

СТАНИ ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНИХ ДОМІШОК У РІДКОМУ ЛУЖНОМУ МЕТАЛІ

Ю. К. Рудавський, Г. В. Понеділок, М. І. Клапчук
Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

(Отримано 10 вересня 2004 р.; в остаточному вигляді – 6 грудня 2004 р.)

Досліджено зарядовий та магнетний стани електронегативних (газових) домішок у розплавах рідких лужних металів. Гамільтоніан системи є узагальненням моделі Андерсона, де додатково враховано процеси пружного й непружного розсіяння електронів провідності на йонах металу та на зарядженій домішці. Розраховано одноелектронні функції Гріна в межах наближення Гартрі–Фока. Отримано систему самоузгоджених рівнянь для розрахунку електронного спектра, зарядового та спін-поляризованого стану домішки. Проведено чисельний аналіз рівнянь для атома кисню в рідкому натрії. Розраховано залежність ефективного заряду домішки від модельних параметрів, досліджено умови виникнення локалізованого магнетного моменту домішки.

Ключові слова: рідкі метали, газові домішки, ефективний заряд домішки, магнетний момент домішки, модель Андерсона.

ВСТУП

Дослідженню станів електронегативних (газових) домішок у розплавах лужних металів присвячено багато експериментальних та теоретичних праць [1–3]. Зацікавлення цією задачею стимулюється важливими технологічними завданнями забезпечення корозійної стійкості конструкційних матеріалів, що перебувають у контакті з рідкометалевими теплоносіями. Газові домішки в рідких лужних металах навіть дуже малої концентрації ($c < 0.05\%$) відіграють негативну роль каталізаторів, що приводить до інтенсифікації процесів корозії. Обговорення експериментальних даних, а також короткий огляд літератури, де вивчалися такі системи, можна знайти в [4, 5].

Термодинамічні методи дослідження станів домішок у конденсованих металічних системах дають змогу визначити інтегральні (макроскопічні) характеристики розплавів, побудувати діаграми станів. Однак чинники, що визначають квантові стани домішок у сплавах на атомно-молекулярному рівні, при термодинамічних методах дослідження не завжди можна однозначно виявити. Це особливо характерно для систем, у яких відсутня адитивність макроскопічних фізичних величин за концентрацією складових компонентів.

Основними спостережуваними величинами фізики мікроскопічних процесів у металевих розплавах є ефективний заряд та магнетний момент домішок, їх хемічний потенціал або коефіцієнт активності. Важливою характеристикою є також засереднені параметри просторової конфігурації найближчого оточення домішкового атома (міжатомні віддалі, кількість сусідів у найближчих конфігураційних сферах тощо). Це зумовлено тим, що в рідких металах за умови високих температур і тисків газові домішки не завжди

утворюють стабільні молекулярні комплекси, а є динамічними утвореннями з певним часом життя.

У розділі I обговорено мікроскопічну модель, яка описує стан електронегативної домішки в розплаві лужного металу. Гамільтоніан задачі базується на головних засадах моделі Андерсона [6], яка узагальнена шляхом урахування пружного та непружного розсіяння електронів на нейтральній і зарядженій домішці. Якісну й кількісну оцінку модельних параметрів гамільтоніана, дослідження меж застосовності запропонованої моделі до опису конкретних систем докладно обговорено в праці [4]. Виникнення зарядового і спін-поляризованого станів домішки трактовано як процес гібридизації вільних і локалізованих електронних станів під дією поляризаційного потенціалу домішки.

Вибір модельного псевдопотенціалу взаємодії електронів з негативними йонами атомів O, C, F, Cl, аналіз параметрів псевдопотенціалу проведено у праці [5]. На основі запропонованого модельного псевдопотенціалу у статті [7] обчислено питомий опір рідкого натрію з домішками кисню, отримано залежність домішкового питомого опору від зарядового стану домішок та їх концентрації.

Метою нашої статті є розрахунок ефективного заряду та магнетного моменту домішки на основі запропонованого модельного гамільтоніана. У розділі II розраховано одноелектронні функції Гріна [8] із застосуванням до вищих функцій Гріна наближення середнього поля для замикавання ланцюжка рівнянь. Отримано систему трансцендентних рівнянь самоузгодження, з яких розраховується ефективний заряд та магнетний момент ізольованої домішки. В останньому розділі праці наведено дані чисельного розв'язування одержаних рівнянь для конкретних систем, проаналізовано й обговорено результати роботи.

I. МОДЕЛЬ СИСТЕМИ “МЕТАЛЕВИЙ РОЗПЛАВ + ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНА ДОМІШКА”

Розглянемо окрему газову домішку, розчинену в рідкому лужному металі. Рідкометалева фаза опишемо в межах електрон-йонної моделі, яка для лужних металів дає задовільні результати розрахунків електронних, структурних та термодинамічних властивостей.

Нехай $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$ — координати атомів металевого розплаву, які приймають довільні випадкові значення в об’ємі V . Домішковий атом має координату \mathbf{R}_0 . Повний гамільтоніан моделі в координатному зображенні виберемо таким:

$$\hat{H} = H_{cl} + \hat{H}_{el-i} + \hat{H}_{el-el}. \quad (1)$$

Оператор енергії електрон-йонної взаємодії запишемо в такій формі:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el-i} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{1 \leq i \leq N} \Delta_i + \sum_{1 \leq i \leq N} \sum_{1 \leq j \leq N} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|) \\ & + \sum_{1 \leq i \leq N} V_0(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_0|). \end{aligned} \quad (2)$$

Тут $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ — координати електронів металеві підсистеми, кількість яких через одновалентність лужних елементів збігається з кількістю атомів металу. Припускається, що електрони валентної оболонки домішки залишаються локалізованими на домішці і не гібридизуються зі станами електронів провідності. Псевдопотенціали $V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|)$ та $V_0(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_0|)$ описують розсіяння електронів на йонах металу та нейтральній домішці відповідно.

Останній доданок у гамільтоніані (1) — енергія парної міжелектронної взаємодії

$$\hat{H}_{el-el} = \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i \neq j \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i \neq j \leq N} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (3)$$

Неоператорна частина H_{cl} описує енергію класичної міжйонної взаємодії, роль якої в нашій моделі зводиться до формування структури рідкометалевої системи з домішкою, що задається модельними багаточастинковими функціями розподілу.

Як базис для розкладу польових електронних операторів під час переходу до зображення вторинного квантування використано плоскі хвилі $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = V^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ та локалізовану на домішці s -орбіталь

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{1}{\pi r_p^3}} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|}{r_p}\right). \quad (4)$$

Тут r_p — параметр, що певним чином може бути виражений через ефективний розмір електронегативного йона. Хвильовий вектор \mathbf{k} набуває значень з квазінеперервного простору імпульсного Λ , породженого періодичними граничними умовами на протилежних гранях куба об’єму $V = l^3$. Зауважимо, що орбіталь (4) не є ортогональною до сукупності плоских хвиль $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Крім цього, включення орбіталі (4) до складу базису приводить до його переповнення. Однак похибки, внесені такою наближеною процедурою, не вплинуть на правильність якісної фізичної картини.

У зображенні вторинного квантування оператор (1) з урахуванням лише певного класу кулонівських міжелектронних взаємодій записується у вигляді

$$\begin{aligned} \hat{H} = & H_{cl} + \sum_{\mathbf{k} \in \Lambda} \sum_{\sigma = \pm 1} E_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma = \pm 1} E_0 d_{0\sigma}^+ d_{0\sigma} \\ & + \sum_{\mathbf{k} \in \Lambda} \sum_{\mathbf{q} \in \Lambda} \sum_{\sigma = \pm 1} \left(V_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma} + V_{\mathbf{q}}^{(0)} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma} \right) + \sum_{\sigma = \pm 1} U_0 \hat{n}_{0\sigma} \hat{n}_{0,-\sigma} \\ & + \sum_{\mathbf{k} \in \Lambda} \sum_{\sigma = \pm 1} \left(W_{\mathbf{k},0} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ d_{0\sigma} + W_{\mathbf{k},0}^* d_{0\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} \right) + \sum_{\mathbf{k} \in \Lambda} \sum_{\mathbf{q} \in \Lambda} \sum_{\sigma, \sigma' = \pm 1} P_{\mathbf{q},0} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma} \hat{n}_{0\sigma'} \\ & + \sum_{\mathbf{k} \in \Lambda} \sum_{\sigma \neq \sigma'} \left(U_{\mathbf{k},0} \hat{n}_{\sigma'} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ d_{0\sigma} + U_{\mathbf{k},0}^* d_{0\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} \hat{n}_{0\sigma'} \right). \end{aligned} \quad (5)$$

Тут $a_{\mathbf{k}\sigma}(a_{\mathbf{k}\sigma}^+)$ та $d_{0\sigma}(d_{0\sigma}^+)$ — ферміївські оператори знищення (народження) електронів у станах $\{\mathbf{k}, \sigma\}$ і $\{\psi_0, \sigma\}$, де $\sigma = \pm 1$ — квантове спінове число, яке при-

ймає два значення, що відповідають двом можливим орієнтаціям електронного спіну щодо осі квантування. Величина $E_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$ — спектр енергії елект-

ронів у станах $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, а E_0 — енергія локалізованого електронного стану $\psi_0(\mathbf{r})$. Величина $\hat{n}_{0\sigma} = d_{0\sigma}^+ d_{0\sigma}$ — оператор числа електронів з проекцією спіну σ , які локалізовані на домішковому атомі.

