

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-02-13U

Ю.К.Рудавський, Г.В.Понеділок, О.А.Микитюк, М.І.Клапчук

СТАНИ ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНИХ ДОМІШОК В
СТРУКТУРНО НЕВПОРЯДКОВАНИХ СИСТЕМАХ

УДК: 538.9

PACS: 71.28+d,71.27.+a

Стани електронегативних домішок в структурно неупорядкованих системах

Ю.К. Рудавський, Г.В. Понеділок, О.А. Микитюк, М.І. Клапчук

Анотація. Мікроскопічна модель Андерсона узагальнюється з метою опису станів електронегативних домішок у розплавах рідких лужних металів. Самоузгоджено враховується вплив випадкового внутрішнього поля на зарядові стани домішки. Проведена якісна і кількісна оцінка параметрів гамільтоніана, досліджуються межі застосовності мікроскопічної моделі до опису конкретних систем. Розглянуто конкретний випадок домішки кисню в рідкому натрії. У наближенні Хартрі-Фока отримано систему самоузгоджених рівнянь для розрахунку зарядового та спин-поляризованого стану домішки.

Electronegative impurities states in structural disordered system

Yu.K. Rudavskii, G.V. Ponedilok, O.A. Mikitiouk, M.I. Klapchuk

Abstract. The microscopic Anderson model has been generalized for description the states of electronegative impurities in liquid-metal alloys. The effect of random inner field on to charged impurity states is accounted selfconsistently. Qualitative and quantitative estimation of hamiltonian parameters have been carried out. The applicability scopes of microscopic model for description of real systems are investigated. Specially, the case of oxygen impurity in liquid sodium is considered. In Hartree-Fock approximation the system of selfconsistent equations for charged and spin-polarized impurity state has been obtained.

Подается в Condensed Matter Physics
Submitted to Condensed Matter Physics

1. Вступ

Задача про електронегативні домішки в розплавах рідких металів має практичне застосування, зокрема, в проблемах корозійної стійкості конструкційних матеріалів. Адже саме наявність електронегативних газових домішок таких елементів як H, O, Cl, N, C, F у складі рідкометалевого розплаву є однією із причин корозії конструкційних матеріалів. Рідкі метали Li, K, Na, Pb та їх суміші $Li_xPb_{1-x}, Li_xNa_{1-x}, Na_xK_{1-x}$ використовуються в ролі теплоносіїв в атомних реакторах (для них характерна велика теплоємність і теплопровідність, а також низькі температури плавлення) [1,2]. Перспективним є також використання цих металевих розплавів у термоядерних реакторах. Однак і далі актуальним залишається вирішення важливої технологічної проблеми, зумовленої агресивним корозійним впливом рідкометалевої фази на конструкційні матеріали – сталі. При безпосередньому контакті теплоносія з конструкційним матеріалом атоми, які входять до складу сталі (Fe, Ni, Co, Mo, Cr та інші) розчиняються у рідкій фазі. Це призводить до порушення стехіометричного складу приповерхневого шару твердих сплавів, що у свою чергу зумовлює втрату необхідних фізико-хімічних властивостей цього шару і його наступної руйнації. Розчинення твердих сплавів у лужних розплавах є досить складним фізико-хімічним процесом, що залежить від багатьох факторів: хімічного складу конструкційного матеріалу і рідкометалевого розплаву, температури, радіоактивного випромінювання тощо. Детальне обговорення експериментальних даних по процесах взаємодії конструкційних матеріалів з розплавами лужних металів та їх інтерпретацію в рамках простих кінетичних і термодинамічних моделей можна знайти в [1,2].

Кінетика розчинності конструкційного матеріалу у металевому розплаві суттєво залежить від наявності у складі розплаву електронегативних домішок. [1–3]. Ці домішки у більших або менших кількостях завжди присутні у лужних металевих розплавах. Експериментально зафіксовано, що рівноважна розчинність газових домішок у рідких металах в залежності від температури наближено описується виразом $\ln = A - BT^{-1}$, де A – концентрація домішок, B – певні константи, які для різних розплавів та різних домішок мають конкретні, експериментально визначені значення [1–3].

На даний час не до кінця зрозуміла причина каталітичної активності газових домішок у лужних розплавах. Термодинамічні методи дослідження домішок у конденсованих металічних системах дозволяють визначити інтегральні (макроскопічні) характеристики роз-

плавів, побудувати діаграми станів. Однак мікроскопічні причини, що визначають поведінку домішок в сплавах, при таких дослідженнях не можуть бути виявлені. Це не дає можливості прогнозувати результат впливу різних газових домішок на властивості металів і їх сплавів та цілеспрямовано усувати небажані з технологічної точки зору ефекти при контакті рідкометалевих середовищ та конструкційних матеріалів. Для більш глибокого розуміння механізмів взаємодії рідкометалевих фаз з конструкційними сплавами і пояснення корозійних явищ на границі розділу середовищ необхідно провести детальне дослідження поведінки домішок на мікроскопічному рівні. Основними фізичними величинами, розрахунок яких має важливе значення для розуміння фізики мікроскопічних процесів є:

- хімічний потенціал або коефіцієнт активності домішок;
- гранична розчинність домішок в рідких металах;
- зарядовий стан домішок;
- спін-поляризований (магнітний) стан;
- структура ближнього оточення домішкового атома

та деякі інші.

В роботі розглядається однокомпонентний металевий розплав лужного металу, у якому містяться газові домішки. Мікроскопічний підхід до опису рідких лужних металів Li, K або Na є однаковим. Особливість полягає лише у кількісній відмінності мікроскопічних параметрів, що характеризують ці метали. В Таблиці 1 подані мікроскопічні характеристики атомів Li, K, Na та деякі параметри їх металевих розплавів.

Таблиця 1.

Елементи	Li	Na	K
Орбітальний радіус атома $r \times 10^{-10}$ (м)	1.586	1.713	2.162
Електронний терм $-E_s$ (eV)	5.49	5.13	4.19
$T(C^0)$	180.5	97.9	63.5
E_F (eV)	4.72	3.23	2.12
$k_F \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$	1.11	0.92	0.75
r_s	3.25	3.93	4.86

Атоми лужних елементів мають по одному електрону на валентній *s*-оболонці і конденсований стан утворюється за рахунок ідеального металевого зв'язку. Теоретичні та експериментальні дані про параметри іон-іонної та електрон-іонної взаємодії в рідких лужних металах є достатньо повними і надійними [4].

