційного оператора $M_{2n}(x, -x | \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n)$:

$$F_{21}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}} A_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k} | R, \mu) M_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q} | \mathbf{k}); \quad (109)$$

$$M_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q} | \mathbf{k}) \equiv M_{21}(\mathbf{q}, -\mathbf{q} | \mathbf{k}) + \sum_{n \geq 2} \sum_{\mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_n} M_{2n}(\mathbf{q}, -\mathbf{q} | \mathbf{k}, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_n);$$

$$F_{22}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}} A_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k} | R, \mu) A_2(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q} | R, \mu) M_{21}(\mathbf{q}, -\mathbf{q} | \mathbf{k})$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} A_2(\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, \mathbf{k}_1 | R, \mu) A_2(\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}, \mathbf{k}_2 | R, \mu) M_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q} | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2),$$

$$M_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q} | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \equiv M_{22}(\mathbf{q}, -\mathbf{q} | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) + \sum_{n \geq 3} \sum_{\mathbf{k}_3, \dots, \mathbf{k}_n} M_{2n}(\mathbf{q}, -\mathbf{q} | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \dots, \mathbf{k}_n).$$

Таким чином, \mathbf{k} -компонентою поляризаційного оператора $M_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q} | \mathbf{k})$ визначається $F_{21}(\mathbf{q})$, а в $F_{22}(\mathbf{q})$ фігурують як \mathbf{k} -компонента, так і $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ -компонента. Як бачимо, у наближенні хаотичних фаз чи в однокільцевому наближенні $F_{21}(\mathbf{q})$, $F_{22}(\mathbf{q})$ можна записати через \mathbf{k} -компоненту $M_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q} | \mathbf{k})$.

Внесок діаграм третього порядку щодо \hat{V}_{ei} записуємо у вигляді, подібному до (105) :

$$\begin{aligned} \Delta\Omega_3(\mu) &= \frac{1}{3!V^3} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, 0} \{ F_{33}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) - M_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) \prod_{i=1}^3 \frac{V_{q_i}}{V \varepsilon_{\mathbf{q}_i}} F_{21}(\mathbf{q}_i) \\ &- \frac{1}{2} \sum_{n \neq m \neq l=1}^3 \left[F_{32}(\mathbf{q}_m, \mathbf{q}_n, \mathbf{q}_l) F_{21}(\mathbf{q}_l) \frac{V_{q_l}}{V \varepsilon_{\mathbf{q}_l}} - F_{31}(\mathbf{q}_m, \mathbf{q}_n, \mathbf{q}_l) \frac{F_{21}(\mathbf{q}_n) F_{21}(\mathbf{q}_l) V_{q_n} V_{q_l}}{V^2 \varepsilon_{\mathbf{q}_n} \varepsilon_{\mathbf{q}_l}} \right] \}. \end{aligned} \quad (110)$$

Тут використано такі позначення: $M_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3)$ — статичний поляризаційний оператор третього порядку, що має зображення, подібне до (107),

$$M_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = \sum_{n \geq 1} \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n} M_{3n}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3 | \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n); \quad (111)$$

функції $F_{33}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3), \dots, F_{31}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3)$ визначені такими співвідношеннями:

$$F_{31}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = \sum_{\mathbf{k}} A_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}_1, \mathbf{k} | R, \mu) M_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3 | \mathbf{k});$$

$$M_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3 | \mathbf{k}_1) \equiv M_{31}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3 | \mathbf{k}_1) + \sum_{n \geq 2} \sum_{\mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_n} M_{3n}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3 | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_n);$$

$$F_{32}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = \sum_{\mathbf{k}} A_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}_1, \mathbf{k} | R, \mu) A_2(\mathbf{k}, \mathbf{k} - \mathbf{q}_2 | R, \mu) M_{31}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3 | \mathbf{k})$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} A_2(\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1, \mathbf{k}_1 | R, \mu) A_2(\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2, \mathbf{k}_2 | R, \mu) M_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3 | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2); \quad (112)$$

$$M_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3 | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \equiv M_{32}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3 | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) + \sum_{n \geq 3} \sum_{\mathbf{k}_3, \dots, \mathbf{k}_n} M_{3n}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3 | \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n);$$

$$F_{33}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = \sum_{\mathbf{k}} A_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}_1, \mathbf{k} | R, \mu) A_2(\mathbf{k}, \mathbf{k} - \mathbf{q}_2 | R, \mu) \times$$