Матричні елементи $V_{\mathbf{q}}$ та $V_{\mathbf{q}}^{(0)}$ характеризують процеси пружного розсіяння електронів на йонах металу й домішці:

$$V_{\mathbf{q}} = \frac{1}{N} \sum_{1 \leq j \leq N} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j} v(q), \quad V_{\mathbf{q}}^{(0)} = e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_0} v_0(q). \quad (6)$$

Формфактори модельних потенціалів розсіяння

$$v(q) = \rho \int_V V(|\mathbf{r}|) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad v_0(q) = \frac{1}{V} \int_V V_0(|\mathbf{r}|) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

залежать лише від модуля імпульсу передачі \mathbf{q} завдяки припущенню про локальність псевдопотенціалів $V(|\mathbf{r}|)$ і $V_0(|\mathbf{r}|)$. Величина $\rho = N/V$ — атомна густина рідкометалевої компоненти.

Локальність ефективного потенціалу є наслідком припущення про його сферичну симетричність та врахування лише зв'язаних s -станів у цьому потенціалі. Нелокальність потенціалу може бути суттєвою при розрахунку структури ближнього порядку домішки. При дослідженні ефективного заряду й магнетного моменту домішки, а також енергії сольватації домішки в розплавах металу нелокальність модельного потенціалу не є суттєвою і може бути опосередковано врявована підбором вільних параметрів.

Процеси непружного розсіяння електронів, зумовлені їх переходом з локалізованого на домішці стану в делокалізований стан \mathbf{k} і навпаки, характеризуються матричним елементом

$$W_{\mathbf{k},0} = \frac{1}{\sqrt{V}} \int_V e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_{\mathbf{r}}}{2m} + V_{\text{LF}}(\mathbf{r}) \right) \psi_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (7)$$

Тут

$$V_{\text{LF}}(\mathbf{r}) = V_0(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|) + \sum_{1 \leq j \leq N} V(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) \quad (8)$$

потенціал внутрішнього локального поля, яке діє на електрон, що перебуває в точці $\mathbf{r} \in V$ з боку йонів металу й домішкового атома.

Доданок $\sum_{\sigma=\pm 1} U_0 \hat{n}_{0\sigma} \hat{n}_{0,-\sigma}$ в гамільтоніані (5) походить від оператора кулонівської взаємодії електронів й описує хаббардівське відштовхування електронів інтенсивності U_0 , що локалізовані на домішковому атомі. Параметр взаємодії

$$U_0 = \iint_V d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\psi_0(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\psi_0(\mathbf{r}_2)|^2 = \frac{5}{8} \frac{e^2}{r_p},$$

що, наприклад, для атома кисню може становити величину порядку 15 еВ.

Інші доданки в гамільтоніані (5) описують процеси пружного й непружного розсіяння електронів на зарядженій домішці. Матричні елементи, що характеризують інтенсивність процесів останніх двох типів, мають вигляд

$$U_{\mathbf{k},0} = \frac{1}{\sqrt{V}} \int_V e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \tilde{\Phi}(\mathbf{r}) \psi_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (9)$$

$$P_{\mathbf{k},0} = \frac{1}{V} \int_V e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \tilde{\Phi}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (10)$$

Величина

$$\tilde{\Phi}(\mathbf{r}) = \int_V \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) |\psi_0(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r}',$$

яка входить у формули (9)–(10), має зміст потенціальної енергії електрона в полі, яке створюється локалізованим на орбіталі $\psi_0(\mathbf{r})$ електроном.

Матричні елементи $W_{\mathbf{k},0}$, $U_{\mathbf{k},0}$ та $P_{\mathbf{k},0}$ оператора Гамільтона (5) зручно записати в іншому вигляді, виділивши явно структурні множники:

$$U_{\mathbf{k},0} = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_0} u(k), \quad P_{\mathbf{k},0} = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_0} p(k),$$

$$W_{\mathbf{k},0} = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_0} w(k).$$

Функції модуля хвильового вектора

$$u(k) = \frac{1}{\sqrt{V}} \int_V e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \tilde{\Phi}(\mathbf{r}) \psi_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

$$p(k) = \frac{1}{V} \int_V e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \tilde{\Phi}(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

$$w(k) = \frac{1}{\sqrt{V}} \int_V e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_{\mathbf{r}}}{2m} + V_{\text{LF}}(\mathbf{r}) \right) \psi_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

вже не залежать від вузлового індексу й розраховуються в системі координат, зв'язаній з домішковим атомом. Їхній аналітичний вигляд

$$u(k) = 8 \sqrt{\frac{\pi r_p^3}{V}} \frac{e^2}{r_p} \frac{33 + k^2 r_p^2}{(1 + k^2 r_p^2)(9 + k^2 r_p^2)^2}, \quad (11)$$

$$p(k) = \frac{4\pi e^2}{V k^2} \left[1 - \frac{k^2 r_p^2}{(4 + k^2 r_p^2)} \left(1 + \frac{4}{4 + k^2 r_p^2} \right) \right]. \quad (12)$$

Коефіцієнтні функції $w(k)$, що описують інтенсивності електронних переходів “делокалізовані стани — ло-

калізовані стани домішкового атома”, зображаються такою формулою:

$$w(k) = E_k \langle \mathbf{k} | 0 \rangle + \sum_{\mathbf{q}} (V_{\mathbf{q}} + v_0(q)) \langle \mathbf{k} - \mathbf{q} | 0 \rangle. \quad (13)$$

Тут $\mathbf{R}_{j0} \equiv \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_0$ — радіус-вектори, що визначають положення йонів металу щодо домішкового атома, який перебуває в точці \mathbf{R}_0 . Інтеграл перекриття орбіталей

$$\langle \mathbf{k} | 0 \rangle = \sqrt{\frac{\pi r_p^3}{V}} \frac{8}{(1 + k^2 r_p^2)^2}.$$

Слід звернути увагу на другий доданок у $w(k)$. Він описує переходи, викликані потенціалними полями локального оточення атома домішки і, природно, має випадковий характер, залежний від структури найближчого порядку. Це є особливою властивістю андерсонівських гібридаційних членів гамільтоніяна структурно неупорядкованих електронних моделей.

Проаналізуємо ще деякі параметри мікроскопічної моделі розплаву, щоб визначити умови застосовності гамільтоніяна (5) для опису конкретних фізичних систем. Параметри потенціалів йон-йонної та йон-електронної взаємодій металічної компоненти розплаву — лужного металу — досить повно досліджені й апробовані. Тому тут не будемо обговорювати ці величини, припускаючи, що для конкретних числових розрахунків можна скористатись відомими модельними псевдопотенціалами.

Ефективний потенціал взаємодії електронів з нейтральними домішками виберемо в такому модельному вигляді [5]:

$$V_0(r) = \frac{Ae^{-r/r_p}}{r^2} - \frac{\alpha}{(r^2 + r_p^2)^2}, \quad (14)$$

де $A > 0$, $\alpha > 0$, $r_p > 0$ — підгінні параметри потенціалу, які підлягають визначенню через експериментальні дані. Фур’є-образ $v_0(q)$ псевдопотенціалу (14) подаємо таким аналітичним виразом:

$$v_0(q) = \frac{4\pi A e^2}{q} \operatorname{arctg}(qr_p) - \frac{\alpha \pi^2 e^2}{r_p} e^{-qr_p}. \quad (15)$$

Псевдопотенціал (14) на великих віддальях має асимптотику $V_0(r) \sim -\alpha/r^4$. Така його асимптотична поведінка зумовлена поляризаційними ефектами, що забезпечують притягання електрона і його локалізацію на домішці. Перший доданок виразу (14) є деякою аналітичною апроксимацією відштовхувальної взаємодії електрона з нейтральною домішкою. Атомна поляризація α і параметр r_p наближено оцінені для вільних негативних йонів і дані про них наведені у літературі [9], [10]. Параметр A можна визначити з фізичних міркувань. По-перше, будемо вимагати, щоб серед

власних значень рівняння Шредингера для електрона в полі потенціалу (14) містився хоча б один локалізований рівень. Відомо, що спектр зв’язаних станів потенціалу, що спадає швидше від кулонівського, складається зі скінченної кількості енергетичних рівнів або може зовсім їх не містити. Із усіх можливих стаціонарних енергетичних рівнів рівняння Шредингера для потенціалу (14) можна розглядати лише рівень, що відповідає основному стану. Щобільше, цілком коректним є припущення, що енергія рівня основного стану

$$E_0 = 4\pi \int_0^\infty r^2 \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d\psi_0}{dr} \right)^2 + V_0(r) \psi_0^2(r) \right] dr$$

збігається з енергією спорідненості, яку експериментально знайдено для всіх газових домішок. Отже, рівняння для визначення параметра A

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2mr_p^2} + \frac{4Ae^2}{3r_p^2} - \frac{4\alpha I e^2}{r_p^4},$$

де число $I = \int_0^\infty [x^2/(1+x^2)^2] e^{-2x} dx \approx 0.0549$. В атомній системі одиниць параметр $A = 3/4 r_p^2 E_0 + 3\alpha I/r_p^2 - 3/4$. Дослідження ефективності запропонованого модельного псевдопотенціалу до опису електронегативних йонів ряду газових домішок, порівняння з іншими модельними псевдопотенціалами та з експериментальними даними можна знайти в працях [5], [7].

