

УДК 537.31.311
PACS 05.30.Fk

ВРАХУВАННЯ КОРЕЛЯЦІЙНИХ ЕФЕКТІВ У МІКРОСКОПІЧНІЙ ТЕОРІЇ МЕТАЛІВ

М. Ваврух, П. Якібчук, С. Смеречинський,
Н. Тишко

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: mvavrukh@gmail.com*

У рамках мікроскопічного базисного підходу без використання будь-яких феноменологічних параметрів розвинуто один з варіантів врахування багаточастинкових кореляцій при розрахунку енергетичних характеристик електрон-йонних моделей металів. Роль n -частинкових електронних кореляцій проаналізовано на прикладі розрахунку ефективних двойонних потенціалів взаємодії в Al , Mg та Na .

Ключові слова: електрон-йонна модель металу, йонна модель металу, n -частинкові кореляційні функції, поправка на локальне поле, ефективні багатойонні потенціали взаємодії

1 Вступ

Врахування кореляційних ефектів у багатоелектронних системах було однією з найважливіших проблем двадцятого століття. Теорія слабо неідеальних вироджених фермі-систем побудована у 50-х-70-х роках в роботах Бома, Пайнса, Гелл-Манна, Бракнера, Савади, Воско та ін. [1-8]. В теорії фермі-системі слабкої та проміжної неідеальності було розвинуто наближені методи в рамках діелектричного формалізму, функцій Гріна, функціонала густини [8-16]. Ці роботи виконано в середині другої половини минулого століття. В цей же період виникла ідея багаточастинкового опису електрон-йонних моделей металів (див.[17-19]). Хоча в цих роботах модель однорідної електронної рідини описувалась у рамках наближення хаотичних фаз, врахування локальних електрон-йонних взаємодій виконувалось фактично на базисному рівні - на основі наближених статичних n -електронних корекційних функцій моделі однорідної електронної рідини. Це надихнуло одного з авторів даної роботи на розробку базисного підходу в теорії електронної рідини [20-24] як одного з варіантів перенормованої теорії збурень, сформульованої не в термінах одночастинкових характеристик (одночастинковий спектр, середні значення чисел заповнення), а в термінах n -частинкових динамічних кореляційних функцій базисної системи - моделі ідеального виродженого електронного газу, - які були досліджені і розраховані в роботах [24-26].

Необхідність коректного розрахунку статичних многохвосток моделі електронної рідини для врахування електрон-йонних взаємодій призвела до концепції локального поля, яка з часом зайняла одне з центральних місць у багатоелектронній теорії металів. Поправка на локальне поле як засіб врахування вищих кореляційних ефектів (вихід за рамки наближення хаотичних фаз) є універсальною характеристикою моделі електронної рідини, як і будь-яких інших багаточастинкових систем. Вона може визначати і характеристики моделі електронної рідини, але для строгих розрахунків необхідна динамічна поправка. Традиційно ж використовують статичний варіант поправки на локальне поле [19]. Теорію динамічної поправки на локальне поле вперше розроблено в роботах [27,28] на основі базисного підходу. Це дозволило виконати коректні розрахунки енергетичних та структурних характеристик моделі електронної рідини не тільки в області слабкої неідеальності, але й проміжної і сильної ($r_s \leq 10$, де r_s - параметр Вігнера-Бракнера), що включає область металів ($1,6 \leq r_s \leq 5,5$). Досліджено особливості поведінки поправки на локальне поле як функції параметра неідеальності r_s , поправку на локальне поле при відмінних від нуля температурах, вплив форми потенціалу міжчастинкових взаємодій на імпульсно-частотну залежність поправки на локальне поле та ін.

Врахування багатойонних ефективних взаємодій є необхідним моментом у сучасній багатоелектронній теорії металічних систем (метали, сплави, металічні плівки, наносистеми) при розрахунках їхніх енергетичних, структурних та діелектричних характеристик. У зв'язку з цим розрахунок n -частинкових потенціалів ефективних міжйонних взаємодій на основі коректних наближень для поправки на локальне поле є актуальною задачею, якій присвячена дана робота.

2 Основні співвідношення

Як і в роботі [29], розглянемо модель електронейтральної системи, що складається з підсистеми N_e колективізованих електронів, які знаходяться у полі $N_i = z^{-1}N_e$ адіабатичних йонів заряду z , в об'ємі V у термодинамічній границі $N_e, V \rightarrow \infty, N_e/V = const$. Для запису гамільтоніана моделі використаємо зображення вторинного квантування на базисі плоских хвиль для електронів та координатне зображення для йонів. У цьому зображенні гамільтоніан має стандартний вигляд,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ei} + \hat{V}_{ii} + C_0, \quad (1)$$

де

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \sum_{\mathbf{k},s} \varepsilon_k a_{\mathbf{k},s}^+ a_{\mathbf{k},s}, & \hat{V}_{ee} &= (2V)^{-1} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V(\mathbf{q}) \hat{I}_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}), \\ \hat{I}_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) &= \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \sum_{s_1, s_2} a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, s_1}^+ a_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}, s_1}^+ a_{\mathbf{k}_2, s_2} a_{\mathbf{k}_1, s_1}, & (2) \\ \hat{V}_{ei} &= V^{-1} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_{ei}(\mathbf{q}) S_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k},s} a_{\mathbf{k} + \mathbf{q}, s}^+ a_{\mathbf{k}, s}, \\ \hat{V}_{ii} &= (2V)^{-1} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_{ii}(\mathbf{q}) \{S_{\mathbf{q}} S_{-\mathbf{q}} - N_i\}. \end{aligned}$$

Оператор \hat{H}_0 є гамільтоніаном моделі ідеального електронного газу, \hat{V}_{ee} описує міжелектронні взаємодії, \hat{V}_{ei} - локальні електрон-йонні взаємодії; \hat{V}_{ii} - енергію міжйонних взаємодій; при цьому $\varepsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$; $V_q = 4\pi e^2 / q^2$; $V_{ei}(\mathbf{q})$ та $V_{ii}(\mathbf{q})$ - зображення Фур'є потенціалів електрон-йонних та міжйонних взаємодій, які вважаються заданими; $S_{\mathbf{q}} = \sum_{j=1}^{N_i} \exp[i(\mathbf{q}, \mathbf{R}_j)]$ - структурний фактор йонної підсистеми. У зв'язку з електронейтральністю системи у сумах за вектором \mathbf{q} відсутні компоненти з $\mathbf{q} = 0$, проте стала

$$C_0 = N_i^2 (2V)^{-1} \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \{z^2 V(q) + V_{ii}(q) + 2V_{ei}(q)\}, \quad (3)$$

що визначається відхиленням потенціалів $V_{ii}(q)$ та $V_{ei}(q)$ від потенціалу Кулона, може бути відмінною від нуля.

Розраховуючи статистичну суму моделі (1) за електронними змінними у великому канонічному ансамблі, одержуємо традиційне представлення для термодинамічного потенціалу (див. роботу [30] у цьому номері журналу)

$$\Omega_{ei}(\mu) = \Omega_e(\mu) + \hat{V}_{ii} + C_0 + \sum_{m \geq 2} \Omega_m(\mu), \quad (4)$$

у якому $\Omega_e(\mu)$ - термодинамічний потенціал моделі однорідної рідини, що виражається через її двочастинкову кореляційну функцію,

$$\begin{aligned} \Omega_e(\mu) &\equiv \Omega_e(\mu, T, V) = \Omega_0(\mu) + \Omega_{int}(\mu), \\ \Omega_0(\mu) &= -\beta^{-1} \sum_{k,s} \ln\{1 + \exp[\beta(\mu - \varepsilon_k)]\}, \\ \Omega_{int}(\mu) &= (2\beta V)^{-1} \sum_{\mathbf{q}, \nu} \int_0^1 d\lambda V_q \mu_2^\lambda(x, -x), \end{aligned} \quad (5)$$

де β - обернена температура, $x \equiv (\mathbf{q}, \nu)$, $\nu_n = 2n\pi\beta^{-1}$ - частоти Бозе-Мацубари, $\mu_2^\lambda(x, -x)$ - спектральне зображення двочастинкової кореляційної функції модельної системи електронів з потенціалом взаємодії між частинками $\lambda V(q)$, де $0 \leq \lambda \leq 1$. Внески

$$\begin{aligned} \Omega_m(\mu) &\equiv \Omega_m(\mu, T, V) = (-1)^{n-1} (n!)^{-1} V^{-n} \times \\ &\times \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n \neq 0} V_{ei}(q_1) V_{ei}(q_2) \cdots V_{ei}(q_n) S_{\mathbf{q}_1} \cdots S_{\mathbf{q}_n} \\ &\times \tilde{\mu}_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n | 0, \dots, 0) \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \dots + \mathbf{q}_n, 0} \end{aligned} \quad (6)$$

визначаються статичними границями n - частинкових кореляційних функцій моделі електронної рідини.