Деякі параметри, що характеризують газові домішки, подані у Таблиці 2. До їх складу не включено водень, оскільки в рамках описаної нижче моделі його стан у рідкометалевій фазі не може бути адекватно описаний. Через малість маси ядра водню суттєвими можуть бути квантові ефекти, які втрачаються при використанні адіабатичної гіпотези при описі іонної підсистеми розплаву.

Таблиця 2.

Елементи		<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Cl</i>
Радіуси атомів $r \times 10^{-10}$ (м)	орбітальний	0.521	0.450	0.620	0.396	0.725
	ковалентний	0.77	0.70	0.66	0.64	0.99
$-E_0$ (eV)		1.467	0.21	1.27	3.448	3.614
Електронні терми	$-E_s$ (eV)	17.52	23.04	29.14	35.80	24.63
	$-E_p$ (eV)	8.97	11.74	14.13	16.99	12.31
Електронна конфігурація незаповненої оболонки		$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$

Всі хімічні елементи, подані в таблиці, відносяться до класу електронегативних [6]. Електронегативність характеризується здатністю атомів, які входять до складу молекули, інших сполук чи розчинника приєднувати або віддавати електрони. Важливим параметром електронегативності є E_0 – енергія спорідненості електрона до атома, тобто енергія, яка виділяється при приєднанні електрона до атома з утворенням негативного іона.

Важливими параметрами атомів і електронегативних іонів є також їх розміри. Слід зауважити, що радіус атома суттєво змінюється в залежності від типу утвореного зв'язку і координаційного числа. Поняття іонного радіуса також неоднозначне. Таке положення знаходить своє відображення в існуванні декількох шкал радіусів. Найбільш стабільною величиною, яку можна точно визначити, є ковалентний радіус. Він визначається як половина довжини неполярного зв'язку і є точкою відліку, з якої порівнюються інші радіуси, а також використовується для оцінки розмірів іонів різних елементів

в сполуках. Дані з різних джерел про розміри атомів та іонів кисню подані в Таблиці 3.

Таблиця 3.

	<i>O</i>	<i>O⁻</i>	<i>O⁻⁻</i>
Радіус атома (іона) $r \times 10^{-10}$ (м)	0.66	1.1	$1.26 \div 1.4$

Ще раз зауважимо, що дані про розміри атомів та іонів кисню стосуються випадку існування стабільних ковалентних зв'язків. Коли ж розглядати домішки кисню в рідких металевих системах, то величини радіусів є умовними і неоднозначними. Хоча, поняття ближнього порядку є достатньо добре визначеним навіть у випадку рідких розплавів. Тому при дослідженні моделі розплаву з електро-негативними домішками можна скористатись виразом $r = r_c - \beta\delta$ в якості співвідношення для самоузгодження розмірів іонів домішок з їх ефективними зарядами. Тут r_c – ковалентний радіус домішки, δ – заряд домішки, а β – деяка константа, різна для кожного сорту домішок. Ця проста формула, запропонована Саундерсом для оцінки розмірів іонів з даних про їх часткові заряди в різних сполуках.

Таблиця 4.

Сполука	δ	$r_c \times 10^{-10}$	$r_i \times 10^{-10}$
Li_2O	0.80	0.70	1.02
Na_2O	0.81	0.70	1.03
K_2O	0.89	0.70	1.06

Зокрема для кисню константа $\beta = 0.401$. Використовуючи значення остаточних зарядів кисню в оксидах лужних металів легко оцінити радіуси іонів кисню. Можна вважати, що співвідношення Саундерса буде добре працювати і у випадку розплаву.

Подамо до якісні міркування стосовно стану домішок в рідких лужних металах. Експерименти свідчать, що кисень є найбільш небезпечним в рідкому натрії або рідких розплавах на основі натрію. Тому є сенс досліджувати власне кисневі домішки, розчинені в рідкому натрії.

Кисень характеризується високою електронегативністю. Це приводить до того, що розчинений у рідкому натрії кисень буде прояв-

ляти тенденцію до утворення негативного іона. З електронної структури кисню ($1s^2 2s^2 2p^4$) видно, що у вільний атом може перебувати в стані O^{--} з двома додатково локалізованими на р-орбіталах електронами. Подвійно заряджений іон кисню матиме електронну конфігурацію схожу на структуру відповідного інертного елементу – неону. Відмінність полягатиме в тому, що радіус негативного іона O^{--} буде більшим від радіуса атома неону, а енергії електронних термів інакшими, особливо валентної оболонки.

Однак немає ніяких підстав кисню, розчиненому в рідкому лужному металі, приписувати зарядовий стан O^{--} або, скажімо, O^- . Ефективний зарядовий стан атома кисню в конденсованому металічному середовищі визначається багатьма факторами. В залежності від параметрів системи зарядовий стан кисню може змінюватися від нейтрального до O^{--} , приймаючи довільні проміжні значення. При нейтральному стані атома кисню відсутнє конфігураційне впорядкування найближчого оточення домішки. В надлишкові термодинамічні функції будуть давати вклад переважно розмірні ефекти, які зумовлені відмінністю розмірів атомів розчинника і домішки. Будь-який інший (відмінний від нейтрального) зарядовий стан атома кисню опосередковано свідчить про наявність хімічного впорядкування в межах першої координаційної сфери. При цьому таке впорядкування неможливо уявити як утворення стабільних оксидів (наприклад Na_2O), а необхідно інтерпретувати як комплекс “домішка–атоми розчинника”, які характеризуються середніми значеннями числа найближчих сусідів, середніми значеннями віддалі між атомами і середніми значеннями валентних кутів.

Виникнення зарядового стану атома кисню для спрощення будемо моделювати як локалізацію електронів із зони провідності на невиродженому локальному s-рівні. Основне припущення в поясненні механізму утворення негативного іона кисню–локалізація електрона під впливом ефективного одночастинкового потенціалу. Двократне заповнення локального рівня відповідає зарядовому стану O^{--} . Виникнення ефективного заряду домішки кисню в рідкому металі можна представити як процес гібридизації станів локального рівня з станами зони провідності. Ця якісна інтерпретація утворення ефективного заряду домішок пояснюється в рамках моделі Андерсона.

Параметри потенціалів іон-іонної та іон-електронної взаємодії металічної компоненти розплаву– лужного металу достатньо повністю досліджені і апробовані [6]. Тому в цій роботі ми не будемо обговорювати ці аспекти, припускаючи, що для конкретних чисельних розрахунків можна скористатись відомими модельними потен-

ціалами.