На завершення цього розділу ще раз повернімося до аналізу моделі (5). У нашій моделі нехтуємо енергією кулонівської взаємодії між електронами, що перебувають у “вільних” станах і енергією відштовхування між локалізованими на домішці та вільними електронами. Хвильові функції вільних станів поширюються на весь об’єм, тоді як хвильові функції зв’язаних на домішці станів локалізовані в об’ємі порядку r_p^3 . Через це вільні електрони ефективніше екрануються, ніж електрони атомних локалізованих станів. Тому, якщо величина U_0 може бути близько 10 eV, то для вільних електронів енергія кулонівської взаємодії в лужних металах має порядок 1 eV.

II. ОДНОЕЛЕКТРОННІ ФУНКЦІЇ ГРІНА. НАБЛИЖЕННЯ СЕРЕДНЬОГО ПОЛЯ

До аналізу описаної моделі застосуємо метод рівнянь руху для функцій Гріна. За означенням, двочасові запізнювані температурні функції Гріна [8]

$$\langle \langle \hat{A}(t) | \hat{B}(t') \rangle \rangle = -i\theta(t-t') \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')]_+ \rangle, \quad (16)$$

де $\hat{A}(t)$ і $\hat{B}(t')$ — довільні оператори з набору $\{a; a^+; d; d^+\}$, записані у представленні Гайзенберга:

$$\hat{A}(t) = e^{i(\hat{H}-\mu\hat{N})t} \hat{A} e^{-i(\hat{H}-\mu\hat{N})t}. \quad (17)$$

Тут μ — хімічний потенціал електронної підсистеми, а \hat{N} — оператор числа електронів. Символ $\langle(\dots)\rangle$ в означенні (16) означає термодинамічне середнє за ве-

ликим канонічним ансамблем Гіббса з повним гамільтоніаном моделі.

Зручно проводити обчислення з частотними Фур'є-компонентами функцій (16), визначених співвідношенням

$$\langle\langle\hat{A}|\hat{B}\rangle\rangle_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle\hat{A}(t)|\hat{B}(t')\rangle\rangle \exp[i\omega(t-t')] d(t-t').$$

Функції Гріна $\langle\langle\hat{A}|\hat{B}\rangle\rangle_\omega$ задовольняють рівняння руху

$$\omega\langle\langle\hat{A}|\hat{B}\rangle\rangle_\omega = \langle[\hat{A}, \hat{B}]_+\rangle + \langle\langle[\hat{A}, H]_-\hat{B}\rangle\rangle_\omega. \quad (18)$$

Корелятор $\langle\hat{B}(0)\hat{A}(t)\rangle$ виражається через функції $\langle\langle\hat{A}|\hat{B}\rangle\rangle_\omega$ за спектральною теоремою

$$\langle\hat{B}(0)\hat{A}(t)\rangle = \frac{i}{2\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\langle\langle\hat{A}(t)|\hat{B}(0)\rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} - \langle\langle\hat{A}(t)|\hat{B}(0)\rangle\rangle_{\omega-i\varepsilon}}{1 + \exp(\beta\omega)} e^{-i\omega t} d\omega, \quad (19)$$

де $\beta^{-1} = k_B T$ — температура в енергетичних одиницях, k_B — стала Больцмана.

Розгляньмо квадратну матрицю, елементами якої є одноелектронні функції Гріна

$$\mathbf{G}(\omega) = \begin{pmatrix} G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) & M_{\mathbf{k},0}^\sigma(\omega) \\ M_{0,\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) & L_{0,0}^\sigma(\omega) \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \langle\langle a_{\mathbf{k}\sigma} | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega & \langle\langle a_{\mathbf{k}\sigma} | d_{0\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \\ \langle\langle d_{0\sigma} | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega & \langle\langle d_{0\sigma} | d_{0\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \end{pmatrix}. \quad (20)$$

Запишімо рівняння руху (18) для кожної компоненти матричної функції Гріна (20). Одночастинкова функція Гріна електронів у делокалізованих станах задовольняє рівняння

$$\begin{aligned} (\omega - E_{\mathbf{k}})G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) &= \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} + \sum_{\mathbf{q}} (V_{\mathbf{q}} + V_{\mathbf{q}}^{(0)})G_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) + W_{\mathbf{k},0}M_{0,\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) \\ &+ U_{\mathbf{k},0}\langle\langle \hat{n}_{0,-\sigma} d_{0\sigma} | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega + \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\sigma'} P_{\mathbf{q},0}\langle\langle \hat{n}_{0\sigma'} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma} | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega. \end{aligned} \quad (21)$$

Для змішаних (недіагональних) функції Гріна рівняння будуть такими:

$$\begin{aligned} (\omega - E_{\mathbf{k}})M_{\mathbf{k},0}^\sigma(\omega) &= \sum_{\mathbf{q}} (V_{\mathbf{q}} + V_{\mathbf{q}}^{(0)})M_{\mathbf{k}-\mathbf{q},0}^\sigma(\omega) + W_{\mathbf{k},0}L_{0,0}^\sigma(\omega) + U_{\mathbf{k},0}\langle\langle \hat{n}_{0,-\sigma} d_{0\sigma} | d_{0\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \\ &+ \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\sigma'} P_{\mathbf{q},0}\langle\langle \hat{n}_{0,\sigma'} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma} | d_{0\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega, \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} (\omega - E_0)M_{0,\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) &= \sum_{\mathbf{k}} W_{\mathbf{k},0}^* G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) + U_0\langle\langle \hat{n}_{0,-\sigma} d_{0\sigma} | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega + \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \sum_{\sigma'} P_{\mathbf{q},0}\langle\langle a_{\mathbf{k},\sigma'}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma'} d_{0\sigma} | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \\ &+ \sum_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k},0}\langle\langle a_{\mathbf{k},-\sigma}^+ d_{0,-\sigma} d_{0\sigma} | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega + \sum_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k},0}^*\langle\langle (d_{0,-\sigma}^+ a_{\mathbf{k},-\sigma} d_{0,\sigma} + a_{\mathbf{k}\sigma} \hat{n}_{0,-\sigma}) | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega. \end{aligned} \quad (23)$$

Рівняння руху для одночастинкової локалаторної функції Гріна має таку структуру:

$$\begin{aligned}
 (\omega - E_0)L_{0,0}^\sigma(\omega) &= 1 + \sum_{\mathbf{k}} W_{\mathbf{k},0}^*(\omega)M_{\mathbf{k},0}^\sigma(\omega) + U_0 \langle \langle \hat{n}_{0,-\sigma} d_{0\sigma} | d_{0\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega + \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \sum_{\sigma'} P_{\mathbf{q},0} \langle \langle a_{\mathbf{k},\sigma'}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma'} d_{0\sigma} | d_{0\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega \\
 &+ \sum_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k},0} \langle \langle a_{\mathbf{k},-\sigma}^+ d_{0,-\sigma} d_{0\sigma} | d_{0\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega + \sum_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k},0}^* \langle \langle d_{0,-\sigma}^+ a_{\mathbf{k},-\sigma} d_{0\sigma} + \hat{n}_{0,-\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma} | d_{0\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega.
 \end{aligned} \quad (24)$$

Для замикання ланцюжка рівнянь (21)–(24) проведемо такі розщеплення вищих функцій Гріна:

$$\begin{aligned}
 \langle \langle \hat{n}_{0\sigma'} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma} | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega &\approx \langle \hat{n}_{0\sigma'} \rangle G_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega), \\
 \langle \langle \hat{n}_{0,-\sigma} d_{0\sigma} | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega &\approx \langle \hat{n}_{0,-\sigma} \rangle M_{0,\mathbf{k}'}^\sigma(\omega), \\
 \langle \langle a_{\mathbf{k}\sigma'}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma'} d_{0\sigma} | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega &\approx \langle a_{\mathbf{k}\sigma'}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma'} \rangle M_{0,\mathbf{k}'}^\sigma(\omega), \\
 \langle \langle a_{\mathbf{k},-\sigma}^+ d_{0,-\sigma} d_{0\sigma} | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega &\approx \langle a_{\mathbf{k},-\sigma}^+ d_{0,-\sigma} \rangle M_{0,\mathbf{k}'}^\sigma(\omega), \\
 \langle \langle (d_{0\sigma}^+ a_{\mathbf{k},\sigma'} d_{0\sigma} + \hat{n}_{0\sigma'} a_{\mathbf{k}\sigma}) | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega &= \\
 &= \langle d_{0\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma'} \rangle M_{0,\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) + \langle \hat{n}_{0\sigma'} \rangle G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega).
 \end{aligned} \quad (25)$$

Аналогічне розщеплення здійснимо для вищих функцій Гріна типу $\langle \langle \hat{A} | d_{0\sigma}^+ \rangle \rangle_\omega$, що фігурують у рівняннях (22) і (23).