Для переходу до змінних канонічного ансамблю (N, T, V) і вільної енергії

$$F_{ei}(N, T, V) = \Omega_{ei}(\mu, T, V) + N_e \mu_{ei} \quad (7)$$

необхідно розрахувати хімічний потенціал електрон-йонної моделі μ_{ei} , що є коренем рівняння

$$-\frac{\partial}{\partial \mu} \Omega_{ei}(\mu) = N_e. \quad (8)$$

З цією метою розкладемо $\Omega_e(\mu)$ та $\Omega_m(\mu)$ у ряди Тейлора в околі точки μ_e , де μ_e - хімічний потенціал моделі електронної рідини (корінь рівняння $-\frac{\partial}{\partial \mu} \Omega_e(\mu) = N_e$):

$$\begin{aligned}\Omega_e(\mu) &= \Omega_e(\mu_e) + \sum_{n \geq 1} \frac{(\mu - \mu_e)^n}{n!} \Omega_e^{(n)}(\mu_e), \\ \Omega_m(\mu) &= \Omega_m(\mu_e) + \sum_{n \geq 1} \frac{(\mu - \mu_e)^n}{n!} \Omega_m^{(n)}(\mu_e),\end{aligned}\quad (9)$$

де $f^{(n)}(\mu) \equiv \frac{\partial^n}{\partial \mu^n} f(\mu)$. Підставляючи ці розклади у формулу (8), одержуємо рівняння для зсуву хімічного потенціалу $\mu_{ei} - \mu_e$ у явному вигляді:

$$\sum_{n \geq 2} [(n-1)!]^{-1} (\mu_{ei} - \mu_e)^{n-1} \{ \Omega_e^{(n)}(\mu_e) + \sum_{m \geq 2} \Omega_m^{(n)}(\mu_e) \} + \sum_{m \geq 2} \Omega_m^{(1)}(\mu_e) = 0. \quad (10)$$

Для вільної енергії одержуємо такий ряд Тейлора:

$$F = F_e + \hat{V}_{ii} + \sum_{m \geq 2} \Omega_m(\mu_e) - \sum_{n \geq 2} \frac{n-1}{n!} (\mu_{ei} - \mu_e)^n \{ \Omega_e^{(n)}(\mu_e) + \sum_{m \geq 2} \Omega_m^{(n)}(\mu_e) \}. \quad (11)$$

Необхідні для розрахунку хімпотенціалу та вільної енергії похідні $\Omega_e^{(n)}(\mu_e)$ та $\Omega_m^{(n)}(\mu_e)$ знаходяться за допомогою співвідношень

$$\frac{\partial^s}{\partial \mu^s} \tilde{\mu}_n^\lambda(x_1, \dots, x_n) = \mu_{n+s}^\lambda(x_1, \dots, x_n; 0, \dots, 0). \quad (12)$$

Наведемо тут вирази для найважливіших похідних:

$$\begin{aligned}\Omega_0^{(n)}(\mu_e) &= \tilde{\mu}_n^0(0, \dots, 0) = \lim_{x_1 \dots x_n \rightarrow 0} \tilde{\mu}_n^0(0, \dots, 0 | \mu_0); \\ \Omega_{int}^{(n)}(\mu_e) &= (2\beta V)^{-1} \sum_{\mathbf{q}, \nu} \int_0^1 d\lambda V_{\mathbf{q}} \mu_{2+n}^\lambda(x, -x, 0, \dots, 0 | \mu_0); \\ \Omega_2^{(n)}(\mu_e) &= -(2!V^2)^{-1} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}}^2 S_{\mathbf{q}} S_{-\mathbf{q}} \tilde{\mu}_{2+n}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}, 0 \dots, 0 | 0, \dots, 0 | \mu_0); \\ \Omega_3^{(n)}(\mu_e) &= (3!V^3)^{-1} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} V_{\mathbf{q}_1} V_{\mathbf{q}_2} V_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2} S_{\mathbf{q}_1} S_{\mathbf{q}_2} S_{-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2} \times \\ &\quad \times \tilde{\mu}_{3+n}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2, 0 \dots, 0 | 0, \dots, 0 | \mu_0)\end{aligned}\quad (13)$$

і т.д. Як відомо, $\Omega_e^{(2)}(\mu_e) = -\tilde{\mu}_2(0, 0 | \mu_e) = -M_2(0, 0)$ є довгохвильовою статичною границею поляризаційного оператора моделі електронної рідини, що пов'язаний з її стисливістю $\alpha = -V^{-1} \frac{\partial V}{\partial P}$ співвідношенням $M_2(0, 0) = \alpha N_e^2 V^{-1}$, $\tilde{\mu}_2^0(0, 0) = \alpha_0 N_e^2 V^{-1}$.

З точки зору практичних розрахунків важливим є питання про збіжність ряду (4) за степенями електрон-йонного потенціалу взаємодії. Як показано в роботах [...], n -частинкові кореляційні функції, що фігурують у формулі (6), мають таку структуру:

$$\tilde{\mu}_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n | 0, \dots, 0) = M_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \prod_{i=1}^n \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}_i), \quad (14)$$

де $M_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$ - n -частинковий поляризаційний (статичний) оператор моделі електронної рідини,

$$\varepsilon(q) = 1 + \frac{V_q}{V} M_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \quad (15)$$

- функція діелектричної проникності цієї моделі. При цьому $M_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q})$ та $M_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$ є функціоналами, побудованими на кореляційних функціях моделі ідеального газу

$\tilde{\mu}_k^0(x_1, \dots, x_k)$, де $k \geq 2$. Для оцінки збіжності ряду у формулі (4) скористуємось найпростішим наближенням - наближенням хаотичних фаз; у якому замість $M_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$ фігурує $\tilde{\mu}^0(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$ ($n \geq 2$). Врахуємо також, що

$$\tilde{\mu}_n^0(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = 3N_e(2\varepsilon_F)^{1-n} f_n(\mathbf{q}_1^*, \dots, \mathbf{q}_n^*), \quad (16)$$

де $f_n(\mathbf{q}_1^*, \dots, \mathbf{q}_n^*)$ - безрозмірна функція безрозмірних змінних $\mathbf{q}_i^* = \mathbf{q}_i/k_F$, $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2/2m$, а основною областю інтегрування за змінними \mathbf{q} є область $(0 \div 2k_F)$. В результаті знаходимо, що завдяки екрануванню взаємодій $\sum_{m \geq 2} \Omega_m(\mu)$ є розкладом за степенями безрозмірного параметра

$$r_s \left\{ 1 + \frac{4}{\pi\eta} r_s \right\}^{-1}, \quad (17)$$

який в області металів має порядок одиниці ($\eta = (9\pi/4)^{1/3}$), а не за степенями параметра r_s , як здається на перший погляд. Крім того, кореляційні функції ідеального електронного газу складають із збільшенням n , що відповідає принципу Паулі. Адже в системі n електронів є тим більше число електронів з паралельними спінами, чим більше значення числа n . Таким чином, ряд (4) можна наближено трактувати як розклад за n -частинковими кореляційними функціями ідеального електронного газу, чим і обґрунтовується його збіжність.

Тому рівняння (10) можна розв'язувати методом послідовних наближень, вважаючи $(\mu_{ei} - \mu_e)$ малою величиною. Обмежуючись врахуванням доданків з $m = 2, 3, 4$ у ряді (4), одержуємо такий вираз для вільної енергії моделі:

$$\begin{aligned} F = & C_0 + F_e + (2!V)^{-1} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_{ii}(\mathbf{q}) [S_{\mathbf{q}} S_{-\mathbf{q}} - N_i] - \\ & - (2!V^2)^{-1} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_{ei}^2(\mathbf{q}) S_{\mathbf{q}} S_{-\mathbf{q}} \tilde{\mu}_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) + \\ & + (3!V^3)^{-1} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2 \neq 0} V_{ei}(\mathbf{q}_1) V_{ei}(\mathbf{q}_2) V_{ei}(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) S_{\mathbf{q}_1} S_{\mathbf{q}_2} S_{-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2} \tilde{\mu}_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) - \\ & - (8V^4)^{-1} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2 \neq 0} V_{ei}^2(\mathbf{q}_1) V_{ei}^2(\mathbf{q}_2) S_{\mathbf{q}_1} S_{-\mathbf{q}_1} S_{\mathbf{q}_2} S_{-\mathbf{q}_2} R_4(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) + \dots, \\ & - (4!V^4)^{-1} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3 \neq 0} V_{ei}(\mathbf{q}_1) V_{ei}(\mathbf{q}_2) V_{ei}(\mathbf{q}_3) V_{ei}(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3) \times \\ & \times \tilde{\mu}_4(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3) S_{\mathbf{q}_1} S_{\mathbf{q}_2} S_{\mathbf{q}_3} S_{-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3} + \dots, \end{aligned} \quad (18)$$

де

$$R_4(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \equiv \tilde{\mu}_4(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_2) - M_2^{-1}(0, 0) \tilde{\mu}_3(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1, 0) \tilde{\mu}_3(\mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_2, 0). \quad (19)$$

Для спрощення запису статичні кореляційні функції моделі електронної рідини тут і далі позначатимемо як $\tilde{\mu}_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$.