2. Мікроскопічна модель системи ”металевий розплав+газова домішка”

Розглянемо окрему газову домішку, розчинену в рідкому лужному металі. Опис рідкометалевої фази будемо здійснювати в рамках електрон-іонної 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:

$$\hat{H} = H_{cl} + \hat{H}_{el-i} + \hat{H}_{el-el}. \quad (2.1)$$

Оператор енергії електрон-іонної взаємодії записується в такій формі

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el-i} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{1 \leq i \leq N} \Delta_i + \sum_{1 \leq i \leq N} \sum_{1 \leq j \leq N} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|) \\ & + \sum_{1 \leq i \leq N} V_0(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_0|). \end{aligned} \quad (2.2)$$

У цій формулі $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ – координати електронів металевій підсистемі, кількість яких через одновалентність лужних елементів співпадає з числом атомів металу. Припускається, що електрони валентної оболонки домішки залишаються локалізованими на домішці і не гібридизуються із станами електронів провідності.

Псевдопотенціали $V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|)$ та $V_0(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_0|)$ описують розсіяння електронів на іонах металу та домішці відповідно. Перший доданок в формулі (2.2) – оператор кінетичної енергії підсистеми вільних електронів.

Останній доданок в (2.1) описує енергію попарної міжелектронної взаємодії

$$\hat{H}_{el-el} = \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i \neq j \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \frac{1}{2} \sum_{1 \leq i \neq j \leq N} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.3)$$

Неоператорна частина H_{cl} описує енергію класичної іон-іонної взаємодії.

Для переходу до зображення вторинного квантування використаємо в якості базису для розкладу польових електронних операторів плоскі хвилі:

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

та локалізовану на домішці s -орбіталь

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{1}{\pi a^3}} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|}{a}\right). \quad (2.5)$$

Тут a – ефективний борівський радіус, який розглядається як параметр, що певним чином може бути виражений через ефективний розмір електронегативного іона. Хвильовий вектор \mathbf{k} в (2.4) пробігає значення в імпульсному квазінеперервному просторі Λ :

$$\Lambda = \left\{ \mathbf{k} : \mathbf{k} = \sum_{1 \leq \alpha \leq 3} 2\pi V^{1/3} n_\alpha \mathbf{e}_\alpha, \quad n_\alpha \in Z, \quad (\mathbf{e}_\alpha, \mathbf{e}_\beta) = \delta_{\alpha\beta} \right\}.$$

Зауважимо, що орбіталь (2.5) не є ортогональною до плоских хвиль (2.4), і, крім того, включення цієї орбіталі в склад базису приводить до його переповнення. Однак похибки, внесені такою наближеною процедурою, не вплинуть на правильність якісної картини.

У зображенні вторинного квантування оператор (2.1) з врахуванням лише певного класу кулонівських міжелектронних взаємодій записується у вигляді

$$\begin{aligned} \hat{H} = & H_{\text{cl}} + \sum_{\mathbf{k} \in \Lambda} \sum_{\sigma = \pm 1} E_k a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma = \pm 1} \mathcal{E}_0 d_{0\sigma}^+ d_{0\sigma} \\ & + \sum_{\mathbf{k} \in \Lambda} \sum_{\mathbf{q} \in \Lambda} \sum_{\sigma = \pm 1} (V_q a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma} + V_{0,q} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma}) + \sum_{\sigma = \pm 1} U_0 \hat{n}_{0\sigma} \hat{n}_{0,-\sigma} \\ & + \sum_{\mathbf{k} \in \Lambda} \sum_{\sigma = \pm 1} (W_k a_{\mathbf{k}\sigma}^+ d_{0\sigma} + W_k^* d_{0\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma}) + \sum_{\mathbf{k} \in \Lambda} \sum_{\mathbf{q} \in \Lambda} \sum_{\sigma, \sigma' = \pm 1} P_q a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma} \hat{n}_{\sigma'} \\ & + \sum_{\mathbf{k} \in \Lambda} \sum_{\sigma \neq \sigma'} (U_k \hat{n}_{\sigma'} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ d_{0,\sigma} + U_k^* d_{0,\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} \hat{n}_{\sigma'}) \end{aligned} \quad (2.6)$$

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 $\{\mathbf{R}_0, \sigma\}$, де $\sigma = \pm 1$ – квантове спінове число, яке приймає два значення, що відповідають двом можливим орієнтаціям електронного спіна відносно осі квантування. Величина $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$ – спектр енергії електронів в станах

$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, а \mathcal{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 спіна σ , які локалізовані на домішковому атомі.

Матричні елементи V_q і $V_{0,q}$ характеризують процеси пружнього розсіяння електронів на іонах металу і домішці. Їх явний аналітичний вигляд

$$\begin{aligned} V_q &= \frac{1}{N} \sum_{1 \leq j \leq N} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j} v(q), \\ V_{0,q} &= e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_0} v_0(q). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Формфактори псевдопотенціалів розсіяння

$$\begin{aligned} v(q) &= \rho \int_V V(|\mathbf{r}|) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \\ v_0(q) &= \frac{1}{V} \int_V V_0(|\mathbf{r}|) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.8)$$

залежать лише від модуля імпульса передачі \mathbf{q} завдяки локальності псевдопотенціалів $V(|\mathbf{r}|)$ і $V_0(|\mathbf{r}|)$. Величина $\rho = N/V$ – атомна густина рідкометалевої компоненти.

Процеси непружного розсіяння електронів, зумовлені їх переходом з локалізованого на домішці стану в зону провідності і навпаки, характеризуються матричним елементом

$$W_k = \frac{1}{V} \int_V e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_{\mathbf{r}}}{2m} + V_{\text{LF}}(\mathbf{r}) \right) \psi_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.9)$$

Тут

$$V_{\text{LF}}(\mathbf{r}) = \sum_{1 \leq j \leq N} V(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|) + V_0(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|) \quad (2.10)$$

потенціал локального поля, яке діє на електрон, що знаходиться в точці $\mathbf{r} \in V$ з сторони іонів металу і домішкового атома.

Доданок $\sum_{\sigma = \pm 1} U_0 \hat{n}_{0,\sigma} \hat{n}_{0,-\sigma}$ в гамільтоніані (2.6) походить від оператора кулонівської взаємодії електронів і описує хаббардівське відштовхування інтенсивності U_0 електронів, локалізованих на домішковому атомі¹.