Легко помітити, що корелятори типу $\langle a^+ d \rangle$ та $\langle d^+ a \rangle$ тотожно обертаються на нуль за відсутності гібридизаційних ($\sim W_k$) доданків у вихідному гамільтоніані моделі. Це означає, що наближення (25) буде коректним, якщо ефекти гібридизації локалізованих та делокалізованих станів у певному сенсі є малими.

Застосовані апроксимації для функцій Гріна вищого порядку еквівалентні виділенню у вихідному гамільтоніані (5) кореляційних взаємодій за схемою

$$\begin{aligned}
 a^+ a \hat{n} &= -\langle a^+ a \rangle \langle \hat{n} \rangle + \langle \hat{n} \rangle a^+ a + \langle a^+ a \rangle \hat{n} \\
 &+ (a^+ a - \langle a^+ a \rangle)(\hat{n} - \langle \hat{n} \rangle).
 \end{aligned}$$

У наближенні середнього поля потрібно знехтувати кореляційними взаємодіями, що мають структуру останнього доданка в поданій вище формулі. Отже, апроксимації в (25) відповідають наближенню середнього поля, або Гартрі–Фока. Фізичний зміст і межі застосовності таких наближень до моделей Габбарда та Андерсона докладно обговорено в працях [11–16].

Рівняння для функцій Гріна (20) із застосуванням наближення (25) зводяться до замкнутої системи алгебраїчних рівнянь

$$\begin{aligned}
 (\omega - E_k)G_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^\sigma(\omega) &= \delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{p}} \Lambda_{\mathbf{k}-\mathbf{p}} G_{\mathbf{p},\mathbf{q}}^\sigma(\omega) \\
 &+ \Omega_{\mathbf{k},0}^\sigma M_{0,\mathbf{q}}^\sigma(\omega),
 \end{aligned} \quad (26)$$

$$(\omega - E_{0,\sigma})M_{0,\mathbf{q}}^\sigma(\omega) = \sum_{\mathbf{p}} \Omega_{0,\mathbf{p}}^\sigma G_{\mathbf{p},\mathbf{q}}^\sigma(\omega), \quad (27)$$

$$\begin{aligned}
 (\omega - E_k)M_{\mathbf{k},0}^\sigma(\omega) &= \sum_{\mathbf{q}} \Lambda_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} M_{\mathbf{q},0}^\sigma(\omega) \\
 &+ \Omega_{\mathbf{k},0}^\sigma L_{0,0}^\sigma(\omega),
 \end{aligned} \quad (28)$$

$$(\omega - E_{0,\sigma})L_{0,0}^\sigma(\omega) = 1 + \sum_{\mathbf{k}} \Omega_{0,\mathbf{k}}^\sigma M_{\mathbf{k},0}^\sigma(\omega). \quad (29)$$

У рівняннях (26)–(29) запроваджено такі позначення:

$$\begin{aligned}
 \Lambda_{\mathbf{q}} &= \sum_{\alpha=1}^2 V_{\mathbf{q}}^{(\alpha)} \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{1 \leq j \leq N} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j} v(|\mathbf{q}|) + e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_0} \tilde{v}_0(|\mathbf{q}|),
 \end{aligned} \quad (30)$$

де величина

$$V_{\mathbf{q}}^{(1)} = \frac{1}{N} \sum_{1 \leq j \leq N} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j} v(q)$$

залишається такою ж, як в означенні (6), однак тепер уже

$$V_{\mathbf{q}}^{(2)} = e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_0} \tilde{v}_0(q). \quad (31)$$

Фур'є-компоненти ефективного псевдопотенціалу домішки

$$\begin{aligned}
 \tilde{v}_0(q) &= v_0(q) + P_{\mathbf{q},0} \langle \hat{n}_0 \rangle \\
 &= \frac{1}{V} \int_V e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \left[V_0(r) + \langle \hat{n}_0 \rangle \int_V d\mathbf{r}' |\psi_0(\mathbf{r}')|^2 \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \right] d\mathbf{r}
 \end{aligned} \quad (32)$$

включають гартрі-фоківський потенціал, що створюється зарядом $\langle \hat{n}_0 \rangle = \sum_{\sigma} \langle \hat{n}_{0\sigma} \rangle$ домішки.

Аналогічно матричні елементи $\Omega_{\mathbf{q},0}^\sigma$ можна зобразити у вигляді

$$\Omega_{\mathbf{q},0}^\sigma = e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_0} [u_{\mathbf{q}} \langle \hat{n}_{-\sigma} \rangle + w_{\mathbf{q}}] \equiv e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_0} \Omega_{\mathbf{q}}^\sigma. \quad (33)$$

Тут $\Omega_{\mathbf{q}}^\sigma = [u_{\mathbf{q}} \langle \hat{n}_{-\sigma} \rangle + w_{\mathbf{q}}]$, або

$$\Omega_q^\sigma = \frac{1}{\sqrt{V}} \int_V e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \tilde{V}_{\text{CF}}^\sigma(\mathbf{r}) \right] \psi_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (34)$$

де тепер ефективний потенціал внутрішнього локального поля

$$\tilde{V}_{\text{LF}}^\sigma(r) = V_{\text{CF}}(\mathbf{r}) + \langle \hat{n}_{0,-\sigma} \rangle \int_V d\mathbf{r}' |\psi_0(\mathbf{r}')|^2 \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|).$$

Останній доданок у цій формулі має зміст гартрі-фоківського потенціалу, який створюється локалізованим на домішці \mathbf{R}_0 електроном, що має проекцію спіну протилежну значенню спіну електрона, який здійснює переходи “локалізований стан — зона провідності”. Перенормовані значення енергії зв’язаного стану на домішковому атомі

$$\begin{aligned} E_{0,\sigma} &= E_0 + U_0 \langle \hat{n}_{0,-\sigma} \rangle \\ &+ \sum_{\mathbf{k}} \left[U_{\mathbf{k},0} \langle a_{\mathbf{k},-\sigma}^+ d_{0,-\sigma} \rangle + U_{\mathbf{k},0}^* \langle d_{0,-\sigma}^+ a_{\mathbf{k},-\sigma} \rangle \right] \\ &+ \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \sum_{\sigma'} P_{\mathbf{q},0} \langle a_{\mathbf{k},\sigma'}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma'} \rangle. \end{aligned} \quad (35)$$

Рівняння (26), (28) зручно переписати у вигляді

$$(\omega - E_k) G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} + \sum_{\mathbf{q}} \Delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}} G_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega), \quad (36)$$

$$(\omega - E_k) M_{\mathbf{k},0}^\sigma(\omega) = \frac{\Omega_{\mathbf{k},0}^\sigma}{\omega - E_{0,\sigma}} + \sum_{\mathbf{q}} \Delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}} M_{\mathbf{q},0}^\sigma(\omega). \quad (37)$$

Тут

$$\Delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}} = \Lambda_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \pi_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^\sigma, \quad (38)$$

$$\pi_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^\sigma = \frac{\Omega_{\mathbf{k},0}^\sigma \Omega_{0,\mathbf{q}}^\sigma}{\omega - E_{0,\sigma}} = \frac{\Omega_{\mathbf{k}}^\sigma (\Omega_{\mathbf{q}}^\sigma)^*}{\omega - E_{0,\sigma}} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\mathbf{R}_0} \quad (39)$$

— матричні елементи ефективного нелокального псевдопотенціалу.