$$\times A_2(\mathbf{k} - \mathbf{q}_2, \mathbf{k} - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3 | R, \mu) M_{31}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3 | \mathbf{k})$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} A_2(\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1, \mathbf{k}_1 | R, \mu) A_2(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_1 - \mathbf{q}_2, | R, \mu) A_2(\mathbf{k}_2, +\mathbf{q}_3, \mathbf{k}_2 | R, \mu) M_{32}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3 | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3} A_2(\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1, \mathbf{k}_1 | R, \mu) A_2(\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2, \mathbf{k}_2 | R, \mu) A_2(\mathbf{k}_3 + \mathbf{q}_3, \mathbf{k}_3 | R, \mu) M_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3 | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3);$$

$$M_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3 | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3) = M_{33}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3 | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3) + \sum_{n \geq 4} \sum_{\mathbf{k}_4, \dots, \mathbf{k}_n} M_{3n}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3 | \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n).$$

Вирази для $\Delta\Omega_n(\mu)$ досить складні, тому для спрощення їх розрахунку при $n \geq 3$ доцільно “локалізувати” функції $A_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k} | R, \mu)$, замінюючи їх усередненими значеннями, з вагою $M_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q} | \mathbf{k})$,

$$\langle A_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k} | R, \mu) \rangle_{\mathbf{k}} = M_2^{-1}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{k}} A_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k} | R, \mu) M_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q} | \mathbf{k}) = M_2^{-1}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) F_{21}(\mathbf{q}). \quad (113)$$

У цьому наближенні

$$\Delta\Omega_n \simeq (-1)^{n-1} \frac{1}{n! V^n} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \delta_{\mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{q}_n, 0} \mu_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \prod_{i=1}^n \{M_2^{-1}(\mathbf{q}_i, -\mathbf{q}_i) F_{21}(\mathbf{q}_i)\}, \quad (114)$$

де $\mu_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$ — n -частинкова кумулянтна статична кореляційна функція моделі електронної рідини,

$$\begin{aligned} \mu_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) &= M_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \varepsilon_{\mathbf{q}}^{-1}; \\ \mu_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) &= M_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \prod_{i=1}^n \varepsilon_{\mathbf{q}_i}^{-1} \text{ при } n \geq 3; \end{aligned} \quad (115)$$

$$\varepsilon_{\mathbf{q}} = 1 + \frac{V_q}{V} M_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}).$$

У наближенні локального поля n -частинкові поляризаційні оператори виражаються через $\mu_n^0(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$ та статичну поправку на локальне поле $G_{\mathbf{q}}$:

$$M_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) = \mu_2^0(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \left\{ 1 - G_{\mathbf{q}} \frac{V_q}{V} \mu_2^0(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \right\}^{-1}; \quad (116)$$

$$M_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \simeq \mu_n^0(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \prod_{i=1}^n \left\{ 1 - G_{\mathbf{q}_i} \frac{V_{q_i}}{V} \mu_2^0(\mathbf{q}_i, -\mathbf{q}_i) \right\}^{-1}.$$

Ураховуючи відхилення $S_{ee}(\nu)$ від $S_{ee}^0(\nu)$, в лінійному наближенні щодо оператора $\Delta\hat{R}_x \equiv \hat{R}_x - \hat{\rho}_x$, одержуємо такі поправки до складових (103), (105):

$$\delta(\Delta\Omega_1(\mu)) = \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{q}} V_q \varepsilon_{\mathbf{q}}^{-1} \eta_1^0(\mathbf{q}) F_{21}(\mathbf{q}) + \dots; \quad (117)$$

$$\delta(\Delta\Omega_2(\mu)) = \frac{1}{V^3} \sum_{\mathbf{q}} v_q \varepsilon_{\mathbf{q}}^{-1} F_{21}(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{k}} M_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q} | \mathbf{k}) A_2(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{k} | R, \mu) P_{\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}}(-\mathbf{q}) + \dots.$$

Перехід до змінних канонічного ансамблю виконаймо за традиційною схемою, визначаючи хемічний потенціал μ^* як корінь рівняння $N_k = -\frac{\partial}{\partial \mu} \Omega_k(\mu)$ і обчислюючи вільну енергію $F_k = \Omega_k(\mu^*) + \mu^* N_k$. Оскільки хемпотенціал моделі однорідної електронної рідини μ_e та її вільна енергія F_{EL} добре відомі, розкладімо $\Omega_k(\mu) \equiv \Omega_{EL}(\mu) + \Delta\Omega(\mu)$ в ряд Тейлора в околі точки μ_e , зображаючи шуканий хемічний потенціал як $\mu^* = \mu_e + \Delta\mu$. Тоді поправку $\Delta\mu$ визначаємо з рівняння

$$\sum_{n \geq 2} (\Delta\mu)^{n-1} [(n-1)]^{-1} \{ \Omega_{EL}^{(n)}(\mu_e) + \Delta^{(n)}(\mu_e) \} + \Delta\Omega^{(1)}(\mu_e) = 0, \quad (118)$$