Добутки структурних факторів $S_{\mathbf{q}_1} \cdots S_{\mathbf{q}_n}$ можна представити як суму n -частинкових

$$S_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \equiv \sum_{j_1 \neq j_2 \neq \dots \neq j_n = 1}^{N_i} \exp \{i[(\mathbf{q}_1, \mathbf{R}_{j_1}) + (\mathbf{q}_2, \mathbf{R}_{j_2}) + \dots + (\mathbf{q}_n, \mathbf{R}_{j_n})]\} \quad (20)$$

структурних факторів n -го та нижчого порядку згідно з такими співвідношеннями

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{q}} S_{-\mathbf{q}} &= N_i + S_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}); \\ S_{\mathbf{q}_1} S_{\mathbf{q}_2} S_{-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2} &= N_i + S_2(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1) + S_2(\mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_2) + S_2(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) + \\ &+ S_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2); \quad (21) \\ S_{\mathbf{q}_1} S_{-\mathbf{q}_1} S_{\mathbf{q}_2} S_{-\mathbf{q}_2} &= N_i(N_i + 1) + N_i\{S_2(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1) + S_2(\mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_2)\} + \\ &+ 2S_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) + S_3(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1) + S_3(-\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) + \\ &+ S_4(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_2), \end{aligned}$$

і т.д. У термінах n -частинкових структурних факторів вільна енергія електронної моделі записується у такому вигляді:

$$\begin{aligned} F &= C_0 + F_e + N_i \omega + \sum_{n \geq 2} (n!) V^{1-n} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n \neq 0} \Phi_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \times \\ &\times S_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \dots + \mathbf{q}_n, 0}. \quad (22) \end{aligned}$$

Тут F_e – вільна енергія моделі однорідної електронної рідини;

$$\begin{aligned} \omega &= -(2!V^2)^{-1} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} V_{ei}^2(\mathbf{q}) \tilde{\mu}_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) + \quad (23) \\ &+ (3!V^3)^{-1} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2 \neq 0} V_{ei}(\mathbf{q}_1) V_{ei}(\mathbf{q}_2) V_{ei}(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) \tilde{\mu}_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) - \\ &- (4!V^4)^{-1} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3 \neq 0} V_{ei}(\mathbf{q}_1) V_{ei}(\mathbf{q}_2) V_{ei}(\mathbf{q}_3) \tilde{\mu}_4(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3) - \\ &- N_i (8V^4)^{-1} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2 \neq 0} V_{ei}^2(\mathbf{q}_1) V_{ei}^2(\mathbf{q}_2) R_4(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) + \dots \end{aligned}$$

є енергія впровадження – зміна енергії однорідної електронної рідини при внесенні у неї одного йона (енергія поляризації електронної рідини). Інші доданки у формулі (22) описують енергію ефективних взаємодій n -частинкових йонних кластерів, що знаходяться у середовищі електронної рідини – суму двочастинкових взаємодій; тричастинкових, які не зводяться до двочастинкових; чотиричастинкових, які не зводяться до тричастинкових і т.д. Функції $\Phi_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$, які фігурують у формулі (22), є зображенням Фур'є n -частинкових потенціалів:

$$\Phi_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}) = V_{ii}(\mathbf{q}) - \frac{1}{V} V_{ei}^2(\mathbf{q}) \tilde{\mu}_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) +$$

$$\begin{aligned}
 & +V^{-2}V_{ei}(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{q}_1 \neq 0} V_{ei}(\mathbf{q}_1)V_{ei}(\mathbf{q} + \mathbf{q}_1)\tilde{\mu}_3(\mathbf{q}, \mathbf{q}_1, -\mathbf{q} - \mathbf{q}_1) - \\
 & -V^{-3}V_{ei}(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} V_{ei}(\mathbf{q})V_{ei}(\mathbf{q}_2)V_{ei}(\mathbf{q} + \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2)\tilde{\mu}_4(\mathbf{q}, \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q} - \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) - \\
 & -(2V^3)^{-1}N_i V_{ei}^2(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{q}_1 \neq 0} V_{ei}^2(\mathbf{q}_1)R_4(\mathbf{q}, \mathbf{q}_1) + \dots ; \tag{24} \\
 & \Phi_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) = V^{-1}V_{ei}(\mathbf{q}_1)V_{ei}(\mathbf{q}_2)V_{ei}(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2)\tilde{\mu}_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) - \\
 & -V^2V_{ei}(\mathbf{q}_1)V_{ei}(\mathbf{q}_2) \sum_{\mathbf{q}_3 \neq 0} V_{ei}(\mathbf{q}_3)V_{ei}(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3)\tilde{\mu}_4(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3) \\
 & + \dots ; \\
 & \Phi_4(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3) = V^{-1}V_{ei}(\mathbf{q}_1)V_{ei}(\mathbf{q}_2)V_{ei}(\mathbf{q}_3) \times \\
 & \times V_{ei}(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3)\tilde{\mu}_4(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3) + \dots .
 \end{aligned}$$

У формулах (24) збережено доданки, які дають внески до вільної енергії, пропорційні до N_i .

Необхідно уточнити поняття n -частинкових потенціалів ефективних міжйонних взаємодій, оскільки завдяки умові електронейтральності у всіх сумах за векторами $\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n$ відсутні компоненти з $\mathbf{q}_i = 0$. Для прикладу розгляньмо двойонний доданок у формулі (2),

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2!V} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \Phi_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q})S_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) = \frac{1}{2!V} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \Phi_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \sum_{j_1 \neq j_2=1}^{N_i} \exp[i(\mathbf{q}, \mathbf{R}_{j_1} - \mathbf{R}_{j_2})] = \\
 & = \frac{1}{2!V} \sum_{\mathbf{q}} \Phi_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \sum_{j_1 \neq j_2=1}^{N_i} \exp[i(\mathbf{q}, \mathbf{R}_{j_1} - \mathbf{R}_{j_2})] - \frac{N_i(N_i - 1)}{2V} \Phi_2(0, 0) = \tag{25} \\
 & = \frac{1}{2!V} \sum_{j_1 \neq j_2=1}^{N_i} \Phi_2(\mathbf{R}_{j_1} - \mathbf{R}_{j_2}) - \frac{N_i}{2V} (N_i - 1)\Phi_2(0, 0),
 \end{aligned}$$

де

$$\begin{aligned}
 \Phi_2(\mathbf{R}) & = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \Phi_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \exp [i(\mathbf{q}, \mathbf{R})], \tag{26} \\
 \Phi_2(0, 0) & = \lim_{q \rightarrow 0} \Phi_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q}).
 \end{aligned}$$

У формулі (26) сума за вектором \mathbf{q} включає компоненту $\mathbf{q} = 0$, а $\Phi_2(\mathbf{R})$ є стандартним перетворенням Фур'є функції $\Phi_2(\mathbf{q}, -\mathbf{q})$ і має зміст істинного двочастинкового потенціалу.

Доданки останнього рядка формули (25) у значній мірі компенсуються. Щоб показати це, скористаємось наближенням

$$\frac{1}{2!} \sum_{j_1 \neq j_2=1}^{N_i} \Phi_2(\mathbf{R}_{j_1} - \mathbf{R}_{j_2}) \simeq \frac{N_i}{2!} \int d\mathbf{R} \frac{N_i}{V} \Phi_2(\mathbf{R}) = \frac{N_i^2}{2V} \Phi_2(0, 0). \tag{27}$$

Хоч таке наближення застосовне лише для великих відстаней між йонами, воно свідчить про те, що вираз (25) є малою величиною і фактично описує не суму ефективних (екранованих) двочастинкових взаємодій, а той внесок, який зумовлений відхиленням розподілу позитивного заряду йонів від однорідного позитивного фону, що фігурує в моделі електронної рідини, тобто ефект точковості йонів.

Аналогічно тричастинкова сума у формулі (22) може бути записана у такому вигляді:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{3!V^2} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2 \neq 0} \Phi_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) S_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) = \\ & = \frac{1}{3!} \sum_{j_1 \neq j_2 \neq j_3=1}^{N_i} \Phi_3(\mathbf{R}_{j_1} - \mathbf{R}_{j_3}, \mathbf{R}_{j_2} - \mathbf{R}_{j_3}) - \\ & - \frac{N_i - 2}{3V} \sum_{j_1 \neq j_2=1}^{N_i} \Phi_3^{(1)}(\mathbf{R}_{j_1} - \mathbf{R}_{j_2}) + \frac{N_i}{3!V^3} (N_i - 1)(N_i - 2) \Phi_3(0, 0, 0), \end{aligned} \quad (28)$$

де

$$\begin{aligned} \Phi_3(\mathbf{R}_{j_1} - \mathbf{R}_{j_3}, \mathbf{R}_{j_2} - \mathbf{R}_{j_3}) &= V^{-3} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \Phi_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) \times \\ & \times \exp\{i[\mathbf{q}_1(\mathbf{R}_{j_1} - \mathbf{R}_{j_3})] + [\mathbf{q}_2(\mathbf{R}_{j_2} - \mathbf{R}_{j_3})]\}, \\ \Phi_3^{(1)}(\mathbf{R}_{j_1} - \mathbf{R}_{j_2}) &= V^{-2} \sum_{\mathbf{q}} \Phi_3(\mathbf{q}, -\mathbf{q}, 0) \exp\{i[\mathbf{q}(\mathbf{R}_{j_1} - \mathbf{R}_{j_2})]\}, \\ \Phi_3(0, 0, 0) &= \lim_{\mathbf{q}_i \rightarrow 0} \Phi_3(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2). \end{aligned} \quad (29)$$

Доданки у формулі (28) також частково взаємно компенсуються, а в наближенні (27) вираз (28) дорівнює нулеві.