¹Тут нехтується енергією кулонівської взаємодії електронів у "вільних" станах і енергією відштовхування між локалізованими на домішці і вільними електронами. Хвильові функції вільних станів поширюються на весь об'єм, тоді як

Інші доданки в гамільтоніані (2.6) описують процеси пружного і непружного розсіяння електронів на зарядженій домішці. Матричні елементи, що описують інтенсивність процесів останніх двох типів мають вигляд

$$U_k = \frac{1}{\sqrt{V}} \int_V e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \tilde{\Phi}(\mathbf{r}) \psi_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

$$P_q = \frac{1}{V} \int_V e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \tilde{\Phi}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

Величина

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

яка входить у формули (2.11)-(2.12) має зміст потенціальної енергії електрона в полі, яке створюється локалізованим на орбіталі $\psi_0(\mathbf{r})$ електроном.

Матричні W_k , U_k та P_k елементи можна записати в іншому вигляді, виділивши явно структурні множники

$$W_k = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_0} w(k), \quad U_k = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_0} u(k), \quad (2.13)$$

$$P_k = e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_0} p(k).$$

Коефіцієнти

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

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

$$p(k) = \frac{1}{V} \int_V e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \tilde{\Phi}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.14)$$

вже не залежать від вузлового індекса і розраховуються в системі координат, зв'язаній з домішковим атомом.

хвильові функції зв'язаних на домішці станів локалізовані в об'ємі порядку a^3 . Через це вільні електрони більш ефективно екрануються, ніж електрони атомних локалізованих станів. Тому, якщо величина U_0 може бути порядку 10eV, то для вільних електронів енергія кулонівської взаємодії в лужних металах має порядок одного електронвольта.

В гамільтоніані (2.6) враховуються не всі процеси з участю двох електронів. Зокрема, знехтувано процесами, зображеними такими діаграмами Фейнмана. На діаграмах, як завжди, лінії, що виходять з вершини відповідають процесам народження електронів у вказаних поряд станах, а лінії, які входять у вершину – процесам знищення. Подвійна штрихова лінія – відповідний матричний елемент оператора кулонівської взаємодії електронів. Фактично у гамільтоніані (2.6)

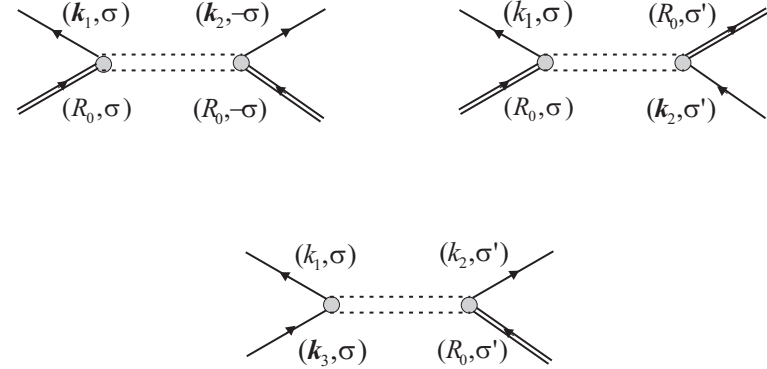


Рис. 1. Діаграми Фейнмана

враховуються лише електростатичні ефекти з участю двох електронів, а процеси обмінного характеру не розглядаються.

На завершення цього розділу проаналізуємо параметри моделі розплаву з метою визначення умов застосовності гамільтоніана (2.6) для опису конкретних фізичних систем. Параметри потенціалів іон-іонної та іон-електронної взаємодій металічної компоненти розплаву – лужного металу, – достатньо повно досліджені і апробовані. Тому тут ми не будемо обговорювати ці аспекти, припускаючи, що для конкретних числових розрахунків можна скористатись відомими модельними псевдопотенціалами.

Ефективний потенціал взаємодії електронів з нейтральними домішками виберемо у такому модельному вигляді:

$$V_0(r) = \frac{Ae^{-ar}}{r^2} - \frac{\alpha}{(r^2 + a^2)^2}, \quad (2.15)$$

де $A > 0$ і $\alpha > 0$ – параметри потенціала, які підлягають визначенню через експериментальні параметри. Фур'є-образ псевдопотенціала

ла (2.15)

$$v_0(q) = \rho \frac{4\pi A}{q} \operatorname{arctg} \frac{q}{a} - \rho \frac{\alpha \pi^2}{a} e^{-qa}. \quad (2.16)$$

Псевдопотенціал (2.15) на великих віддальх має асимптотику $V_0(r) \sim -\alpha/r^4$. Така асимптотична поведінка потенціала (2.15) зумовлена поляризаційними ефектами, що забезпечують притягання електрона і його локалізацію на доміщі. Перший доданок виразу (2.15) є деякою аналітичною апроксимацією відштовхуючої взаємодії електрона з нейтральною домішкою. Атомна поляризація α і ефективний радіус Бора a , є наближено оцінені для вільних негативних іонів і дані по них приведені у літературі. У нашому модельному потенціалі параметри A і α можна визначити із фізичних міркувань. По-перше, будемо вимагати, щоб серед власних значень рівняння Шредінгера для електрона в полі потенціала (2.15) містився хоча б один локалізований рівень. Відомо, що спектр зв'язаних станів потенціала, що спадає швидше від кулонівського, складається із скінченного числа енергетичних рівнів або може зовсім їх не містити. Из усіх можливих стаціонарних енергетичних рівнів рівняння Шредінгера для потенціала (2.15) можна розглядати лише рівень, що відповідає основному стану. Більше того, цілком коректним є припущення, що енергія рівня основного стану співпадає з енергією спорідненості, яка експериментально знайдена для всіх газових домішок.

На завершення обговорення вихідної моделі розплаву наведемо аналітичні вирази для матричних елементів гамільтоніана. З цією метою форму локалізованих на домішках s -орбіталей виберемо у вигляді

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{1}{\pi a^3}} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|}{a}\right), \quad (2.17)$$

де a — ефективний борівський радіус, що розглядається тут як підгоночний параметр.

Хаббардівська взаємодія електронів в станах (2.17) має інтенсивність

$$U_0 = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 |\psi_0(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\psi_0(\mathbf{r}_2)|^2 = \frac{5}{8} \frac{e^2}{a}, \quad (2.18)$$

що для атома кисню може скласти величину порядку 1-5 eV.