Якщо в (36) розвизати ряд, то пропагаторну функцію Гріна $G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)$ отримаємо у формі узагальненого степеневого ряду за псевдопотенціалом $\Delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$:

$$\begin{aligned} G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) &= \frac{\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}}{\omega - E_k} + \frac{\Delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}}{(\omega - E_k)(\omega - E_{k'})} \\ &+ \sum_{\mathbf{q}} \frac{\Delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \Delta_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}}{(\omega - E_k)(\omega - E_q)(\omega - E_{k'})} + \dots \end{aligned} \quad (40)$$

Із системи рівнянь (26)–(29) отримаємо вирази для недіагональних функцій Гріна у формі

$$M_{\mathbf{k},0}^\sigma(\omega) = \sum_{\mathbf{q}} \frac{G_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^\sigma(\omega) \Omega_{\mathbf{q},0}^\sigma}{\omega - E_{0,\sigma}}, \quad (41)$$

$$M_{0,\mathbf{k}}^\sigma(\omega) = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\Omega_{0,\mathbf{q}}^\sigma G_{\mathbf{q},\mathbf{k}}^\sigma(\omega)}{\omega - E_{0,\sigma}}. \quad (42)$$

Відповідно локаторна функція Гріна

$$L_{0,0}^\sigma(\omega) = \frac{1}{\omega - E_{0\sigma}} + \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \frac{\Omega_{0,\mathbf{k}}^\sigma}{\omega - E_{0,\sigma}} G_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^\sigma(\omega) \frac{\Omega_{\mathbf{q},0}^\sigma}{\omega - E_{0,\sigma}}. \quad (43)$$

Зручно проводити розрахунки, взявши за основу локаторну функцію Гріна, яку можна записати так:

$$L_{0,0}^\sigma(\omega) = \frac{1}{\omega - E_{0,\sigma} - \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \Omega_{0,\mathbf{k}}^\sigma \Lambda_{\mathbf{k},\mathbf{q}}(\omega) \Omega_{\mathbf{q},0}^\sigma}, \quad (44)$$

де введено нескінченний ряд за недіагональними матрицями $\Lambda_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}$

$$\begin{aligned} \Lambda_{\mathbf{k},\mathbf{q}}(\omega) &= \frac{\delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}}}{\omega - E_k - \Lambda_0} + \frac{\Lambda_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}}{(\omega - E_k - \Lambda_0)(\omega - E_q - \Lambda_0)} \\ &+ \sum_{\mathbf{p}} \frac{\Lambda_{\mathbf{k}-\mathbf{p}} \Lambda_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}}{(\omega - E_k - \Lambda_0)(\omega - E_p - \Lambda_0)(\omega - E_q - \Lambda_0)} + \dots \end{aligned} \quad (45)$$

Питання збіжності подібних рядів обговорено у статті [17].

Недіагональні функції Гріна $M_{0,\mathbf{k}}^\sigma(\omega)$, $M_{\mathbf{k},0}^\sigma(\omega)$ та пропагаторна функція Гріна $G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)$ зображаються замкнутим виразом через локатор $L_{0,0}^\sigma(\omega)$:

$$\begin{aligned} M_{0,\mathbf{k}}^\sigma(\omega) &= \sum_{\mathbf{q}} L_{0,0}^\sigma(\omega) \Omega_{0,\mathbf{q}}^\sigma \Lambda_{\mathbf{q},\mathbf{k}}(\omega), \\ M_{\mathbf{k},0}^\sigma(\omega) &= (M_{0,\mathbf{k}}^\sigma(\omega))^*, \end{aligned} \quad (46)$$

$$\begin{aligned} G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) &= \Lambda_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\omega) \\ &+ \sum_{\mathbf{q},\mathbf{p}} \Lambda_{\mathbf{k},\mathbf{q}}(\omega) \Omega_{\mathbf{q},0}^\sigma L_{0,0}^\sigma(\omega) \Omega_{0,\mathbf{p}}^\sigma \Lambda_{\mathbf{p},\mathbf{k}'}(\omega). \end{aligned} \quad (47)$$

Зображення функцій Гріна не через пропагаторну функцію Гріна (40), а через локаторну розвинуте в працях [6, 18]. Вираз для функції Гріна (47) еквівалентний ряду (40), записаному через ефективний нелокальний псевдопотенціал $\Delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}}$.

Функції Гріна (40)–(44) отримано для заданої фіксованої конфігурації атомів рідкого металу та домішки.

III. НАБЛИЖЕННЯ ОДНОРІДНОГО
СЕРЕДОВИЩА

Для розрахунку спостережуваних фізичних величин, що виражаються через одержані вище одноелектронні функції Гріна, потрібно провести їх засереднення за рівноважним розподілом йонної підсистеми металічного розплаву. У системі координат, початок якої збігається з домішковим атомом, структура описується кореляційними функціями

$$S_n(\mathbf{k}_1; \dots \mathbf{k}_n) = \langle \rho_{\mathbf{k}_1} \dots \rho_{\mathbf{k}_n} \rangle_{\text{conf}},$$

де

$$\rho_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{1 \leq j \leq N} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_j}, \quad \mathbf{k} \neq 0,$$

— фур'є-компоненти флюктуації атомної густини, де тепер \mathbf{R}_j — радіус-вектори йонів металевого розплаву щодо домішкового атома. Тоді матричний елемент $\Lambda_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}$, $\pi_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^\sigma$ запишемо так:

$$\Lambda_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} = \Lambda_0 \delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}} + \frac{1}{\sqrt{N}} \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} v(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + \tilde{v}_0(\mathbf{k}-\mathbf{q}),$$

Стала величина $\Lambda_0 = v(0) + v_0(0) - 2\pi \langle \hat{n}_0 \rangle e^2 r_p^2 / V$.

Дослідження рівнянь (44), (47), (46) почнімо з найпростішого випадку — наближення однорідного середовища (квазікристалічне наближення), коли потрібно покласти $\Lambda_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} = \Lambda_0 \delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}}$. Також слід знехтувати структурою в матричних елементах гамільтоніяна (13).

Тоді з (44) отримаємо

$$L_{0,0}^\sigma(\omega) = [\omega - E_\sigma - S^\sigma(\omega)]^{-1}, \quad (48)$$

де $S^\sigma(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} |\Omega_{\mathbf{k}}^\sigma|^2 / (\omega - E_{\mathbf{k}} - \Lambda_0)$.

Відповідно

$$\begin{aligned} M_{\mathbf{k},0}^\sigma(\omega) &= \frac{\Omega_{\mathbf{k},0}^\sigma L_{0,0}^\sigma(\omega)}{\omega - E_{\mathbf{k}} - \Lambda_0}, \quad (49) \\ G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) &= \frac{\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}}{\omega - E_{\mathbf{k}} - \Lambda_0} \\ &+ \frac{\Omega_{\mathbf{k},0}^\sigma L_{0,0}^\sigma(\omega) \Omega_{0,\mathbf{k}'}^\sigma}{(\omega - E_{\mathbf{k}} - \Lambda_0)(\omega - E_{\mathbf{k}'} - \Lambda_0)}. \quad (50) \end{aligned}$$

Через функції Гріна (66)–(50) виражаються середні числа заповнення $\langle n_{s\sigma} \rangle$, $\langle n_{0\sigma} \rangle$, а також змішані корелятори $\langle a_{\mathbf{k},-\sigma}^+ d_{0,-\sigma} \rangle$, $\langle d_{0,-\sigma}^+ a_{\mathbf{k},-\sigma} \rangle$.

Для лужних металів обчислення можна провести для абсолютного нуля температури. Тоді

$$\langle n_{0\sigma} \rangle = \langle d_{0\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_0^\sigma(E) dE, \quad (51)$$

де

$$\rho_0^\sigma(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} L_{0,0}^\sigma(E + i\varepsilon), \quad \varepsilon \rightarrow 0 \quad (52)$$

— густина електронних локалізованих станів з величиною спіну σ .

Аналогічно рівняння для середнього $\langle n_{s\sigma} \rangle$:

$$\langle n_{s\sigma} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \langle a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_s^\sigma(E) dE. \quad (53)$$

Відповідно

$$\rho_s^\sigma(E) = -\frac{1}{\pi N} \text{Im} \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k},\mathbf{k}}^\sigma(E + i\varepsilon), \quad \varepsilon \rightarrow 0 \quad (54)$$

— густина колективізованих електронних станів на атом з величиною спіну σ .