Розрахунок внесків до вільної енергії окремих доданків ряду (22) вимагає обчислення потенціалів екранованих n -частинкових взаємодій в координатному зображенні, що має також важливе самостійне значення, а також застосування у ряді задач теорії металів.

3 Модельний потенціал електрон-йонних взаємодій

У багатьох процесах, що відбуваються в металах під впливом зовнішніх факторів, електрони внутрішніх оболонок йонів відіграють пасивну роль. Ця обставина зумовила розвиток наближених методів врахування взаємодії двох підсистем електронів у металах – локалізованих і колективізованих, що ґрунтуються на використанні псевдопотенціалів і модельних потенціалів [19]. Один з найбільш послідовних підходів до врахування внутрішньої структури йонів у металах є базисний підхід, розвинутий у роботах [31-34]. Стартовою моделлю у цьому підході є електрон-ядерна модель з рівноправним описом електронів обох підсистем у рамках базису, що включає підпростір локалізованих одноелектронних хвильових функцій заповнених квантових станів в йонах даного металу. Статистичним засередненням за станами пасивної

підсистема одержується ефективний статистичний оператор (при низьких температурах – ефективний гамільтоніан) для підсистема колективізованих електронів з багаточастинковими нелокальними електрон-йонними взаємодіями типу електрон-йон, йон-електрон-йон, електрон-йон-електрон і т.д. Наступний розрахунок термодинамічного потенціалу такої моделі здійснюється так само, як і в попередньому розділі цієї роботи, з тією різницею, що розклади (18) базуються на \mathbf{k} -компонентах багаточастинкових кореляційних функцій $\tilde{\mu}_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n|\mathbf{k})$ таких, що

$$\tilde{\mu}_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\mu}_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n|\mathbf{k}). \quad (30)$$

Це значно ускладнює практичні розрахунки ефективних міжйонних потенціалів [32,34]. Було запропоновано способи „локалізації“ електрон-йонних потенціалів, що спрощує розрахунки і, крім того, дає можливість співставляти їх з відомими наближеними аналітичними модельними потенціалами. У випадку металів з багатоелектронними йонами одержані таким способом електрон-йонні потенціали в області кора мають немонотонну поведінку, що відображає оболонкову електронну структуру йонів [32].

Для ілюстрації розвинутого у даній роботі варіанту базисного підходу ми використали чисельно розраховані „локалізовані“ шляхом засереднення за сферою Фермі потенціали електрон-йонних взаємодій з роботи [32] доозначивши їх на малих відстанях від ядра таким чином: $V(r) = \varepsilon_F$ при $V(r) \geq \varepsilon_F$. Одержані потенціали нагадують модельні потенціали Ашкрофта [35] або Краско-Гурського [36], але вони не мають підгоночних параметрів. Таким чином, ми використовуємо у цій роботі потенціали у вигляді

$$V_{ei}(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{2a_0} \begin{cases} \left(\frac{\eta}{r_s}\right)^2 & \text{при } \rho \leq \rho_0, \\ -\frac{2z}{\rho} \{1 - e^{-\alpha\rho}(1 + a\rho)\} & \text{при } \rho > \rho_0, \end{cases} \quad (31)$$

де $\rho \equiv |\mathbf{r}|a_0^{-1}$, z – валентність йона, r_s – параметр Вігнера-Бракнера, значення ρ_0 визначається як корінь рівняння

$$\rho_0 \left(\frac{\eta}{r_s}\right)^2 = 2z \{e^{-\alpha\rho_0}(1 + a\rho_0) - 1\}, \quad (32)$$

а коефіцієнти a та α – з умови найкращої апроксимації чисельних результатів роботи [32] виразом (31) при $\rho \geq \rho_0$. Параметри потенціалу (31) для йонів Na^+ , Mg^{2+} та Al^{3+} наведено у Таблиці 1.

Таблиця 1. Параметри потенціалів електрон-йонних взаємодій.

Йон	z	ρ_0	r_s	a	α
Na^+	1	1,23303	4,06	110,0	3,0
Mg^{2+}	2	1,39918	2,64	85,0	3,3
Al^{3+}	3	1,68506	2,07	80,0	3,6

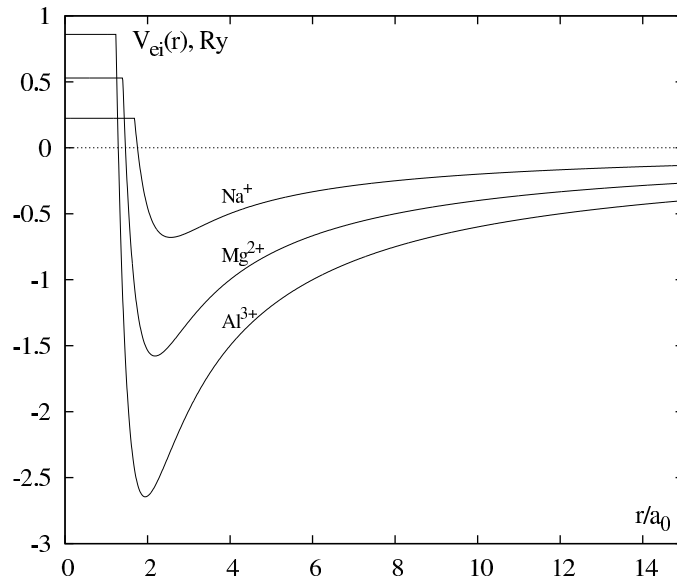


Рис. 1: Потенціал електрон-йонної взаємодії (у рідбергах) для Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} за результатами роботи [32].

На рисунку 1 наведено потенціали $V_{ei}(r)$ у рідбергах. Це “слабкі” електрон-йонні потенціали, які можна враховувати у рамках теорії збурень, бо ймовірність знаходження електрона в області кора є малою. Потенціал (31) має таке зображення Фур’є:

$$\begin{aligned}
 V_{ei}(q) &= z \frac{4\pi e^2}{q^2} v(\tilde{q}); & \tilde{q} &= qa_0 = q\eta/k_F r_s; \\
 v(\tilde{q}) &= \varphi_1(\tilde{q}) \sin(\tilde{q}\rho_0) + \varphi_2(\tilde{q}) \cos(\tilde{q}\rho_0); & & (33) \\
 \varphi_1(\tilde{q}) &= \tilde{q}^{-1} \left\{ (2z)^{-1} \left(\frac{\eta}{r_s} \right)^2 + \frac{\tilde{q}^2}{\alpha^2 + \tilde{q}^2} e^{-\alpha\rho_0} \left[\alpha - a + \alpha a \left(\rho_0 + \frac{2\alpha}{\alpha^2 + \tilde{q}^2} \right) \right] \right\}; \\
 \varphi_2(\tilde{q}) &= -1 - \left(\frac{\eta}{r_s} \right)^2 (2z)^{-1} \rho_0 + \frac{\tilde{q}^2 e^{-\alpha\rho_0}}{\alpha^2 + \tilde{q}^2} \left\{ 1 + a \left(\rho_0 + \frac{2\alpha}{\alpha^2 + \tilde{q}^2} \right) \right\}.
 \end{aligned}$$

Потенціал $V_{ei}(q)$ має кулонівську довгохвильову асимптотику,

$$V_{ei}(q) \Rightarrow -\frac{z \cdot 4\pi e^2}{q^2} + \text{const} + \dots \quad (34)$$

Згідно зі співвідношенням (32) асимптотика в області великих хвильових векторів є осцилюючою функцією (див. рис. 2):

$$V_{ei}(q) \Rightarrow 4\pi e^2 z a_0^2 \tilde{q}^{-3} \sin(\tilde{q}\rho_0) \left\{ (2z)^{-1} \left(\frac{\eta}{r_s} \right)^2 + e^{-\alpha\rho_0} [\alpha + a(\alpha\rho_0 - 1)] \right\} + \dots \quad (35)$$

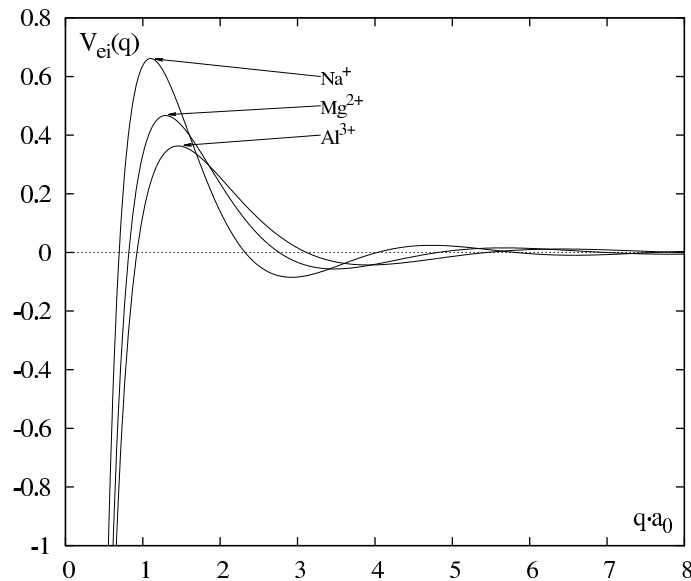


Рис. 2: Фур'є-зображення потенціалу електрон-йонної взаємодії (в одиницях $4\pi a_0^2 e^2$) для Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} .