Коефіцієнти що характеризують кулонівські кореляції локалізованих і делокалізованих електронів мають такий вигляд

$$U_q = 8 \sqrt{\frac{\pi a^3}{V}} \frac{e^2}{a} \frac{33 + q^2 a^2}{(1 + q^2 a^2)(9 + q^2 a^2)^2}, \quad (2.19)$$

$$P_q = \frac{4\pi e^2}{V q^2} \left[1 - \frac{q^2 a^2}{(4 + q^2 a^2)} \left(1 + \frac{4}{4 + q^2 a^2} \right) \right]. \quad (2.20)$$

Матричні елементи W_q , що описують інтенсивності електронних переходів "зона провідності — локалізовані стани 0-го домішкового атома", зображається такою формулою:

$$W_q \approx 8 \sqrt{\frac{\pi a^3}{V}} \frac{e^2}{a} \frac{\mathcal{E}}{(1 + q^2 a^2)^2} - \frac{Z e^2}{\sqrt{\pi a^3 V}} \sum_i \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i0}|} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r} - r/a} d\mathbf{r}. \quad (2.21)$$

Тут $\mathbf{R}_{i0} \equiv \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_0$ — радіус-вектори, що визначають положення іонів металу з найближчого оточення 0-го атома домішки. Слід звернути увагу на другий доданок у W_q . Цей доданок описує переходи, викликані потенціальними полями локального оточення атома домішки i , природньо, має випадковий характер, залежний від структури найближчого порядку. Це є відмінною властивістю андерсонівських членів гамільтоніана структурно неспорядкованих електронних моделей.

3. Функції Гріна. Метод розщеплення

Будемо обчислювати двочасові запізнювані температурні функції Гріна [7]

$$\langle \langle \hat{A}(t) | \hat{B}(t') \rangle \rangle = -i\theta(t - t') \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')]_+ \rangle, \quad (3.1)$$

де $\hat{A}(t)$ і $\hat{B}(t')$ — довільні оператори з набору $\{a, a^+, d, d^+\}$, взяті в представленні Гейзенберга:

$$\hat{A}(t) = e^{i(\hat{H} - \mu \hat{N}_e)t} \hat{A} e^{-i(\hat{H} - \mu \hat{N}_e)t}. \quad (3.2)$$

Тут μ — хімічний потенціал електронної підсистеми, а \hat{N}_e — оператор числа електронів. Символ $\langle (\dots) \rangle$ в означенні (3.1) означає усереднення за великим канонічним ансамблем з повним гамільтоніаном моделі.

Зручно проводити обчислення з частотними фур'є-компонентами функцій (3.1), визначених співвідношенням

$$\langle \langle \hat{A} | \hat{B} \rangle \rangle_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle \hat{A}(t) | \hat{B}(t') \rangle \rangle \exp[i\omega(t - t')] d(t - t'). \quad (3.3)$$

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

$$\omega \langle \langle \hat{A} | \hat{B} \rangle \rangle_\omega = \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle + \langle \langle [\hat{A}, H]_- | \hat{B} \rangle \rangle_\omega. \quad (3.4)$$

У відповідності зі спектральною теоремою через фур'є-компоненти $\langle\langle \hat{A} | \hat{B} \rangle\rangle_\omega$ можна означити корелятор $\langle\hat{B}(0) \hat{A}(t)\rangle$:

$$\langle\hat{B}(0) \hat{A}(t)\rangle = \frac{i}{2\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\langle\langle \hat{A}(t) | \hat{B}(0) \rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} - \langle\langle \hat{A}(t) | \hat{B}(0) \rangle\rangle_{\omega-i\varepsilon}}{1 + \exp(\beta\omega)} e^{-i\omega t}, \quad (3.5)$$

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

Розглянемо матрицю наступних одноелектронних функцій Гріна

$$\hat{G}(\omega) = \begin{pmatrix} G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) & M_{\mathbf{k},0}^\sigma(\omega) \\ M_{0,\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) & L_{0,0}^\sigma(\omega) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle\langle a_{\mathbf{k}\sigma} | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega & \langle\langle a_{\mathbf{k}\sigma} | d_{0\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \\ \langle\langle d_{0\sigma} | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega & \langle\langle d_{0\sigma} | d_{0\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

Запишемо рівняння руху (3.4) для функцій Гріна (3.6). Одночастинкова функція Гріна вільних електронів задовольняє рівнянню

$$(\omega - E_k + \mu) G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} + \sum_{\mathbf{q}} (V_q + V_{0,q}) G_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) + W_{k,0} M_{0,\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) + U_{k,0} \langle\langle \hat{n}_{0,-\sigma} d_{0\sigma} | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega + \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\sigma'} P_{q,0} \langle\langle \hat{n}_{0,\sigma'} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma} | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega. \quad (3.7)$$

Для змішаної функції Гріна рівняння буде наступним

$$(\omega - E_k + \mu) M_{\mathbf{k},0}^\sigma(\omega) = \sum_{\mathbf{q}} (V_q + V_{0,q}) M_{\mathbf{k}-\mathbf{q},0}^\sigma(\omega) + W_{\mathbf{k},0} L_{0,0}^\sigma(\omega) + U_{k,0} \langle\langle \hat{n}_{0,-\sigma} d_{0\sigma} | d_{0\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega + \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\sigma'} P_{q,0} \langle\langle \hat{n}_{0,\sigma'} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma} | d_{0\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega \quad (3.8)$$

Рівняння руху для одночастинкової функції Гріна локалізованих на домішках електронів має наступну структуру

$$(\omega - \mathcal{E} + \mu) L_{0,0}^\sigma(\omega) = 1 + \sum_{\mathbf{k}} W_{k,0}^* M_{\mathbf{k},0}^\sigma(\omega) + U_0 \langle\langle \hat{n}_{0,-\sigma} d_{0\sigma} | d_{0\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega + \sum_{\mathbf{k}} U_{k,0} \langle\langle a_{\mathbf{k},-\sigma}^+ d_{0,-\sigma} d_{0\sigma} | d_{0\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega + \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \sum_{\sigma'} P_{q,0} \langle\langle a_{\mathbf{k},\sigma'}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma'} d_{0\sigma} | d_{0\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega + \sum_{\mathbf{k}} U_{k,0}^* \langle\langle d_{0,-\sigma}^+ a_{\mathbf{k},-\sigma} d_{0\sigma} + \hat{n}_{0,-\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma} | d_{0\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega. \quad (3.9)$$