Повне середнє число електронів на атом з проекцією спіну σ визначається зі співвідношення

$$\sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}} \langle a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} \rangle + \sum_{\sigma} \langle d_{0\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle = N. \quad (55)$$

Середні $\langle a_{\mathbf{k},-\sigma}^+ d_{0,-\sigma} \rangle$, $\langle d_{0,-\sigma}^+ a_{\mathbf{k},-\sigma} \rangle$ визначаються аналогічно і приймають вигляд:

$$\langle a_{\mathbf{k},-\sigma}^+ d_{0,-\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_{\mathbf{k},0}^{-\sigma}(E) dE, \quad (56)$$

$$\langle d_{0,-\sigma}^+ a_{\mathbf{k},-\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_{0,\mathbf{k}}^{-\sigma}(E) dE, \quad (57)$$

де спектральні густини

$$\rho_{\mathbf{k},0}^{-\sigma}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} M_{0,\mathbf{k}}^{-\sigma}(E + i\varepsilon), \quad \varepsilon \rightarrow 0, \quad (58)$$

$$\rho_{0,\mathbf{k}}^{-\sigma}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} M_{\mathbf{k},0}^{-\sigma}(E + i\varepsilon), \quad \varepsilon \rightarrow 0. \quad (59)$$

Обчислення густини станів $\rho_0^\sigma(E)$, локалізованих на домішці електронів зі спіном σ , вимагає розрахунку суми за хвильовими векторами в знаменнику функції (66). Для цього використовуємо співвідношення

$$S^\sigma(E) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_{\mathbf{k}} \frac{|\Omega_{\mathbf{k}}^\sigma|^2}{E - E_{\mathbf{k}} - \Lambda_0 + i\varepsilon}$$

$$= \mathcal{P} \sum_{\mathbf{k}} \frac{|\Omega_{\mathbf{k}}^{\sigma}|^2}{E - E_{\mathbf{k}} - \Lambda_0} - i\pi \sum_{\mathbf{k}} |\Omega_{\mathbf{k}}^{\sigma}|^2 \delta(E - E_{\mathbf{k}} - \Lambda_0), \quad (60)$$

де символ \mathcal{P} означає інтеграл у сенсі головного значення. Уведемо такі позначення:

$$\Delta_1^{\sigma}(E) = \pi \sum_{\mathbf{k}} |\Omega_{\mathbf{k}}^{\sigma}|^2 \delta(E - E_{\mathbf{k}} - \Lambda_0), \quad (61)$$

$$\Lambda_1^{\sigma}(E) = \mathcal{P} \sum_{\mathbf{k}} \frac{|\Omega_{\mathbf{k}}^{\sigma}|^2}{E - E_{\mathbf{k}} - \Lambda_0} = \frac{\mathcal{P}}{\pi} \int \frac{\Delta_1^{\sigma}(E') dE'}{E - E'}. \quad (62)$$

Перепишемо вираз для $\Delta_1^{\sigma}(E)$ так:

$$\Delta_1^{\sigma}(E) = \pi \langle (\Omega^{\sigma})^2 \rangle \rho_0(E),$$

де введено густину енергетичних станів вільного електронного газу:

$$\rho_0(E) = 1/V \sum_{\mathbf{k}} \delta(E - E_{\mathbf{k}} - \Lambda_0) = \frac{m^{3/2}}{2\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - \Lambda_0},$$

а параметр

$$\langle (\Omega^{\sigma})^2 \rangle = \frac{\sum_{\mathbf{k}} |\Omega_{\mathbf{k}}^{\sigma}|^2 \delta(E - E_{\mathbf{k}} - \Lambda_0)}{1/V \sum_{\mathbf{k}} \delta(E - E_{\mathbf{k}} - \Lambda_0)}.$$

Ураховавши структуру ефективного псевдопотенціалу (34), можна записати

$$\Delta_1^{\sigma}(E) = \Delta(E) + \beta(E) \langle n_{-\sigma} \rangle^2 + 2\gamma(E) \langle n_{-\sigma} \rangle, \quad (63)$$

тут $\langle n_{-\sigma} \rangle \equiv \langle n_{0,-\sigma} \rangle$.

У процесах гібридизації важливе значення мають електронні стани з енергіями в околі енергії Фермі. Функції

$$\begin{aligned} \beta(E) &= \pi \langle U^2 \rangle \rho_0(E), & \gamma(E) &= \pi \langle UW \rangle \rho_0(E), \\ \Delta(E) &= \pi \langle W^2 \rangle \rho_0(E) \end{aligned} \quad (64)$$

у випадку простих металевих розплавів не мають особливостей поблизу енергії Фермі, тому їх можна оцінити на рівні Фермі [6], [12].

Оцінимо знайдені параметри Δ, β, γ , маючи явний вигляд матричних елементів $U_{\mathbf{k}}, W_{\mathbf{k}}$, отриманих у розділі I. У знерозмірених величинах $E \rightarrow E/Ry, r_p \rightarrow r_p/a_B$

$$\Delta \equiv \Delta(E_F) = \frac{8r_p^3 E_F^{5/2}}{(1 + r_p^2 E_F)^4},$$

$$\beta \equiv \beta(E_F) = \frac{32r_p \sqrt{E_F} (33 + r_p^2 E_F)^2}{(1 + r_p^2 E_F)^2 (9 + r_p^2 E_F)^4},$$

$$\gamma \equiv \gamma(E_F) = \frac{16r_p^2 E_F^{3/2} (33 + r_p^2 E_F)}{(1 + r_p^2 E_F)^3 (9 + r_p^2 E_F)^2}.$$

Важливим є відношення цих величин на рівні Фермі:

$$\frac{\beta}{\Delta} = \frac{\langle U^2 \rangle}{\langle W^2 \rangle} = \frac{4(33 + r_p^2 E)^2 (1 + r_p^2 E)^2}{E^2 r_p^2 (9 + r_p^2 E)^4},$$

$$\frac{\gamma}{\Delta} = \frac{\langle UW \rangle}{\langle W^2 \rangle} = \frac{2(33 + r_p^2 E)(1 + r_p^2 E)}{E r_p (9 + r_p^2 E)^2}.$$

Йон	r_p (а. о.)	β/Δ	γ/Δ
O^-	1.20	13.7	3.7
Cl^-	2.05	8.1	2.9
F^-	1.16	14.3	3.7
C^-	1.71	9.4	3.1

Таблиця 1. Оцінка параметрів Δ, β, γ на рівні Фермі для розплаву натрію при $k_F = 0.478$ а. о.⁻¹, $E_F = 0.229$ Ry.

Зручно ввести також параметр $z = \langle U/W \rangle$, який характеризує інтенсивність процесів розсіяння електронів на зарядженій домішці. Ширину віртуального рівня (63) через цей параметр запишемо так:

$$\Delta_1^{\sigma} = \Delta (1 + z \langle n_{-\sigma} \rangle)^2. \quad (65)$$

При $z = 0$ відсутні зарядові ефекти в процесах гібридизації, а ширина віртуального рівня Δ зумовлена процесами непружного розсіяння електронів на нейтральній домішці. Врахування процесів розсіяння електронів на зарядженій домішці ($z \neq 0$) призводить до додаткового розмиття віртуального рівня.

Величиною Λ_1^{σ} , як прийнято [6], нехтується при розрахунках, оскільки Λ_1^{σ} дає лише деяке ефективне зміщення енергії локалізованого стану домішки. Цей ефект може бути суттєвим при дослідженні систем з проміжною валентністю, у яких локалізований рівень лежить біля краю зони провідності [19, 20]. У роботі [12] враховано зміщення локалізованого рівня домішки Λ/Δ для різних виглядів густини станів $\rho_0(E)$ незбуреної зони провідності. Показано, що відношення є від'ємним і меншим, ніж $-\pi/2$.

Отже, якщо не розглядати зміщення енергії, величина $L_{0,0}^{\sigma}(E)$ набирає вигляду

$$L_{0,0}^{\sigma}(E) = \frac{1}{E - E_{\sigma} + i\Delta_1^{\sigma}(E)}. \quad (66)$$

Діагональна функція Гріна делокалізованих станів (50):

$$G_{\mathbf{k},\mathbf{k}}^\sigma(E) = \frac{1}{E - E_{\mathbf{k}} - \Lambda_0} \quad (67)$$

$$\times \left[1 + \frac{|\Omega_{\mathbf{k}}^\sigma|^2}{(E - E_{\mathbf{k}} - \Lambda_0)(E - E_\sigma + i\Delta_1^\sigma(E))} \right],$$

Вирази (66)–(68) формально збігаються з результатами моделі Андерсона. Відмінність полягає в перенормуванні значення енергії локалізованого рівня E_σ та ефективного потенціалу гібридизації $\Omega_{\mathbf{k}}^\sigma$.