4 Кореляційні функції, поправка на локальне поле та інше

Явний розрахунок потенціалів ефективних багатойонних взаємодій в імпульсно-му чи координатному зображенні вимагає аналітичного зображення статичних три- та чотиричастинкових кореляційних функцій, поправки на локальне поле та поляризаційного оператора у статичній довгохвильовій границі $M_2(0, 0)$ моделі електронної рідини. У зв'язку з тим, що статичні кореляційні функції $\tilde{\mu}_n^0(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n)$ при $n \geq 3$ мають особливості в околі $|\mathbf{q}_i| = 2k_F$, у чисельних розрахунках зручно використовувати замість них динамічні кореляційні функції при дуже малих, але відмінних від нуля, частотах:

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_3^0(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) &\Rightarrow \tilde{\mu}_3^0(x_1, x_2, -x_1 - x_2) = \\ &= \gamma_3(x_1, -x_2) + \gamma_3(x_2, x_2 + x_1) + \gamma_3(x_1, x_1 + x_2); \\ \tilde{\mu}_4^0(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_2) &\Rightarrow \tilde{\mu}_4^0(x_1, -x_1, x_2, -x_2) = \\ &= \sum_{\sigma=\pm 1} \{ \gamma_4(x_1, x_1 \cdot \sigma x_2) + \gamma_4(x_2, x_2 \cdot \sigma x_1) - \gamma_4(x_1, x_1, x_1 + \sigma x_2) - \gamma_4(x_2, x_2, x_2 + \sigma x_1) \} \\ &- 2m\hbar^{-2}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)^{-1} \sum_{\sigma=\pm 1} \sigma \{ \gamma_3(x_1, x_1 + \sigma x_2) + \gamma_3(x_2, x_2 + \sigma x_1) - \gamma_3(x_1, \sigma x_2) \}, \end{aligned} \tag{36}$$

де $x_i \equiv (\mathbf{q}_i, \nu_i)$; а також

$$\tilde{\mu}_2^0(q, -q) = \frac{3N_e}{2\varepsilon_F} I_{2,0}(q); \quad I_{2,0}(q) = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{1}{q} \left(1 - \frac{q^2}{4} \right) \ln \left| \frac{1 + q/2}{1 - q/2} \right| \right\};$$

$$\tilde{\mu}_3^0(q, -q, 0) \Rightarrow \tilde{\mu}_3^0(x, -x, 0) = \frac{3N_e}{(2\varepsilon_F)^2} \frac{1}{2q} \ln \frac{u^2 + (1+q/2)^2}{u^2 + (1-q/2)^2}, \quad (37)$$

де $u = \nu(2\varepsilon_F)^{-1}(q/k_F)^{-1}$. Функції $\gamma_3(x_1, x_2)$ та $\gamma_4(x_1, x_1, x_2)$ зручно зображати у такій параметричній формі []:

$$\begin{aligned} \gamma_3(x_1, x_2) &= -\frac{3N_e}{(2\varepsilon_F)^2} (q_1 q_2)^{-1} \int_0^1 \frac{d\alpha}{\rho_\alpha^2} \left\{ 2 - \frac{\Omega_1}{2\rho_\alpha} \ln \frac{(\rho_\alpha + \Omega_1)^2 + \Omega_2^2}{(\rho_\alpha - \Omega_1)^2 + \Omega_2^2} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\Omega_2}{\rho_\alpha} \sum_{\sigma=\pm 1} \operatorname{arctg} \frac{\rho + \sigma\Omega_1}{\Omega_2} \right\}; \quad (38) \\ \gamma_4(x_1, x_1, x_2) &= \frac{3N_e}{(2\varepsilon_F)^3} (q_1^2 q_2)^{-1} \int_0^1 \frac{d\alpha}{\rho_\alpha^2} \alpha \left\{ \frac{1}{2\rho_\alpha} \ln \frac{(\rho_\alpha + \Omega_1)^2 + \Omega_2^2}{(\rho_\alpha - \Omega_1)^2 + \Omega_2^2} - \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\sigma=\pm 1} \sigma \frac{\rho + \sigma\Omega_1}{(\rho + \sigma\Omega_1)^2 + \Omega_2^2} \right\}. \end{aligned}$$

Тут використано такі позначення:

$$\begin{aligned} \Omega_1 &\equiv \Omega_1(\alpha) = \frac{1}{2} \{ \alpha q_1 + (1-\alpha)q_2 \}; \\ \Omega_2 &\equiv \Omega_2(\alpha) = \alpha u_1 + (1-\alpha)u_2; \\ \rho_\alpha &= \{ 1 - 2\alpha(1-t) + 2\alpha^2(1-t) \}^{1/2}; \\ t &= \cos(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2); \quad q_i = |\mathbf{q}_i|/k_F; \quad u_i = \nu_i(2\varepsilon_F)^{-1}(q_i/k_F)^{-1}. \end{aligned} \quad (39)$$

Інтегральні зображення (38) вимагають, щоб $\Omega_2(\alpha)$ було додатньо визначеним, що реалізується при частотах одного знаку ($u_1, u_2 > 0$; $u_1, u_2 < 0$).

У наближенні локального поля n -частинкові поляризаційні оператори зображаються у вигляді:

$$\begin{aligned} M_2(x, -x) &= \tilde{\mu}_2^0(x, -x) \{ 1 - L(x)G(x) \}^{-1}, \quad (40) \\ M_3(x_1, x_2, x_3) &\cong \tilde{\mu}_3^0(x_1, x_2, x_3) \prod_{i=1}^3 \{ 1 - L(x_i)G(x_i) \}^{-1}, \end{aligned}$$

і т.д., де $L(x) = V_q V^{-1} \tilde{\mu}_2^0(x, -x)$, а $G(x)$ – поправка на локальне поле моделі електронної рідини. У звичайному наближенні хаотичних фаз $G(x) = 0$, у так званому подвійному наближенні хаотичних фаз, де враховуються кореляційні функції $\tilde{\mu}_2^0(x, -x)$, $\tilde{\mu}_3^0(x_1, x_2, x_3)$, $\tilde{\mu}_4^0(x_1, -x_1, x_2, -x_2)$, поправка на локальне поле дорівнює

$$\begin{aligned} G^{RPA}(x) &= V V_q^{-1} [\tilde{\mu}_2^0(x, -x)]^{-2} \{ \mathcal{M}_{2,1}(x, -x) + \mathcal{M}_{2,2}(x, -x) \}, \\ \mathcal{M}_{2,1}(x, -x) &= -(2\beta V)^{-1} \sum_{x_1} \tilde{\mu}_4^0(x, -x, x_1, -x_1) v_{RPA}(x_1), \quad (41) \\ \mathcal{M}_{2,2}(x, -x) &= (2\beta V^2)^{-1} \sum_{x_1} v_{RPA}(x_1) v_{RPA}(x+x_1) \{ \tilde{\mu}_3^0(x, x_1, -x-x_1) \}^2; \end{aligned}$$

$$v_{RPA}(x) = V_q \{1 + L(x)\}^{-1}.$$

Вводячи безрозмірні функції

$$I_{2,s}(q, u|r_s) = \left(\frac{3N_e}{2\varepsilon_F}\right)^{-1} \left(\frac{r_s}{\pi\eta}\right)^{-s} \mathcal{M}_{2,s}(x, -x); \quad s = 1, 2, \quad (42)$$

де $q \equiv |\mathbf{q}|/k_F$, $u = \nu(2\varepsilon_F q)^{-1}$, представимо поправку у такому вигляді [27]:

$$G^{RPA}(q, u) = \frac{q^2}{4} \left\{ I_{2,1}(q, u|r_s) + \frac{r_s}{\pi\eta} I_{2,2}(q, u|r_s) \right\} I_{2,0}^{-2}(q, u). \quad (43)$$

Необхідні для наших обчислень статичні функції $I_{2,s}(q, 0|r_s)$ табульовані за змінними q та r_s ($\Delta r_s = 0, 25$). Функція (43) має коректну довгохвильову асимптотику, а її асимптотика у статичному випадку

$$G^{RPA}(q, 0) = \gamma(r_s)(q/k_F)^2 + \dots, \quad (44)$$

$$\gamma(r_s) = \frac{1}{4} \left\{ I_{2,1}(0, 0|r_s) + \frac{r_s}{\pi\eta} I_{2,2}(0, 0|r_s) \right\}$$

добре узгоджується зі стисливістю моделі електронної рідини \mathfrak{e} , обчисленою з термодинамічних співвідношень (з енергії основного стану у наближенні звичайного RPA)

$$\frac{\mathfrak{e}_0}{\mathfrak{e}} = 1 - \frac{r_s}{\pi\eta} \left[I_{2,1}(0, 0|r_s) + \frac{r_s}{\pi\eta} I_{2,2}(0, 0|r_s) \right], \quad (45)$$