Накінець, останнє рівняння

$$(\omega - \mathcal{E} + \mu) M_{0,\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} W_{k,0}^* G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) + U_0 \langle\langle \hat{n}_{0,-\sigma} d_{0\sigma} | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega +$$

$$+ \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \sum_{\sigma'} P_{q,0} \langle\langle a_{\mathbf{k},\sigma'}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma'} d_{0\sigma} | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega + \sum_{\mathbf{k}} U_{k,0} \langle\langle a_{\mathbf{k},-\sigma}^+ d_{0,-\sigma} d_{0\sigma} | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega + \sum_{\mathbf{k}} U_{k,0}^* \langle\langle (d_{0,-\sigma}^+ a_{\mathbf{k},-\sigma} d_{0,\sigma} + a_{\mathbf{k}\sigma} \hat{n}_{0,-\sigma}) | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega. \quad (3.10)$$

У рівняннях (3.7), (3.10) проведемо наступні розщеплення вищих функцій Гріна:

$$\begin{aligned} \langle\langle \hat{n}_{0\sigma'} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma} | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega &\approx \langle\hat{n}_{0\sigma'}\rangle G_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega), \\ \langle\langle \hat{n}_{0,-\sigma} d_{0\sigma} | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega &\approx \langle\hat{n}_{0,-\sigma}\rangle M_{0,\mathbf{k}'}^\sigma(\omega), \\ \langle\langle a_{\mathbf{k}\sigma'}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma'} d_{0\sigma} | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega &\approx \langle a_{\mathbf{k}\sigma'}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma'} \rangle M_{0,\mathbf{k}'}^\sigma(\omega), \\ \langle\langle a_{\mathbf{k},-\sigma}^+ d_{0,-\sigma} d_{0\sigma} | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega &\approx \langle a_{\mathbf{k},-\sigma}^+ d_{0,-\sigma} \rangle M_{0,\mathbf{k}'}^\sigma(\omega), \\ \langle\langle (d_{0\sigma'}^+ a_{\mathbf{k},\sigma'} d_{0\sigma} + \hat{n}_{0\sigma'} a_{\mathbf{k}\sigma}) | a_{\mathbf{k}'\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega &= \\ &= \langle d_{0\sigma'}^+ a_{\mathbf{k}\sigma'} \rangle M_{0,\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) + \langle \hat{n}_{0\sigma'} \rangle G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega). \end{aligned} \quad (3.11)$$

Аналогічне розщеплення здійснимо для вищих функцій Гріна $\langle\langle \hat{A} | d_{0\sigma}^+ \rangle\rangle_\omega$, що фігурують у рівняннях (3.8) і (3.9). Розщеплення (3.11) відповідають наближенню типу Хартрі-Фока. Тепер систему рівнянь для функцій Гріна (3.6) можна записати у вигляді

$$(\omega - E_k + \mu) G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} + \sum_q \Lambda_q G_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) + \Omega_{k,0}^\sigma M_{0,\mathbf{k}'}^\sigma(\omega), \quad (3.12)$$

$$(\omega - E_k + \mu) M_{\mathbf{k},0}^\sigma(\omega) = \sum_q \Lambda_q M_{\mathbf{k}-\mathbf{q},0}^\sigma(\omega) + \Omega_{k,0}^\sigma L_{0,0}^\sigma(\omega), \quad (3.13)$$

$$(\omega - E_{0,\sigma} + \mu) L_{0,0}^\sigma(\omega) = 1 + \sum_{\mathbf{k}} \Omega_{0,k}^\sigma M_{\mathbf{k},0}^\sigma(\omega), \quad (3.14)$$

$$(\omega - E_{0,\sigma}) M_{0,\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} \Omega_{0,k}^\sigma G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega). \quad (3.15)$$

У рівняннях (3.12)-(3.15) введені позначення

$$\Lambda_q = \sum_{\alpha=1}^2 V_q^{(\alpha)}, \quad (3.16)$$

де величина

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

залишається такою ж, як в означенні (2.7), але тепер вже

$$V_q^{(2)} = e^{-i\mathbf{q}R_0} \tilde{v}_0(q). \quad (3.17)$$

Фур'є-компоненти ефективного псевдопотенціалу домішки

$$\tilde{v}_0(q) = v_0(q) + P_q \langle \hat{n} \rangle = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \left[v_0(r) + \langle \hat{n} \rangle \int d\mathbf{r}' |\psi_0(\mathbf{r}')|^2 \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \right]$$

містить хартрі-фоківський потенціал, що створюється зарядом домішки.

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

$$\Omega_{q,0}^\sigma = e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_0} [u_q \langle \hat{n}_{-\sigma} \rangle + w_q] \equiv e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_0} \Omega_q^\sigma. \quad (3.18)$$

Тут

$$\Omega_q^\sigma = \frac{1}{\sqrt{V}} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \left[-\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} + \tilde{V}_{\text{CF}}^\sigma(\mathbf{r}) \right] \psi_0(\mathbf{r}), \quad (3.19)$$

де тепер ефективний потенціал "кристалічного поля"

$$\tilde{V}_{\text{CF}}^\sigma(r) = V_{\text{CF}}(\mathbf{r}) + \langle \hat{n}_{0,-\sigma} \rangle \int d\mathbf{r}' |\psi_0(\mathbf{r}')|^2 \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|). \quad (3.20)$$

Останній доданок в (3.20) має зміст хартрі-фоківського потенціала, який створюється локалізованим на домішці \mathbf{R}_0 електроном, що має проекцію спіна протилежну значенню спіна електрона, який здійснює переходи "локалізований стан - зона провідності".

Перенормовані значення енергії локалізованого рівня домішкових атомів

$$E_{0,\sigma} = \mathcal{E} - \mu + U_0 \langle \hat{n}_{0,-\sigma} \rangle + \sum_{\mathbf{k}} [U_{k,0} \langle a_{\mathbf{k},-\sigma}^+ d_{0,-\sigma} \rangle + U_{k,0}^* \langle d_{0,-\sigma}^+ a_{\mathbf{k},-\sigma} \rangle] + \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \sum_{\sigma'} P_{q,0} \langle a_{\mathbf{k},\sigma'}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma'} \rangle. \quad (3.21)$$

Ми тут прийняли припущення про те, що середня величина заповнення електронами локалізованого рівня домішкового атома $\langle \hat{n}_0 \rangle = \langle \hat{n}_{0\uparrow} \rangle + \langle \hat{n}_{0\downarrow} \rangle$ не залежить від атомного індекса: $\langle \hat{n}_0 \rangle \equiv \langle \hat{n} \rangle$, що спрощує задачу. Таке ж припущення прийнято і відносно $\langle \hat{n}_\sigma \rangle$ — середнього числа заповненості локалізованого рівня електронами з проекцією спіна σ .