а вільну енергію запишемо так:

$$\begin{aligned}
 F_k &= F_{EL} + \Delta\Omega(\mu_e) + \Delta F; \\
 \Delta F &\equiv - \sum_{n \geq 2} (n-1) (n!)^{-1} (\Delta\mu)^n \{ \Omega_{EL}^{(n)}(\mu_e) + \Delta^{(n)}(\mu_e) \}, \\
 \Omega^{(n)}(\mu_e) &\equiv \frac{\partial^n}{\partial \mu^n} \Omega(\mu) \quad \text{при} \quad \mu \equiv \mu_e.
 \end{aligned} \tag{119}$$

Нетрадиційним моментом нашого підходу є залежність складової $\Delta\Omega(\mu)$ від свого аргументу: від μ залежать не тільки кореляційні функції $\mu_n^0(x_1, \dots, x_n)$, $\eta_n^0(x_1, \dots, x_n)$, але й форм-фактор одноелектронної взаємодії $A_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k} | R, \mu)$, хоч складова, пропорційна μ , відіграє роль поправки. Розв'язуючи рівняння (118) способом ітерацій, одержуємо таку поправку до вільної енергії за рахунок зсуву хемпотенціалу:

$$\begin{aligned}
 \Delta F &= -\frac{1}{2} [\Delta\Omega^{(1)}(\mu_e)]^2 [\Omega_{EL}^{(2)}(\mu_e)]^{-1} - \frac{2}{3} [\Delta\Omega^{(1)}(\mu_e)]^3 \Omega_{EL}^{(3)}(\mu_e) [\Omega_{EL}^{(2)}(\mu_e)]^{-1} \\
 &+ \frac{1}{2} [\Delta\Omega^{(1)}(\mu_e)]^2 \Delta\Omega^{(2)}(\mu_e) [\Omega_{EL}^{(2)}(\mu_e)]^{-2} + \dots
 \end{aligned} \tag{120}$$

Розрахунок похідних $\Omega_{EL}^{(n)}(\mu_e)$ не становить труднощів, вони виражаються через довгохвильову статичну границю n -частинкових поляризаційних операторів,

$$\Omega_{EL}^{(n)}(\mu_e) = -M_n(0, \dots, 0). \tag{121}$$

Оскільки ΔF відіграє роль поправки, то складові формули (120) можна розрахувати наближено, використовуючи для $\Delta\Omega_n(\mu)$ "локалізовану" форму (113), а похідні (121) замінивши на $\frac{\partial^n}{\partial \mu_0^n} \Omega_{EL}^{\text{RPA}}(\mu_0)$, де μ_0 — хемічний потенціал ідеальної системи, $\Omega_{EL}^{\text{RPA}}(\mu_0)$ — наближення хаотичних фаз для термодинамічного потенціалу моделі однорідної електронної рідини,

$$\begin{aligned}
 \Omega_{EL}^{\text{RPA}}(\mu_0) &= -\frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{s}} \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)}] \\
 &+ \frac{1}{2\beta} \sum_{\mathbf{q}, \nu} \ln \left[1 + \frac{V_{\mathbf{q}}}{V} \mu_2^0(x, -x) \right].
 \end{aligned} \tag{122}$$

Таким способом одержуємо $M_n(0, \dots, 0)$ у наближенні post-RPA, наприклад

$$\begin{aligned}
 M_2(0, 0) &= \mu_2^0(0, 0) - \frac{1}{2\beta V} \sum_x V_x \mu_4^0(x, -x, 0, 0) \\
 &+ \frac{1}{2\beta V^2} \sum_x V_x^2 \{ \mu_3^0(x, -x, 0) \}^2,
 \end{aligned} \tag{123}$$

$$M_3(0, 0, 0) = \mu_3^0(0, 0, 0) - \frac{1}{2\beta V} \sum_x V_x \mu_5^0(x, -x, 0, 0, 0)$$

$$\begin{aligned}
 &+ \frac{3}{2\beta V^2} \sum_x V_x^2 \mu_3^0(x, -x, 0) \mu_4^0(x, -x, 0, 0) \\
 &- \frac{1}{\beta V^3} \sum_x V_x^3 \{ \mu_3^0(x, -x, 0) \}^3,
 \end{aligned}$$

і т.д., де V_x — динамічно екранований кулонівський потенціал наближення хаотичних фаз ($V_x = V_q [1 + \frac{V_q}{V} \mu_2^0(x, -x)]^{-1}$), а у функціях $\mu_2^0(x, -x)$, $\mu_3^0(x, -x, 0)$, $\mu_4^0(x, -x, 0, 0)$, ... фігурує хемічний потенціал μ_0 . Функцію $M_2(x, -x)$ у наближенні post-RPA досліджено в праці [12] в ділянці параметра неідеальності $0 \leq r_s \leq 10.0$. Зауважимо, що $M_2(0, 0)$ визначає стисливість, а останню можна обчислити незалежно, виходячи зі значення середньої енергії моделі електронної рідини, розрахованої методом Монте-Карло [13] й апроксимованої аналітичною функцією r_s в праці [14].