що дуже близьке до значень, одержаних методом Монте-Карло [37]. Дійсно, зі співвідношення $M_2(0, 0) = \mathfrak{e}N^2/V$ одержуємо, що

$$\frac{\mathfrak{e}_0}{\mathfrak{e}} = 1 - \frac{4r_s}{\pi\eta} \gamma(r_s); \quad M_2^{-1}(0, 0) = \frac{2\varepsilon_F}{3N_e} \frac{\mathfrak{e}_0}{\mathfrak{e}}. \quad (46)$$

Оскільки $I_{2,0}(0, 0) = I_{2,1}(0, 0|0) = 1$, то $\gamma(r_s)$ є монотонно зростаючою функцією параметра неідеальності, яка в області металічних густин змінюється в інтервалі $\frac{1}{4} < \gamma(r_s) < \frac{1}{3}$. Короткохвильова асимптотика функції $G^{RPA}(x)$ не залежить від хвильового вектора та частоти і є функцією r_s , яка при досить значних r_s ($r_s \geq 3, 0$) перевищує одиницю, однак ця некоректність у даній задачі суттєвого значення не має, бо потенціали $V_{ei}(q)$ в області великих хвильових векторів швидко загасають, $L(x) \sim q^{-4}$. Щоб забезпечити коректну поведінку поправки на локальне поле у всій області зміни хвильового вектора, доцільно зшити функцію $G^{RPA}(q, 0)$ з наближеними розв'язками інтегрального рівняння для $G(x)$, що є коректними в області великих хвильових векторів [38]. Така поправка на локальне поле $G_M(q)$ зображена на рисунку 3.

Ми використали також статичний варіант розв'язку інтегральних рівнянь для поправки на локальне поле, одержаний чисельним методом ітерацій у роботі [38], апроксимувавши ці розв'язки виразом

$$G(q|r_s) = q^2 \{a_0 + a_1 q^2 + a_2 q^4\} \{b_0 + b_1 q^2 + b_2 q^4 + b_3 q^6\}^{-1}, \quad (47)$$

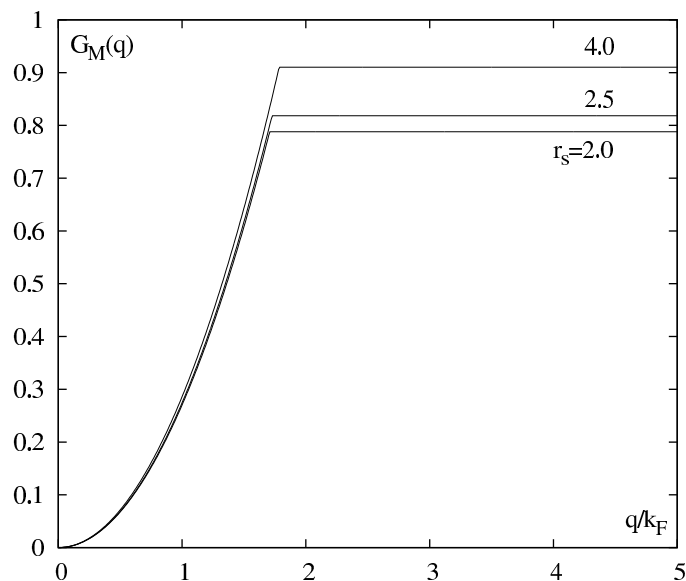


Рис. 3: Статична поправка на локальне поле (модельна).

де коефіцієнти a_0, a_1, a_2 та b_0, \dots, b_3 є функціями параметра r_s (див. Таблицю 2).

Таблиця 2. Коефіцієнти функції $G(q|r_s)$.

r_s	a_0	a_1	a_2	b_0	b_1	b_2	b_3
2,0	$1,84853 \cdot 10^7$	$-2,10927 \cdot 10^6$	226736	$5,12072 \cdot 10^7$	$9,22569 \cdot 10^6$	$-1,8119 \cdot 10^6$	270379
2,5	509783	-96211,2	10096,1	$1,41645 \cdot 10^6$	276918	-98587,4	11878
4,0	1,23412	-0,337474	0,0414356	3,80616	0,696944	-0,355099	0,0456626

На рисунку 4 зображена поправка (47) для значень r_s , що відповідають натрію, магнію та алюмінію.

5 Потенціали двочастинкових ефективних взаємодій

Згідно з формулами (24) потенціал двойної взаємодії в координатному зображенні запишемо у вигляді розкладу

$$\Phi_2(R) = \sum_{n \geq 2} \Phi_2^{(n)}(R), \quad (48)$$

де n -тий доданок визначається n -частинковою кореляційною функцією моделі електронної рідини. Перший доданок ряду (48) зводиться до обчислення одновимірного

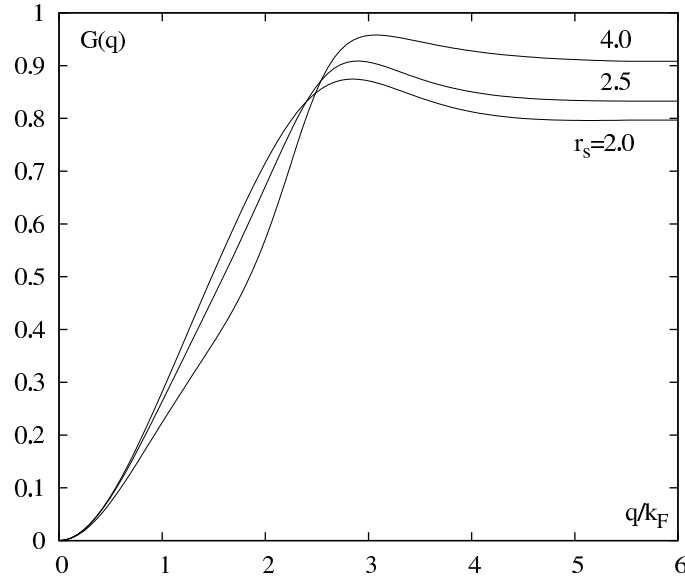


Рис. 4: Статична поправка на локальне поле, апроксимована за чисельними розрахунками роботи [38].

інтеграла,

$$\Phi_2^{(2)}(R) = \frac{z^2 e^2}{2a_0} \frac{2}{\tilde{R}} \left\{ 1 - \frac{8}{\pi} \frac{r_s}{\pi \eta} \int_0^\infty \frac{dq}{q^3} \sin\left(\tilde{R} \frac{\eta}{r_s} q\right) \varepsilon^{-1}(q) I_{2,0}(q) v^2\left(\frac{q}{r_s}\right) \right\},$$

$$\varepsilon(q) = 1 + \frac{4r_s}{\pi \eta} q^{-2} I_{2,0}(q) [1 - G(q)], \quad (49)$$

де $\tilde{R} = R/a_0$. У цьому наближенні потенціал зображено на рисунку 5, де для порівняння наведено також результат розрахунку у звичайному RPA (при $G(q) = 0$; пунктирні криві).

Представляючи безрозмірний множник тричастинкової кореляційної функції базисної системи

$$I_{3,0}(q_1, q_2, t) = (2\varepsilon_F)^2 (3N_e)^{-1} \tilde{\mu}_3^0(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) \quad (50)$$

параметричним інтегралом

$$I_{3,0}(q_1, q_2, t) = \int_0^1 d\alpha f_3(q_1, q_2, t|\alpha) \quad (51)$$

у відповідності до формул (38) ($t \equiv \cos(\hat{\mathbf{q}}_1, \hat{\mathbf{q}}_2)$), доданок $\Phi_2^{(3)}(R)$ зведемо до 4-вимірного інтеграла:

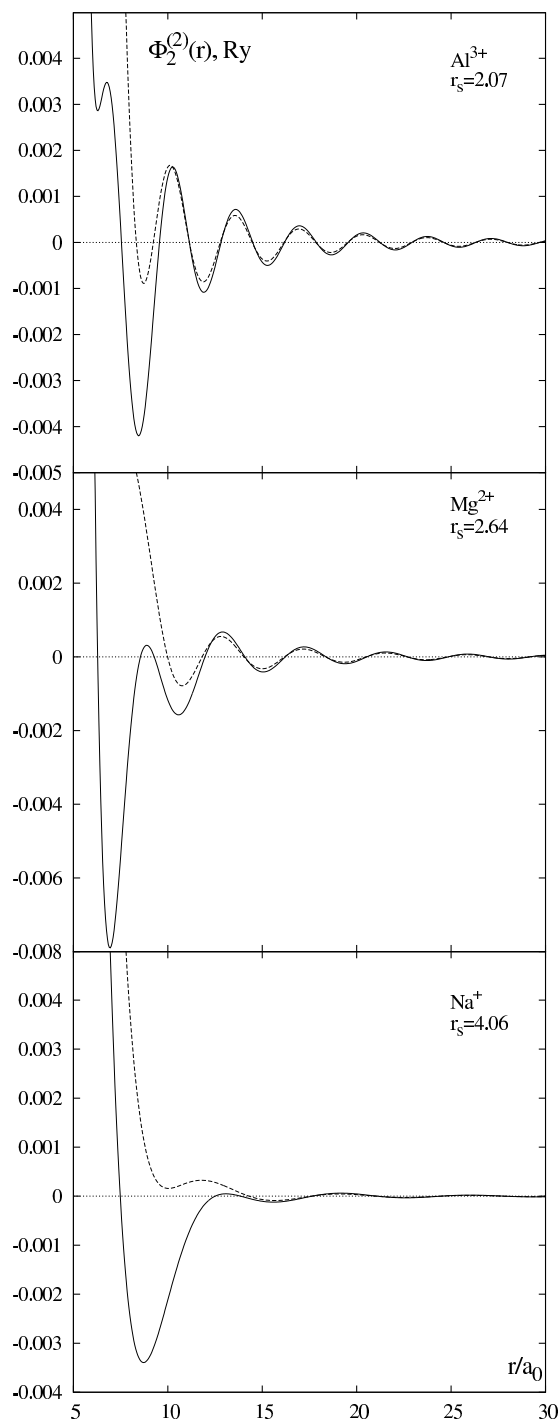


Рис. 5: Ефективний потенціал міжйонних взаємодій у рідбергах для Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} у наближенні парних кореляцій: пунктирні криві відповідають наближенню хаотичних фаз, суцільні – поправці на локальне поле з рисунка 4.

$$\begin{aligned} \Phi_2^{(3)}(R) = & z^3 \frac{e^2}{2a_0} \frac{2}{R} \frac{8}{\pi} \left(\frac{r_s}{\pi\eta} \right)^2 \int_0^\infty \frac{dq}{q} \varepsilon^{-1}(q) v \left(q \frac{\eta}{r_s} \right) \sin \left(\tilde{R} q \frac{\eta}{r_s} \right) \times \\ & \times \int_0^\infty dq_1 v \left(q_1 \frac{\eta}{r_s} \right) \varepsilon^{-1}(q_1) \int_{-1}^1 dt v \left(|\mathbf{q} + \mathbf{q}_1| \frac{\eta}{r_s} \right) |\mathbf{q} + \mathbf{q}_1|^{-2} \varepsilon^{-1}(|\mathbf{q} + \mathbf{q}_1|) \int_0^1 d\alpha f_3(q, q_1, t|\alpha). \end{aligned} \quad (52)$$

На рисунку 6 наведено потенціал ефективної взаємодії у наближенні $\Phi_2^{(2)}(R) + \Phi_2^{(3)}(R)$. Як видно з рисунка, вплив тричастинкових кореляцій є суттєвим: появляються нові мінімуми та збільшується амплітуда осциляцій.

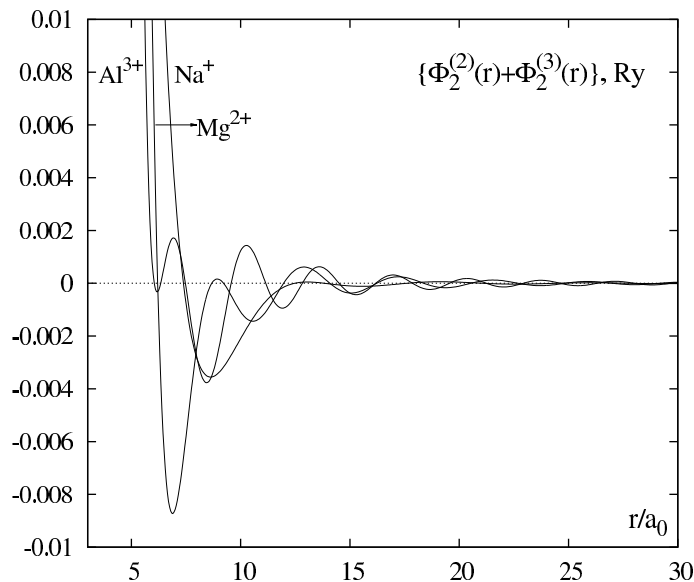


Рис. 6: Ефективний потенціал міжйонних взаємодій в рідбергах для Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} при врахуванні парних та тричастинкових електронних кореляцій з поправкою на локальне поле з рисунка 4.

Чотиричастинкові кореляції дають такий внесок до потенціалу взаємодії:

$$\begin{aligned} \Phi_2^{(4)}(R) = & -z^3 \frac{e^2}{2a_0} \frac{2}{\tilde{R}} \frac{16}{3\pi} \left(\frac{r_s}{\pi\eta} \right)^3 \int_0^\infty \frac{dq}{q^3} \sin \left(q \tilde{R} \frac{\eta}{r_s} \right) v^2 \left(q \frac{\eta}{r_s} \right) \varepsilon^{-2}(q) \times \\ & \times \int_0^\infty \frac{dq_1}{q_1^2} \varepsilon^{-2}(q_1) v^2 \left(q_1 \frac{\eta}{r_s} \right) \left\{ f_{4,0}(q, q_1) - 2 \frac{\alpha_0}{\alpha} I_{3,0}(q) I_{3,0}(q_1) \right\}. \end{aligned} \quad (53)$$

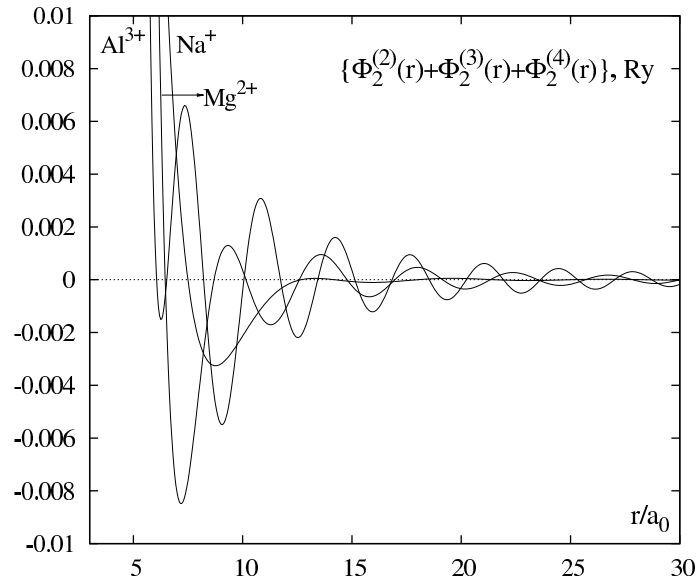


Рис. 7: Ефективні потенціали міжйонних взаємодій у рідбергах для Na , Mg , Al при врахуванні парних, тричастинкових і чотиричастинкових електронних кореляцій, розраховані у наближенні локального поля (ф. 48).

При цьому $I_{3,0}(q) = (2\varepsilon_F)^2 (3N_e)^{-1} \tilde{\mu}_3^0(\mathbf{q}, -\mathbf{q}, 0)$, $\varepsilon_0/\varepsilon$ визначено формулою (46), а

$$f_{4,0}(q_1, q_2) = \frac{(2\varepsilon_F)^3}{3N_e} \int_{-1}^1 dt \tilde{\mu}_4^0(\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_2) \quad (54)$$

безрозмірний множник чотиричастинкової кореляційної функції базисної моделі, проінтегрований за косинусом кута між векторами \mathbf{q}_1 і \mathbf{q}_2 .

На рисунку 7 зображено ефективні двойонні потенціали з врахуванням внесків від двочастинкових, тричастинкових та чотиричастинкових кореляцій, розраховані з використанням поправки (48). Як видно з порівняння рисунків 6 та 7, внески чотиричастинкових кореляцій є меншими від тричастинкових, внески чотиричастинкових кореляцій проявляються переважно на середніх та великих відстанях і зводяться до зростання амплітуди осциляцій. Тричастинкові внески мало змінюють амплітуду осциляцій порівняно з двочастинковими.

Рисунки 8 ілюструють точність різних наближень при розрахунках ефективних потенціалів: крива 1 відповідає поправці (48), крива 2 – модельній поправці на локальне поле (див. рис. 3), а крива 3 розрахована у наближенні хаотичних фаз ($G_q = 0$). Як розв'язок інтегрального рівняння, поправка на локальне поле у формі (48) є найточнішою. З рисунків видно, що заміна $G(q|r_s)$ на $G_M(q)$ значно погіршує результат, особливо в районі перших двох мінімумів потенціалу.

Слід відзначити суттєвий вплив на форму потенціалів концентрації колективізованих електронів, що відображає параметр неідеальності r_s . У ряді $Al-Mg-Na$

чітко проявляється зміна форми ефективного потенціалу, що добре видно з рисунків 8: розширення першого мінімуму і зменшення амплітуди осциляцій на середніх та великих відстанях.