Після нескладних перетворень із системи рівнянь (3.12)-(3.15) отримуємо рівняння для функцій Гріна $G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)$ і $M_{\mathbf{k},0}^\sigma(\omega)$:

$$(\omega - E_k + \mu) G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} + \sum_{\mathbf{q}} \Delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}} G_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega), \quad (3.22)$$

$$(\omega - E_k + \mu) M_{\mathbf{k},0}^\sigma(\omega) = \frac{\Omega_{k,0}^\sigma}{\omega - E_{0,\sigma}} + \sum_{\mathbf{q}} \Delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}} M_{\mathbf{q},0}^\sigma(\omega), \quad (3.23)$$

де матриця

$$\Delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}} = \Lambda_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \pi_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^\sigma, \quad (3.24)$$

$$\Lambda_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} = \sum_{\alpha=1}^2 V_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\alpha = \frac{1}{N} \sum_{1 \leq j \leq N} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\mathbf{R}_j} v(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\mathbf{R}_0} \tilde{v}_0(\mathbf{k}-\mathbf{q}) \quad (3.25)$$

$$\pi_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^\sigma = \frac{\Omega_{k,0}^\sigma \Omega_{0,q}^\sigma}{\omega - E_{0,\sigma}} = \frac{\Omega_k^\sigma (\Omega_q^\sigma)^*}{\omega - E_{0,\sigma}} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\mathbf{R}_0}. \quad (3.26)$$

Рівняння для функції Гріна $L_{0,0}^\sigma(\omega)$ після нескладних перетворень можна зобразити в такому вигляді

$$L_{0,0}^\sigma(\omega) = \frac{1}{\omega - \tilde{E}_{0\sigma}} + \sum_{\mathbf{q},\mathbf{p}} \frac{\Omega_{0,q}^\sigma}{\omega - \tilde{E}_{0\sigma}} \tilde{\Delta}_{\mathbf{q},\mathbf{p}} \frac{\Omega_{p,0}^\sigma}{\omega - \tilde{E}_{0\sigma}}, \quad (3.27)$$

де матричний елемент

$$\tilde{\Delta}_{\mathbf{q},\mathbf{p}} = \frac{1}{\omega - E_p} + \frac{\Delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}}}{(\omega - E_q)(\omega - E_p)} + \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Delta_{\mathbf{q},\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k},\mathbf{p}}}{(\omega - E_q)(\omega - E_k)(\omega - E_p)} + \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{m}} \frac{\Delta_{\mathbf{q},\mathbf{m}} \Delta_{\mathbf{m},\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k},\mathbf{p}}}{(\omega - E_q)(\omega - E_m)(\omega - E_k)(\omega - E_p)} + \dots \quad (3.28)$$

є нескінченним рядом за ефективним псевдопотенціалом $\Delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}}$. Вираз (3.27) можна переписати в іншій формі

$$L_{00}^\sigma(\omega) = g_{00}^\sigma(\omega) + g_{00}^\sigma(\omega) T_{00}(\omega) g_{00}^\sigma(\omega). \quad (3.29)$$

Тут

$$T_{00}(\omega) = \sum_{\mathbf{q},\mathbf{p}} \Omega_{0q} \tilde{\Delta}_{q,p} \Omega_{p0}, \quad (3.30)$$

t — матриця у вузловому представленні, а

$$g_{00}(\omega) = \frac{1}{\omega - E_{0,\sigma}},$$

нульова функція Гріна.

4. Наближення однорідного середовища

Розв'язок рівнянь для функцій Гріна (3.22), (3.23) і (3.27) почнемо із найпростішого наближення — наближення однорідного середовища. Вводячи структурну суму

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

перетворимо матричні елементи $\Lambda_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}$, $\pi_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^\sigma$, замінивши перенормовані значення енергії локалізованого рівня $E_{0,\sigma}$ на усереднене за конфігурацією значення E_σ . Із рівняння (3.25) після нескладних перетворень отримаємо

$$\Lambda_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} = v(0) + \tilde{v}_0(0) + \sqrt{N}\rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}v(\mathbf{k}-\mathbf{q}) + e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\mathbf{R}_0}\tilde{v}_0(\mathbf{k}-\mathbf{q}). \quad (4.1)$$

Аналогічним чином із рівняння (3.26) визначаємо

$$\pi_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^\sigma = \frac{|\Omega_{\mathbf{k}}^\sigma|^2}{\omega - E_\sigma} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}} + \frac{\Omega_{\mathbf{k}}^\sigma \Omega_{\mathbf{q}}^{\sigma*}}{\omega - E_\sigma} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\mathbf{R}_0}. \quad (4.2)$$

У квазікристалічному наближенні (величини $\rho_{\mathbf{k}} \equiv 0$, якщо $\mathbf{k} \neq 0$) отримуємо

$$\Lambda_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} = \Lambda_0 \delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}} + e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\mathbf{R}_0} \tilde{v}_0(\mathbf{k}-\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}}, \quad (4.3)$$

$$\pi_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^\sigma = \frac{|\Omega_{\mathbf{k}}^\sigma|^2}{\omega - E_\sigma} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}} + \frac{1}{\omega - E_\sigma} \Omega_{\mathbf{k}}^\sigma \Omega_{\mathbf{q}}^{\sigma*} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\mathbf{R}_0} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}}, \quad (4.4)$$

де

$$\Lambda_0 = v_2(0) - \frac{2\pi}{V} \langle n \rangle e^2 a^2. \quad (4.5)$$

Тепер, беручи до уваги співвідношення (4.4) і (4.5), із рівняння (3.22) і (3.23) отримуємо після деяких перетворень вирази для функцій Гріна $G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma$, $M_{\mathbf{k},0}^\sigma$ у вигляді

$$G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) = \frac{\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}}{\omega - E_{\mathbf{k}} - \mu - \Lambda_0 - \frac{|\Omega_{\mathbf{k}}^\sigma|^2}{\omega - E_\sigma} - A_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}}}, \quad (4.6)$$

де позначено

$$A_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{R}_0} \left[\tilde{v}_0(\mathbf{k}-\mathbf{k}') + \frac{\Omega_{\mathbf{k}}^\sigma \Omega_{\mathbf{k}'}^{\sigma*}}{\omega - E_\sigma} \right]$$

$$M_{\mathbf{k},0}^\sigma(\omega) = \frac{\Omega_{\mathbf{k},0}^\sigma}{(\omega - E_{\mathbf{k}} - \mu - \Lambda_0)(\omega - E_\sigma) - |\Omega_{\mathbf{k}}^\sigma|^2}. \quad (4.7)$$