Розрахунок похідних $\Delta\Omega^{(n)}(\mu_e)$ ґрунтується на так званих співвідношеннях Ворда, згідно з якими

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \mu_n^0(x_1, \dots, x_n) = \mu_{n+1}^0(x_1, \dots, x_n, 0), \tag{124}$$

що випливає з формули (105). Однак такі співвідношення справедливі також і для n -частинкових кореляційних функцій моделі однорідної електронної рідини,

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \mu_n(x_1, \dots, x_n) = \mu_{n+1}(x_1, \dots, x_n, 0), \tag{125}$$

у чому легко переконатися, використовуючи вирази

(115) для $\mu_n(x_1, \dots, x_n)$ та рівність

$$\frac{\partial}{\partial \mu} M_n(x_1, \dots, x_n) = M_{n+1}(x_1, \dots, x_n, 0), \quad (126)$$

яка впливає зі зображення $M_n(x_1, \dots, x_n)$ у формі розкладів типу (107) за кореляційними функціями базисної системи $\mu_n^0(x_1, \dots, x_n)$.

У результаті розрахунку статистичної суми електрон-ядерної моделі за електронними змінними й переходу до канонічного ансамблю одержуємо ефективний статистичний оператор йонної підсистеми металу

$$\begin{aligned} \hat{P}_{\text{ефф}} &= \exp(-\beta \mu^* N_e) Z_{\mu^*} \\ &= \exp\left\{-\beta \left[F_{EL} + \sum_j \omega_j + \hat{H}_{\text{ефф}}(R) \right]\right\}, \end{aligned} \quad (127)$$

де F_{EL} — вільна енергія моделі однорідної електронної рідини, ω_j — повна енергія j -го йона в однорідній

електронній рідині, а $\hat{H}_{\text{ефф}}(R)$ — ефективний гамільтоніан моделі металу з багаточастинковими взаємодіями. На відміну від звичайного напівфеноменологічного підходу, багаточастинкові взаємодії виникають уже при засередненні за станами локалізованих електронів та в першому порядку теорії збурень за оператором електрон-йонних взаємодій, тобто за відсутності багатоелектронних кореляційних ефектів, а лише завдяки ортогоналізаційним ефектам. Розгляньмо їх на прикладі односоротної моделі металу. Головний внесок у повну енергію міжйонних взаємодій у цьому наближенні зображається у вигляді

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} V_q \sum_{j_1 \neq j_2} Z^*(\mathbf{q}|j_1) Z^*(-\mathbf{q}|j_2) \\ &+ \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} V_q \sum_j \{Z^*(\mathbf{q}|j) Z^*(-\mathbf{q}|j) - Z^*(\mathbf{q}) Z^*(-\mathbf{q})\}. \end{aligned} \quad (128)$$

Тут використано такі позначення:

$$\begin{aligned} Z^*(\mathbf{q}|j) &\equiv Q e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j} - \sum_{\lambda,s} n_{\lambda,s} R_{\lambda j, \lambda j}(\mathbf{q}) - \sum_{\mathbf{k},s} n_{\mathbf{k},s} R_{\mathbf{k},\mathbf{k}}(\mathbf{q}|j), \\ Z^*(\mathbf{q}) &\equiv Q - \sum_{\lambda,s} n_{\lambda,s} r_{\lambda\lambda}(\mathbf{q}) - \sum_{\mathbf{k},s} n_{\mathbf{k},s} r_{\mathbf{k},\mathbf{k}}(\mathbf{q}), \end{aligned} \quad (129)$$

а згідно з формулами (68)–(69),

$$R_{\lambda j, \lambda j}(\mathbf{q}) = e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j} r_{\lambda\lambda}(\mathbf{q}) + \sum_{i(\neq j)} \Delta R_{\lambda j, \lambda j}(\mathbf{q}|i) + \dots, \quad (130)$$

$$R_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}(\mathbf{q}) \equiv \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 + \mathbf{q}} + \sum_j R_{\mathbf{k}\mathbf{k}}(\mathbf{q}|j) = \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 + \mathbf{q}} + \sum_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j} r_{\mathbf{k}\mathbf{k}}(\mathbf{q}) + \sum_{i \neq j} \Delta R_{\mathbf{k}\mathbf{k}}(\mathbf{q}|j, i) + \dots$$