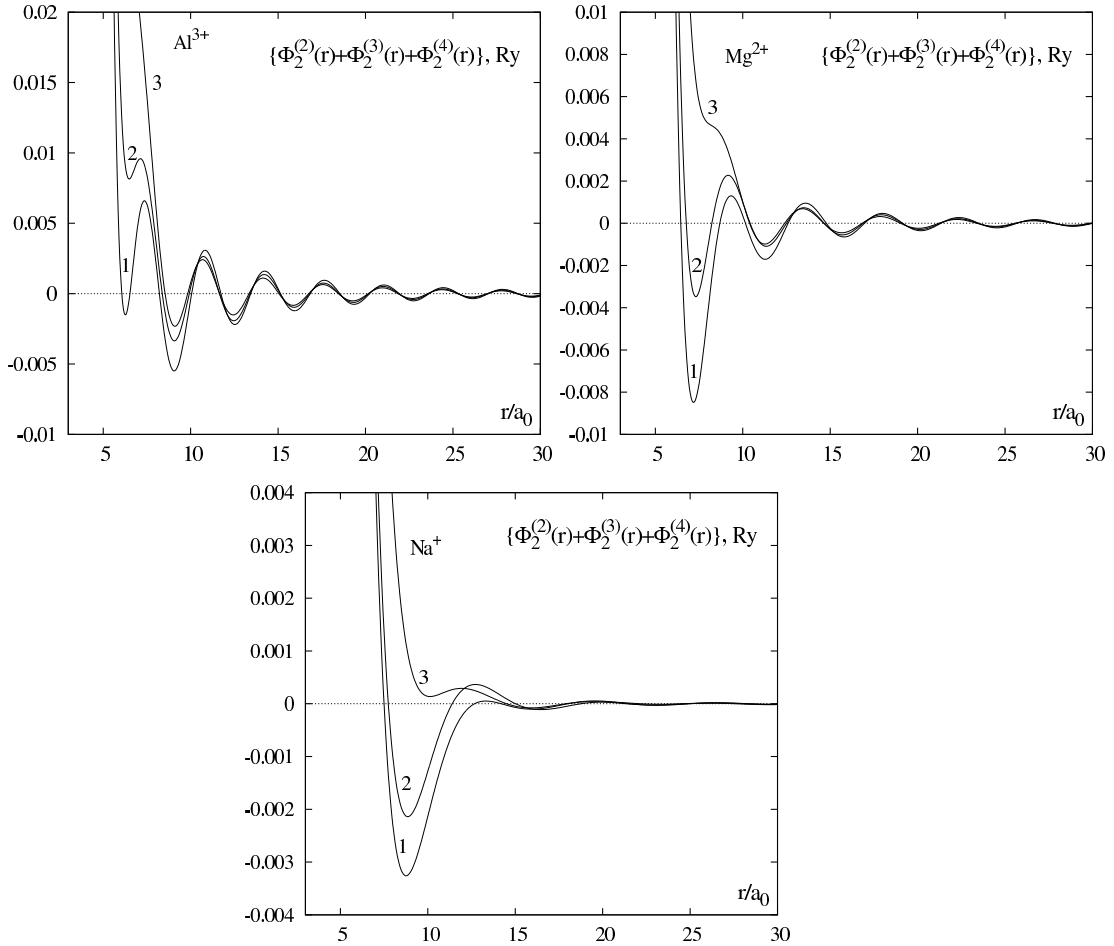


Рис. 8: Порівняння ефективних потенціалів міжйонних взаємодій в рідбергах, розрахованих у різних наближеннях: крива 1 – розрахунок з поправкою на локальне поле (ф. 48), крива 2 – з поправкою $G_m(q)$, крива 3 – наближення хаотичних фаз.

6 Висновки

1. Зображення енергії йонної моделі металу у формі (22)–(26) придатна для опису як макроскопічних, так і мікроскопічних металічних об'єктів у кристалічній, аморфній чи рідкій фазі.

2. Тричастинкові та чотиричастинкові електронні кореляції дають суттєві внески до ефективних потенціалів міжйонних взаємодій та енергії впровадження йонів в однорідну електронну рідину. Ряди за n -частинковими кореляційними функціями мають добру збіжність при довільних значеннях параметра r_s , характерних для металів.
3. Форма потенціалів міжйонних двочастинкових взаємодій у металах є чутливою до значення параметра неідеальності, про що свідчать рисунки 8.

Список використаної літератури

1. D. Bohm, D. Pines, Phys. Rev. **85**, 338 (1952); **92**, 609 (1953).
2. M. Gell-Mann, K. Brueckner, Phys. Rev. **106**, 364 (1957).
3. M. Gell-Mann, Phys. Rev. **106**, 369 (1957).
4. K. Brueckner, K. Savada, Phys. Rev. **112**, 328 (1958).
5. E. Daniel, S. Vosko, Phys. Rev. **120**, 2041 (1960).
6. A. Glick, R. Ferrell, Annalen der Physik **11**, 359 (1960).
7. Д. Пайнс, *Элементарные возбуждения в твердых телах* (М.: Мир, 1965).
8. D. Pines, P. Nozieres, *Theory of quantum liquids* (N.Y.: Benjamin, 1966).
9. D. Geldart, S. Vosko, Can. J. Phys. **44**, 2137 (1966).
10. D. Langreth // Phys. Rev. **181**, 753 (1969).
11. D. Geldart, R. Taylor, Can. J. Phys. **48**, 155 (1970).
12. L. Hedin, Phys. Rev. A **139**, 796 (1965).
13. J. Hubbard, Phys. Letters **25A**, 709 (1967).
14. H. Yasuhara, Journ. Phys. Soc. Japan. **36**, 361 (1974).
15. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 864 (1964).
16. N. Land, W. Kohn, Phys. Rev. B **1**, 4555 (1970).
17. P. Lloyd, C. Sholl, J. Phys. C **1**, 1620 (1969).
18. Е. Бровман, Ю. Каган, ЖЭТФ **57**, вып. 4, 1329 (1969).
19. П. Цише, Г. Леманн, Г. Эшриг и др. *Достижения электронной теории металлов. Т. 1* (М.: Мир, 1984).
20. М. Ваврух, ТМФ **36**, 400 (1978).
21. М. Ваврух, ТМФ **50**, 438 (1982).
22. М. Ваврух, Т. Крохмальский, ТМФ **51**, 130 (1982).
23. М. Ваврух, Т. Крохмальский, Препринт АН УССР, ИТФ-86-146Р (Киев, 1986).
24. M. Vavruk, T. Krokhmalskii, Phys. stat. sol. (b) **168**, 519 (1991).
25. М. Ваврух, Препринт АН УССР, ИТФ-79-143Р (Киев, 1979).
26. М. Ваврух, Т. Крохмальский, Препринт АН УССР, ИТФ-85-69Р (Киев, 1985).
27. Vavruk M., N. Vavruk, Low Temp. Phys. **22**, 767 (1996).
28. Gell-Mann M., Brueckner K.A., Phys. Rev. **106**, 364 (1957).
29. М. Ваврух, П. Якібчук, Н. Тишко, Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична **47**, 57 (2012).
30. М. Ваврух, Н. Тишко, Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична **48**, 3 (2013).

31. М. Ваврух, Т. Крохмальський, Физика металлов и металловедение **59**, вып. 5, 864 (1985).
32. М. Ваврух, Я. Мулява, Журн. фіз. досл. **1**, №2, 257 (1997).
33. М. Ваврух, П. Якібчук, С. Коваль, Металлофіз. и новейшие технол. **22**, №5, 16 (2000).
34. М. Ваврух, С. Коваль, В. Солов'ян, Журн. фіз. досл. **8**, №2, 147 (2004).
35. N. Ashcroft, Phys. Lett. **23**, 48 (1966).
36. З. Гурский, Г. Краско, Доклады АН СССР. **197**, №4, 810 (1971).
37. D. Serperley, B. Alder, Phys. Rev. Lett. **95**, №7, 566 (1980).
38. М. Ваврух, Н. Крохмальський, Н. Ваврух, Препринт НАНУ, ІФКС-92-11У (Львів, 1992).

Стаття надійшла до редакції 10.10.2013

прийнята до друку 12.11.2013

CORRELATION EFFECTS ACCOUNTING IN MICROSCOPIC THEORY OF METALS

M. Vavruk, P. Yakibchuk, S. Smerechynskyj, N. Tyshko

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Methodiy Str., 8, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: mvavruk@gmail.com*

One of the possible methods to take into account multiparticle correlations for energy characteristics calculations of electron-ion metal model was developed in the frame of reference system approach without any phenomenological parameter. *Al*, *Mg*, *Na* were considered to analyze the role of n-particle electron correlations in effective two-ion interaction potentials calculation.

Key words: electron-ion metal model, ion metal model, n-particle correlation functions, local field correction, effective multi-ion interaction potentials

**УЧЕТ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В
МИКРОСКОПИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ МЕТАЛЛОВ****М. Ваврух, П. Якибчук, С. Смеречинский, Н. Тышко***Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина
e-mail: mvavrukh@gmail.com*

В рамках микроскопического базисного подхода без использования каких-либо феноменологических параметров развит один из вариантов учета многочастичных электронных корреляций при расчете энергетических характеристик электрон-ионных моделей металлов. Роль n -частичных электронных корреляций проанализирована на примере расчета эффективных потенциалов взаимодействия в Al , Mg и Na .

Ключевые слова: электрон-ионная модель металла, ионная модель металла, n -частичные корреляционные функции, поправка на локальное поле, эффективные многоионные потенциалы взаимодействия