Густина електронних локалізованих станів

$$\rho_0^\sigma(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta_1^\sigma}{(E - E_\sigma)^2 + (\Delta_1^\sigma)^2}$$

Для знаходження числа локалізованих на домішці електронів із заданим спіном σ треба проінтегрувати знайдену густину домішкових станів до енергії Фермі. У результаті знаходимо:

$$\langle n_\sigma \rangle = \frac{1}{\pi} \operatorname{arccctg} \left[\frac{E_\sigma - E_F}{\Delta(1 + z\langle n_{-\sigma} \rangle)^2} \right]. \quad (68)$$

У наближенні однорідного середовища вираз (35) для перенормованого значення енергії локалізованого рівня домішки набуде вигляду

$$E_{0,\sigma} = E_\sigma^0 + \Delta E(n_\sigma, n_{-\sigma}) + \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma'} P_{\mathbf{q}=0} \langle a_{\mathbf{k},\sigma'}^+ a_{\mathbf{k},\sigma'} \rangle, \quad (69)$$

де позначено

$$E_\sigma^0 = E_0 + U_0 \langle n_{-\sigma} \rangle,$$

а $\Delta E \equiv \Delta E(n_\sigma, n_{-\sigma})$ – додаткове зміщення локалізованого рівня за рахунок гібридизаційних членів

$$\Delta E = \sum_{\mathbf{k}} \left[U_{\mathbf{k},0} \langle a_{\mathbf{k},-\sigma}^+ d_{0,-\sigma} \rangle + U_{\mathbf{k},0}^* \langle d_{0,-\sigma}^+ a_{\mathbf{k},-\sigma} \rangle \right].$$

Урахувавши вирази для змішаних кореляторів, отримуємо

$$\Delta E = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{E_F} \left[\sum_{\mathbf{k}} \frac{U_{\mathbf{k}} \Omega_{\mathbf{k}}^{-\sigma}}{E - E_{\mathbf{k}} - \Lambda_0} + \text{к. с.} \right] L_{0,0}^{-\sigma}(E) dE.$$

Використавши (60) при розрахунку суми в цьому виразі та вираз для (68), одержимо

$$\Delta E = -2 \frac{\Delta_2^\sigma}{\pi} \ln |\sin(\pi \langle n_{-\sigma} \rangle)|,$$

$$\Delta_2^\sigma = \beta \langle n_\sigma \rangle + \gamma = z \Delta (1 + z \langle n_\sigma \rangle).$$

Внесок від доданка

$$\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma} P_{\mathbf{q}=0} \langle a_{\mathbf{k},-\sigma}^+ a_{\mathbf{k},-\sigma} \rangle = 2\pi e^2 r_p^2 N/V,$$

який входить у вираз (69), описує зміщення енергетичного рівня за рахунок однорідного розподілу електронів з протилежним до σ значенням спіну.

Отже, густина станів, що описує розмитий віртуальний рівень, є такою:

$$\rho_0^\sigma(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta(1 + z\langle n_{-\sigma} \rangle)^2}{(E - E_\sigma^0 - \Delta E)^2 + \Delta^2(1 + z\langle n_{-\sigma} \rangle)^4}. \quad (70)$$

Знайдемо густину енергетичних станів делокалізованих електронів (54). Потрібно обчислити суму

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sum_{\mathbf{k}} \frac{|\Omega_{\mathbf{k}}^\sigma|^2}{(E - E_{\mathbf{k}} - \Lambda_0 + i\varepsilon)^2} = -\frac{d(\Delta_1^\sigma)}{dE} - i \frac{d\Delta_1^\sigma}{dE}. \quad (71)$$

Використавши вираз для $G_{\mathbf{k},\mathbf{k}}^\sigma(E)$, з (68) отримаємо, підсумовуючи по всіх \mathbf{k} :

$$\rho_s^\sigma(E) = \rho_0(E) + \frac{d\Delta_1^\sigma(E)}{dE} \frac{E - E_\sigma^0 - \Delta E}{(E - E_\sigma^0 - \Delta E)^2 + \Delta^2(1 + z\langle n_{-\sigma} \rangle)^4}. \quad (72)$$

Число локалізованих на домішці електронів із заданим спіном σ :

$$\langle n_\sigma \rangle = \frac{1}{\pi} \operatorname{arccctg} \left[\frac{E_0 - E_F + U_0 \langle n_{-\sigma} \rangle + \Delta E}{\Delta(1 + z\langle n_{-\sigma} \rangle)^2} \right]. \quad (73)$$

Це рівняння генерує два самоузгоджені розв'язки для $\langle n_\uparrow \rangle$ і $\langle n_\downarrow \rangle$: самоузгоджений розв'язок відповідає точкам перетину кривих. Щоб виник магнетний момент, повинні бути розв'язки, для яких $\langle n_\uparrow \rangle \neq \langle n_\downarrow \rangle$. Нехтуючи кореляцією локалізованих і делокалізованих електронів на зарядженій домішці ($z = 0$), отримуємо результат з теорії Андерсона [6].

Уведемо знерозмірений параметр $x = (E_F - E_0)/U_0$. Якщо $x = 0$, незаповнений локалізований стан є точно на рівні Фермі, $x = 1$ означає, що рівень Фермі відповідає енергії $E_0 + U_0$. Для магнетизму сприятливий випадок $x = 1/2$, коли рівні E_0 і $E_0 + U_0$ симетричні щодо енергії Фермі E_F . Уведемо параметр $y = U_0/\Delta$. Малі значення параметра y відповідають немагнетному випадку, при великих y кореляція велика, локалізація зменшується. Таким чином, самоузгоджена система рівнянь для знаходження зарядового та магнетного стану домішки

$$n_{\pm} = \frac{1}{\pi} \operatorname{arccctg} \left[\frac{y(n_{\mp} - x) - 2z/\pi(1 + zn_{\pm}) \ln |\sin \pi n_{\mp}|}{(1 + zn_{\mp})^2} \right]. \quad (74)$$

Ефективний заряд домішки розраховуємо за формулою $Z_{\text{eff}} = |e|\langle n_+ + n_- \rangle$, а магнетний момент — $M = \mu_B \langle n_+ - n_- \rangle$. Можлива реалізація трьох випадків, коли енергетичні рівні E_0 і $E_0 + U_0$ розміщені нижче, вище або симетрично щодо рівня Фермі (рис. 1). У першому — магнетного моменту домішки немає, оскільки спіни скомперовані, зарядовий стан $Z_{\text{eff}} > 1$. Для домішки кисню в рідкому натрії реалізується випадок, коли $E_0 < E_F < E_0 + U_0$. Для цього випадку залежність магнетного моменту домішки від параметра $z = \langle U/W \rangle$ зображено на рис. 2.

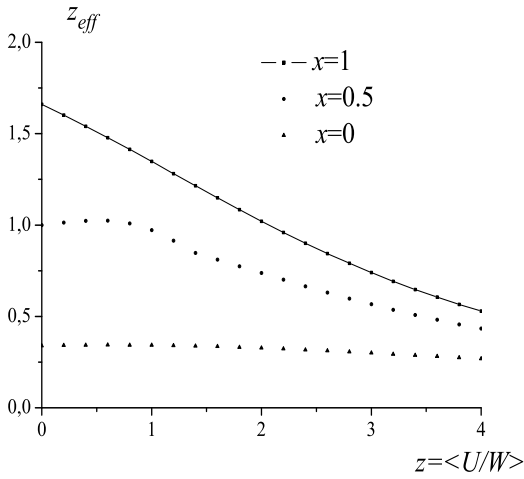


Рис. 1. Залежність заряду домішки $Z_{\text{eff}} = \langle n_+ + n_- \rangle$ при $y = U_0/\Delta = 10$ від параметра $z = \langle U/W \rangle$.

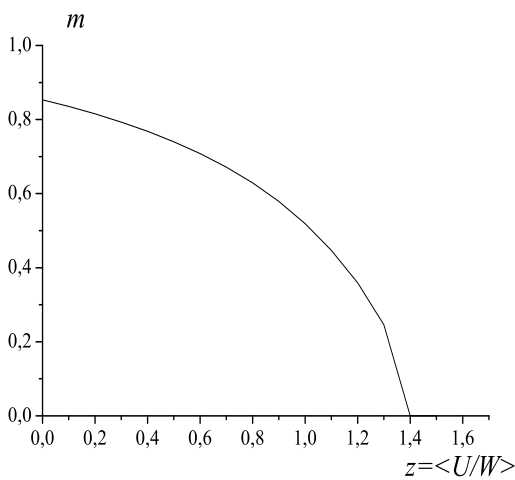


Рис. 2. Залежність магнетного моменту домішки $m = \langle n_+ - n_- \rangle$ від параметра $z = \langle U/W \rangle$ ($y = 10, x = 1/2$).

Оскільки величина хаббардівського відштовхування U_0 для локалізованих на домішці електронів є близько 10 еВ, то в реальних системах параметр $-0.5 < x < 0.5$. На рис. 3 показано залежність заряду домішки

від рівня Фермі при $y = 30$ та $y = 10$. Зі зменшенням ширини рівня $\Delta \rightarrow 0$ графік для Z_{eff} наближається до ступінчатої функції, що характеризує дискретність локалізованого рівня домішки.