Множники $r_{\lambda\lambda}(\mathbf{q})$, $r_{\mathbf{k}\mathbf{k}}(\mathbf{q})$ від координат йонів не залежать. Якщо знехтувати ефектами перенормування атомних функцій $\varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$, то другий доданок у формулі (128) пропадає, а перший у такому наближенні зводиться до суми двочастинкових взаємодій

$$\frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} V_q \sum_{j_1 \neq j_2} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{j_1} - \mathbf{R}_{j_2})} Z^*(\mathbf{q}) Z^*(-\mathbf{q}), \quad (131)$$

оскільки $Z^*(\mathbf{q}|j) \Rightarrow Z^*(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_j)$. Функція $Z^*(\mathbf{q})$ відіграє роль ефективного заряду йона й ураховує як наявність локалізованих електронів, так і “ортогоналізаційну дірку” навколо нього. $Z^*(\mathbf{q})$ збігається із зарядом ядра Q при $q \rightarrow \infty$ і близька до валентності йона при $q \rightarrow 0$.

У формулі (128) не враховано багаточастинкових обмінних внесків, які звичайно відіграють роль поправок:

$$\begin{aligned} &-\frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} V_q \sum_{j_1 \neq j_2} \sum_s \left\{ \sum_{\lambda_1, \lambda_2} n_{\lambda_1, s} n_{\lambda_2, s} R_{\lambda_1 j_1, \lambda_2 j_2}(\mathbf{q}) R_{\lambda_2 j_2, \lambda_1 j_1}(-\mathbf{q}) \right. \\ &\left. + \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} n_{\mathbf{k}_1, s} n_{\mathbf{k}_2, s} \Delta R_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}(\mathbf{q}|j_1) \Delta R_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1}(-\mathbf{q}|j_2) \right\} \end{aligned} \quad (132)$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} V_q \sum_j \sum_s \left\{ \sum_{\lambda_1, \lambda_2} n_{\lambda_1, s} n_{\lambda_2, s} \left[R_{\lambda_1 j, \lambda_2 j}(\mathbf{q}) R_{\lambda_2, j \lambda_1 j}(-\mathbf{q}) - r_{\lambda_1, \lambda_2}(\mathbf{q}) r_{\lambda_2, \lambda_1}(-\mathbf{q}) \right] \right. \\
 & + \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} n_{\mathbf{k}_1, s} n_{\mathbf{k}_2, s} \left[\Delta R_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}(\mathbf{q}|j) \Delta R_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1}(-\mathbf{q}|j) - r_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}(\mathbf{q}) r_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1}(-\mathbf{q}) \right] \\
 & + 2 \sum_{\mathbf{k}, \lambda} n_{\mathbf{k}, s} n_{\lambda, s} \left[R_{\mathbf{k}, \lambda j}(\mathbf{q}) R_{\lambda j, \mathbf{k}}(-\mathbf{q}) - r_{\mathbf{k}, \lambda}(\mathbf{q}) r_{\lambda, \mathbf{k}}(-\mathbf{q}) \right] \left. \right\} \\
 & - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} V_q \sum_{\mathbf{k}, s} n_{\mathbf{k}, s} n_{\mathbf{k}-\mathbf{q}, s} \sum_j \left\{ \Delta R_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{q}}(\mathbf{q}|j) - r_{\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{q}}(\mathbf{q}) \right\}.
 \end{aligned}$$

Головним членом у формулі (132) є перша сума, а два останні пропадають, якщо знехтувати інтегралами перекривання. Функція $r_{\lambda, \mathbf{k}}(\mathbf{q})$ від координат йонів не залежить і визначена так:

$$\begin{aligned}
 R_{\lambda j, \mathbf{k}}(\mathbf{q}) &= r_{\lambda, \mathbf{k}}(\mathbf{q}) \exp [i \mathbf{R}_j(\mathbf{k} + \mathbf{q})] \\
 &+ \sum_{i(\neq j)} \Delta R_{\lambda, \mathbf{k}}(\mathbf{q}|j, i) + \dots \quad (133)
 \end{aligned}$$

Внесок в енергію міжйонних взаємодій, пропорційний до інтегралів перекривання, дає також оператор кінетичної енергії електронів. Крім того, виникають багатойонні взаємодії за рахунок урахування гібридизаційних ефектів, але ми не будемо їх тут наводити через громіздкість цих виразів.

Як бачимо з формул (66)–(69), у всіх порядках теорії збурень при $n \geq 2$ за оператором $\hat{V}_{ei}(\mu, R)$ виникають багатойонні взаємодії. Наближення (70), (83) дають провідні члени цих взаємодій, структура яких відповідає результатам напівфеноменологічного підходу. У цьому наближенні

$$\begin{aligned}
 F_{21}(\mathbf{q}) &\Rightarrow S_{-\mathbf{q}} f_{21}(\mathbf{q}), & F_{22}(\mathbf{q}) &\Rightarrow S_{\mathbf{q}} S_{-\mathbf{q}} f_{22}(\mathbf{q}), \\
 F_{31}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) &\Rightarrow S_{-\mathbf{q}_1} f_{31}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3), & (134) \\
 F_{32}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) &\Rightarrow S_{-\mathbf{q}_1} S_{-\mathbf{q}_2} f_{32}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3), \\
 F_{33}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) &\Rightarrow S_{-\mathbf{q}_1} S_{-\mathbf{q}_2} S_{-\mathbf{q}_3} f_{33}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3),
 \end{aligned}$$

і т. д., де $f_{21}(\mathbf{q})$, $f_{22}(\mathbf{q})$, $f_{31}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3)$ є узагальненнями функції Кокрана [15], вони не залежать від координат йонів і визначаються формулами (109), (112) при заміні $A_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$ на $a_2(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$.

У випадку бінарної моделі металу, згідно з формулою (83), необхідно ввести сортові функції Кокрана,

$$F_{21}(\mathbf{q}) \Rightarrow \sum_{\mathbf{c}} S_{-\mathbf{q}}^{\mathbf{c}} f_{21}^{\mathbf{c}}(\mathbf{q}),$$

$$F_{22}(\mathbf{q}) \Rightarrow \sum_{c_1, c_2} S_{\mathbf{q}}^{c_1} S_{-\mathbf{q}}^{c_2} f_{22}^{c_1, c_2}(\mathbf{q}); \quad (135)$$

$$F_{31}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) \Rightarrow \sum_{\mathbf{c}} S_{-\mathbf{q}_1}^{\mathbf{c}} f_{31}^{\mathbf{c}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3), \dots$$

Хоча нелокальність електрон-йонних взаємодій є принциповою рисою мікроскопічного підходу, коректна “локалізація” не призводить до помітного погіршення результатів. Для демонстрації цього факту ми розраховали ефективні двойонні потенціали для літію в наближенні двоелектронних кореляцій, тобто за формулою (105) в апроксимації (134) та первісного міжйонного потенціалу у формі (131):

$$\Phi_2(R) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} \Phi_2(\mathbf{q}), \quad (136)$$

$$\begin{aligned}
 \Phi_2(\mathbf{q}) &= V_q Z^*(\mathbf{q}) Z^*(-\mathbf{q}) \\
 &- \frac{1}{V} \left\{ f_{22}(\mathbf{q}) - \frac{V_q}{V \varepsilon_q} f_{21}(\mathbf{q}) f_{21}(-\mathbf{q}) \right\}.
 \end{aligned}$$

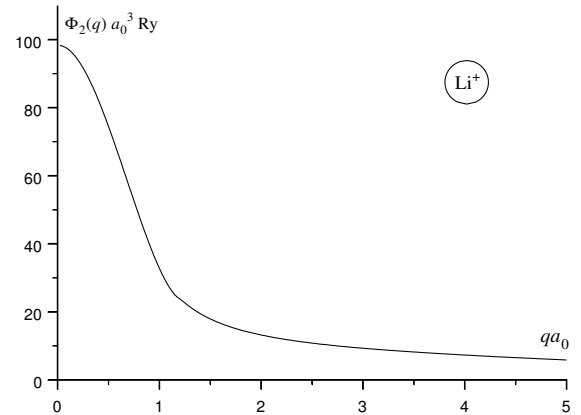


Рис. 7. Зображення Фур'є ефективного двойонного потенціалу $\Phi_2(\mathbf{q})$ для металічного літію, розрахованого за формулою (136).

Поляризаційний оператор та функція статичної діелектричної проникності використані в наближенні локального поля з поправкою $G(\mathbf{q})$ у формі [16]. Результат розрахунку функції $\Phi_2(\mathbf{q})$ за формулою (136) зображено на рис. 7.