Залежність магнетного моменту домішки $m = \langle n_+ - n_- \rangle$ від параметра π/y (рис. 4) при $z = 0, x = 1/2$ (відповідає моделі Андерсона [6]) і отримана залежність при $z = 1, x = 1/2$ в запропонованій узагальненій моделі Андерсона (рис. 5). На рис. 4, 5 фактично показано залежність магнетного моменту домішки від ширини локалізованого рівня.

Наведені чисельні розрахунки отримано в наближенні однорідного середовища, коли особливості структури не проявляються.

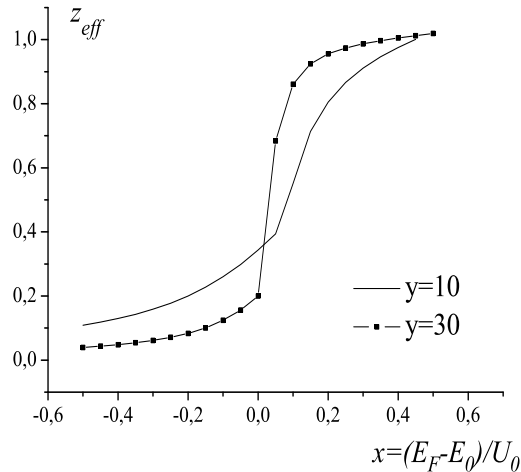


Рис. 3. Залежність заряду домішки від положення рівня Фермі при $y = 30, y = 10$.

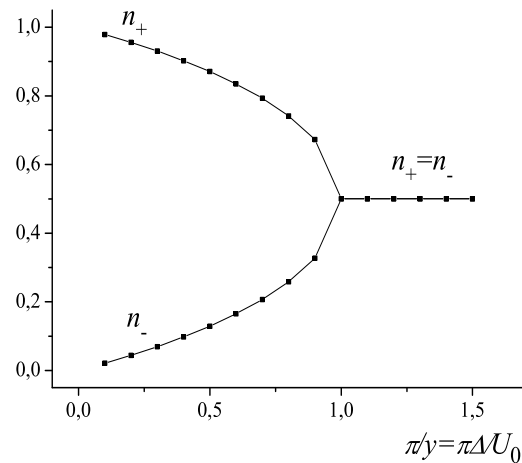


Рис. 4. Середні термодинамічні значення чисел заповнення $\langle n_+ \rangle, \langle n_1 \rangle$ залежно від параметра π/y при $z = 0, x = 1/2$.

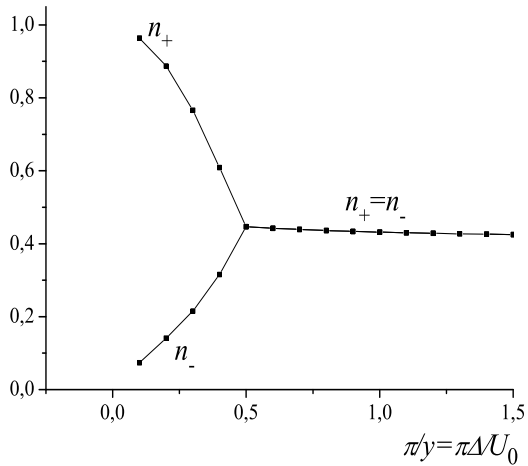


Рис. 5. Середні термодинамічні значення чисел заповнення $\langle n_+ \rangle$, $\langle n_- \rangle$ залежно від параметра π/y при $z = 1$, $x = 1/2$.

ВИСНОВКИ

Розвинуту в статті мікроскопічну модель, що описується гамільтонієм (5), використано вперше для опису електронегативної домішки в розплаві лужного металу. Вона дає змогу розрахувати її зарядовий та спин-поляризований стани. У межах запропонованої моделі є можливість розглянути важливі для досліджуваного класу об'єктів фізичні ефекти, пов'язані з появою ефективного заряду домішок та перенормуванням енергії зв'язаного стану $E_{0,\sigma}$, і структурну невпорядкованість, яка описується структурними кореляційними функціями просторово неоднорідної рідкометалевої системи.

У межах методу двочасових запізнюючих функцій Гріна, застосувавши схему розщеплення Гартрі–Фока, отримали систему рівнянь самоузгодження для середніх термодинамічних чисел заповнення. На прикладі домішки кисню в рідкому натрії розраховано залежність ефективного заряду від положення рівня Фермі при різних значеннях модельних параметрів. У проведених розрахунках не враховано додаткового зміщення ефективного віртуального рівня домішки, яке в металах, на відміну від напівпровідників, не приводить до якісних змін одержаних величин. Отримана самоузгоджена система рівнянь (74) буде використана для розрахунку вільної енергії сольватації домішки в розплаві металу, яку можна зобразити через середні термодинамічні числа заповнення $\langle n_+ \rangle$, $\langle n_- \rangle$.

На відміну від стандартних моделей [14, 16] на базі гамільтоніяна Андерсона [6, 12], врахування гібридаційних доданків, що характеризують процеси пружного й непружного розсіяння електронів на зарядженій домішці, призводять до зменшення заряду й магнетного моменту домішки. Розглянуті ефекти можна використати для низки інших властивостей магнетних домішок, зокрема для систем з проміжною валентністю, в переходах магнетна-немагнетна домішка, у впливі таких ефектів на надпровідність.

Отримані результати мають якісний характер для цієї моделі, оскільки внески структурних флюктуацій у спостережувані величини в наближенні однорідного середовища не взято до уваги. Послідовне врахування структурних флюктуацій у цій моделі є важливою і складною задачею, оскільки система просторово неоднорідна. Методи розрахунку конфігураційно засереднених функцій Гріна для просторово-неоднорідних рівноважних структур та чисельний аналіз поправок до наближення однорідного середовища будуть предметом розгляду наступної роботи.

-
- [1] Н. М. Бескоровайный, А. Г. Иолтуховский, *Конструкционные материалы и жидкометаллические теплоносители* (Энергоатомиздат, Москва, 1983).
- [2] Г. М. Грезнов, В. А. Евтихин и др. *Материаловедение жидкометаллических систем термоядерных реакторов* (Энергоиздат, Москва, 1989).
- [3] Б. В. Линчевский, *Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами* (Металлургия, Москва, 1986).
- [4] Ю. К. Рудавський, Г. В. Понеділок, О. А. Микитюк, М. І. Клапчук, препринт ICMP-02-13U (2002).
- [5] Ю. К. Рудавський, Г. В. Понеділок, М. І. Клапчук, препринт ICMP-02-24U (2003).
- [6] P. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- [7] Yu. Rudavskii, G. Ponedilok, M. Klaphchuk, Condens. Matter Phys. **6**, 611 (2003).
- [8] Д. Н. Зубарев, Усп. физ. наук **71**, 71 (1960).
- [9] J. W. Cooper, J. B. Martin Phys. Rev. **126**, 1482 (1962).
- [10] E. J. Robinson, S. Geltman, Phys. Rev. **153**, 4 (1967).
- [11] J. Hubbard, Phys. Rev. **144**, 238 (1963).
- [12] A. C. Hewson, Phys. Rev. **144**, 420 (1966).
- [13] F. D. M. Haldane, P. W. Anderson, Phys. Rev. B **13**, 2553 (1976).
- [14] H. G. Luo, Ju. Ying, S. Wang, Phys. Rev. B **59**, 9710 (1999).
- [15] F. D. M. Haldane, Phys. Rev. B **15**, 2811 (1977).
- [16] R. Kishore, S. K. Joshi, Phys. Rev. B **2**, 1411 (1970).
- [17] Ф. Андерсон, Усп. физ. наук **127**, 19 (1979).
- [18] A. Theumann, Phys. Rev. **178**, 978 (1969).
- [19] Д. И. Хомский, Усп. физ. наук **129**, 443 (1979).
- [20] А. Н. Кочарян, Д. И. Хомский, Журн. эксп. теор. физ. **71**, 767 (1976).

STATES OF ELECTRONEGATIVE IMPURITIES IN LIQUID ALKALI METAL

Yu. K. Rudavskii, G. V. Ponedilok, M. I. Klapchuk
*National University "Lvivska Politechnika",
Institute of Applied Mathematics and Fundamental Sciences,
12 S. Bandery St., Lviv, UA-79013, Ukraine*

The charge and the magnetic states of electronegative (gaseous) impurities in liquid alkaline metal alloys are studied. Hamiltonian of the system is the generalization of the Anderson model, including in addition the processes of elastic and non-elastic scattering of conduction electrons on metallic ions and on charged impurity. One-particle Green's functions are obtained within the Hartree-Fock approximation. The system of self-consistent equations for the calculation of the electronic spectrum, the charging and the spin-polarized impurity states are given. Numerical calculation of these equations are provided for the case of oxygen atom in liquid sodium. Dependence of the effective charge of impurity on model parameters is obtained, the conditions of the occurrence of localized magnetic moment of impurity are investigated. Qualitative analysis of the influence of the metallic host structural disorder on observed values is given.