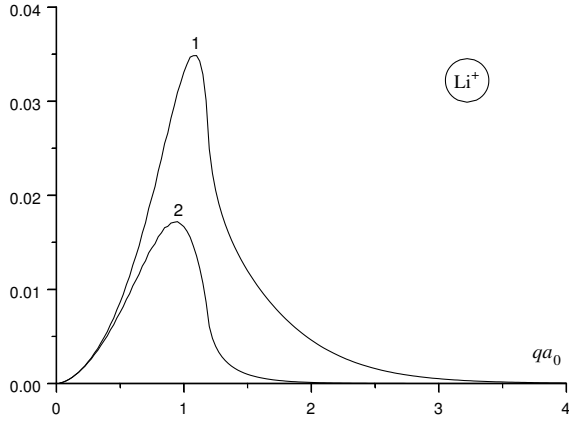


Рис. 8. Відносне відхилення функції $\Phi_2(\mathbf{q})$, розрахованої за формулами (113) (крива 1) та (137) (крива 2), від “точного” значення, обчисленого за формулою (136).

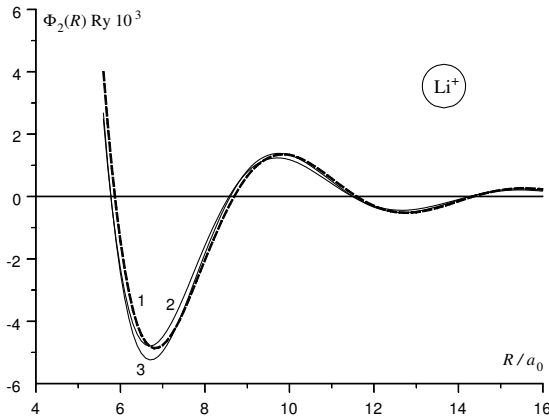


Рис. 9. Ефективний двойонний потенціал металічного літію в координатному зображенні, розрахований у різних наближеннях: крива 1 відповідає формулі (136), крива 2 — (113), крива 3 — (137).

На рис. 8 подано відносне відхилення функції $\Phi_2(q)$, розрахованої за формулами (113) (крива 1) та за формулою

$$\Phi_2(\mathbf{q}) = V_q Z^*(\mathbf{q}) Z^*(-\mathbf{q}) - \frac{1}{V} f_{22}(\mathbf{q}) \left\{ 1 + \frac{M_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q})}{V} V_q \right\}^{-1} \quad (137)$$

(крива 2), від “точного” значення, обчисленого за формулою (136). На рис. 9 подано потенціал двойонної взаємодії в координатному зображенні $\Phi_2(R)$ у

трьох розглянутих вище наближеннях. Як бачимо з рисунків, в імпульсному та координатному зображеннях результати цих наближень близькі між собою, що дає підставу використовувати локалізований форм-фактор при розрахунку внесків вищого порядку за оператором електрон–йонних взаємодій.

ІХ. ВИСНОВКИ

Відсутність точних розв’язків для реалістичних моделей систем багатьох взаємодіючих частинок, досвід використання базисних систем відліку в задачах класичної статистики [17] та метод псевдопотенціалу в електронній теорії твердих тіл [18] є достатнім обґрунтуванням для застосування базисного підходу в мікроскопічній теорії квантових систем. Побудова базису зображення, адекватного цій фізичній моделі, вибір статистичного базису (reference system) для організації теорії збурень та розрахунок фізичних характеристик моделі — такі основні етапи використання базисного підходу в конкретній фізичній задачі. Можливість вибору різних базисів зображення та різних статистичних базисів зумовлює деяку неоднозначність проміжних результатів або ж фізичних характеристик при умові врахування внесків діяграм нижчого порядку теорії збурень. Однак це не може викликати заперечення проти базисного підходу, адже принципово всі базиси зображення еквівалентні між собою, як і всі статистичні базиси також. Швидка збіжність у практичних розрахунках досягається вибором “оптимальних” базисів, орти яких близькі до хвильових функцій одноелектронних станів у фізичній системі.

У випадку металічних систем вибір базису зображення для опису електронної підсистеми є майже очевидним. Ми реалізували поетапний спосіб побудови змішаного базису, до якого входять хвильові функції електронів, локалізованих на ядрах, та ортогональні до них функції з асимптотикою плоских хвиль на великих відстанях від ядер.

Використання в ролі статистичного базису підсистеми локалізованих електронів дає змогу побудувати в межах мікроскопічної теорії гамільтоніян електрон–йонної моделі, у якому, на відміну від напівфеноменологічного підходу, фігурують ефективні взаємодії, багаточастинкові як щодо електронів, так і йонів. Однією з основних ознак форм-факторів є їх нелокальність, тобто залежність від хвильових векторів електронів. Оболонкова структура форм-факторів — залежність від квантових станів локалізованих електронів — набагато складніша, ніж нелокальних форм-факторів напівфеноменологічного підходу. Ми дослідили роль різних факторів у формуванні ефективних електрон–йонних взаємодій — ортогоналізаційних, кореляційних та обмінних ефектів, а також вплив варіації базисних атомних функцій.

Ортогональність базисних функцій приводить до появи перехресних ефектів (зумовлених одночасним впливом йонів різних сортів) у випадку електрон–йонного гамільтоніяна бінарної металічної системи.

Узагальнення на випадок багатосортної системи не викликає нових труднощів.

При переході до йонної моделі металу нелокальність ефективних електрон-йонних взаємодій, а також їх багаточастинковість щодо електронів вимагає розробки нової схеми засереднення за електронними змінними, відмінної від традиційної схеми напівфеноменологічного підходу [19,20]. Уведення \mathbf{k} -компонент n -частинкових поляризаційних операторів моделі однорідної електронної рідини та багаточастинкових функцій Кокрана дало нам змогу записати ряд

теорії збурень за оператором нелокальних електрон-йонних взаємодій без будь-яких наближень.

Показано, що в межах базисного підходу причиною появи багаточастинкових взаємодій у йонній моделі металу є не тільки n -частинкові міжелектронні кореляції, а й ефекти ортогоналізації та гібридизації.

Базисний підхід дає змогу коректно враховувати різні ефекти, недоступні в межах напівфеноменологічного підходу, або ж проводити оцінку таких ефектів і будувати адекватні моделі.

-
- [1] М. В. Ваврух, Т. Є. Крохмальський, Физ. мет. металлов. **59**, 864 (1985).
 [2] М. В. Ваврух, Я. М. Мулява, Журн. фіз. досл. **1**, 257 (1997).
 [3] М. В. Ваврух, С. П. Коваль, П. Н. Якибчук, Металлофиз. нов. технол. **22**, 138 (2000).
 [4] Н. Н. Боголюбов, *Избранные труды. Т. 2* (Київ, Наукова думка, 1970).
 [5] M. D. Girardeau, J. Math. Phys. **12**, 165 (1971).
 [6] З. А. Гурский, Б. А. Гурский, Укр. физ. журн. **21**, 1603 (1976).
 [7] М. В. Ваврух, В. Б. Солов'ян, Укр. фіз. журн. **36**, 150 (1991).
 [8] В. В. Фурман, П. М. Якибчук, Журн. фіз. досл. **1**, 134 (1996).
 [9] M. Vavruk, T. Krokhmalkii, Phys. Status Solidi B **168**, 519 (1991).
 [10] М. В. Ваврух, Т. Е. Крохмальський, Укр. физ. журн. **32**, 621 (1987).
 [11] М. В. Ваврух, Физ. низ. темп. **22**, 767 (1996).
 [12] M. Vavruk, T. Krokhmalkii, Phys. Status Solidi B **169**, 451 (1992).
 [13] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
 [14] S. H. Vosko, L. Wilk, N. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
 [15] У. А. Харрисон, *Псевдопотенциалы в теории металлов* (Мир, Москва, 1968).
 [16] K. Utsumi, S. Ichimaru, Phys. Rev. B. **24**, 7385 (1981).
 [17] И. Р. Юхновский, М. Ф. Головкин, *Статистическая теория классических равновесных систем* (Київ, Наукова думка, 1980).
 [18] В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр, *Теория псевдопотенциала* (Мир, Москва, 1973).
 [19] Е. Г. Бровман, Ю. М. Каган, Журн. эксп. теор. физ. **52**, 558 (1967).
 [20] Е. Г. Бровман, Ю. М. Каган, А. Холас, Журн. эксп. теор. физ. **61**, 2429 (1971).

A REFERENCE SYSTEM APPROACH IN THE NORMAL METALS MICROSCOPIC THEORY

M. V. Vavruk¹, S. P. Koval¹, Solovyan²

¹ *The Ivan Franko National University of Lviv, Department for Astrophysics, 8 Kyrylo and Mefodij Str., Lviv, UA-79005, Ukraine*

² *Institute for Condensed Matter Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 1 Svientsitskii St., Lviv, UA-79011, Ukraine*

A reference system approach for the description of metallic systems models suggested in authors' papers is generalized and completed. The hierarchy of fundamental model Hamiltonians is constructed within the frames of the microscopic many-electron theory: electron-nuclei model, electron-ion model, ion-ion model of metal. The structure of many-particle effective interactions in electron-ion and ion models and their dependence on different correlation effects is investigated. Major distinctions of the microscopic reference system approach unlike the traditional semiphenomenological one are analysed.