Вирази для решта функцій Гріна отримуємо із рівнянь (3.14) і (3.15), використовуючи (4.6), (4.7)

$$M_{0,\mathbf{k}}^\sigma(\omega) = \frac{\Omega_{0,\mathbf{k}}^\sigma}{(\omega - E_{\mathbf{k}} - \mu - \Lambda_0)(\omega - E_\sigma) - |\Omega_{\mathbf{k}}^\sigma|^2}, \quad (4.8)$$

$$L_{0,0}^\sigma(\omega) = \frac{1}{\omega - E_\sigma} + \frac{1}{\omega - E_\sigma} \sum_{\mathbf{q}} \frac{|\Omega_{\mathbf{q}}^\sigma|^2}{(\omega - E_{\mathbf{q}} - \mu - \Lambda_0)(\omega - E_\sigma) - |\Omega_{\mathbf{q}}^\sigma|^2}. \quad (4.9)$$

Слід зауважити, що останнє співвідношення можна також отримати, використовуючи (4.4), (4.5) із рівняння (4.8) після виконання деяких нескладних перетворень.

Функції Гріна (4.6)-(4.9) необхідні нам для отримання середніх значень $\langle n_{s\sigma} \rangle$ s -електронів, $\langle n_{d\sigma} \rangle$ d -електронів на атом для спіна σ , а також середніх типу $\langle a_{\mathbf{k},-\sigma}^+ d_{0,-\sigma} \rangle$, $\langle d_{0,-\sigma}^+ a_{\mathbf{k},-\sigma} \rangle$. Наближаючи $\varepsilon \rightarrow 0$ в (3.5), отримуємо рівняння для $\langle n_{s\sigma} \rangle$ і $\langle n_{d\sigma} \rangle$ у вигляді:

$$\langle n_{s\sigma} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \langle a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_s^\sigma(\omega) (e^{\beta\omega} + 1)^{-1} d\omega, \quad (4.10)$$

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = \langle d_{0\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_d^\sigma(\omega) (e^{\beta\omega} + 1)^{-1} d\omega, \quad (4.11)$$

де

$$\rho_s^\sigma(\omega) = \frac{i}{N} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \sum_{\mathbf{k}} [G_{\mathbf{k},\mathbf{k}}^\sigma(\omega + i\varepsilon) - G_{\mathbf{k},\mathbf{k}}^\sigma(\omega - i\varepsilon)], \quad (4.12)$$

$$\rho_d^\sigma(\omega) = i \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} [L_{0,0}^\sigma(\omega + i\varepsilon) - L_{0,0}^\sigma(\omega - i\varepsilon)], \quad (4.13)$$

є густини станів на атом для s і d електронів зі спіном σ .

Повне середнє число електронів на атом з проекцією спіна σ визначається із співвідношення

$$\sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}} \langle a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} \rangle + \sum_{\sigma} \langle d_{0\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle = N, \quad (4.14)$$

яке в більш компактній формі має вигляд:

$$\sum_{\sigma} (\langle n_{s\sigma} \rangle + \langle n_{d\sigma} \rangle) = 1. \quad (4.15)$$

Число N у рівнянні (4.14) є повна кількість вільних електронів в системі, яка дорівнює кількості атомів металічної компоненти сплаву.

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

$$\langle a_{\mathbf{k}\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{k,0}^{\sigma}(\omega) (e^{\beta\omega} + 1)^{-1} d\omega, \quad (4.16)$$

$$\langle d_{0\sigma}^+ d_{0\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{0,k}^{\sigma}(\omega) (e^{\beta\omega} + 1)^{-1} d\omega, \quad (4.17)$$

де спектральні густини

$$\rho_{k,0}^{\sigma}(\omega) = i \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} [M_{0,\mathbf{k}}^{\sigma}(\omega + i\varepsilon) - M_{0,\mathbf{k}}^{\sigma}(\omega - i\varepsilon)], \quad (4.18)$$

$$\rho_{0,k}^{\sigma}(\omega) = i \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} [M_{\mathbf{k},0}^{\sigma}(\omega + i\varepsilon) - M_{\mathbf{k},0}^{\sigma}(\omega - i\varepsilon)]. \quad (4.19)$$

Тепер, підставляючи $G_{\mathbf{k},\mathbf{k}}^{\sigma}(\omega)$ і $L_{0,0}^{\sigma}(\omega)$ із рівнянь (4.6) і (4.9) в рівняння (4.12) і (4.13), отримуємо густини на атом для s і d електронів, що відповідають спіну σ

$$\rho_s^{\sigma}(\omega) = \frac{2\pi}{N} \sum_{\mathbf{k}} [A_{s\mathbf{k}\sigma}^+ \delta(\omega - \omega_{k\sigma}^+) + A_{s\mathbf{k}\sigma}^- \delta(\omega - \omega_{k\sigma}^-)], \quad (4.20)$$

$$\rho_d^{\sigma}(\omega) = 2\pi \delta(\omega - E_{\sigma}) + 2\pi \sum_{\mathbf{k}} [A_{d\mathbf{k}\sigma}^+ \delta(\omega - \omega_{k\sigma}^+) + A_{d\mathbf{k}\sigma}^- \delta(\omega - \omega_{k\sigma}^-)]. \quad (4.21)$$

Тут

$$\omega_{k\sigma}^p = \frac{1}{2} \left[E_k - \mu + E_{\sigma} + 2\Lambda_0 + p \sqrt{(E_{\sigma} - E_k + \mu - \Lambda_0)^2 + 8|\Omega_k^{\sigma}|^2} \right], \quad (4.22)$$

а вагові множники

$$A_{s\mathbf{k}\sigma}^p = p \frac{\omega_{k\sigma}^p - E_{\sigma}}{\omega_{k\sigma}^+ - \omega_{k\sigma}^-}, \quad (4.23)$$

$$A_{d\mathbf{k}\sigma}^p = p \frac{|\Omega_k^{\sigma}|^2}{(\omega_{k\sigma}^p - E_{\sigma})(\omega_{k\sigma}^+ - \omega_{k\sigma}^-)}. \quad (4.24)$$

У співвідношеннях (4.22)-(4.24) число p приймає значення $+1$ або -1 .

Вирази для густин станів $\rho_s^{\sigma}(\omega)$ і $\rho_d^{\sigma}(\omega)$ можна зобразити також в іншій компактній формі

$$\rho_s^{\sigma}(\omega) = \frac{2\pi}{N} \sum_{\mathbf{k}} (\omega - E_{\sigma}) \delta[(\omega - \omega_{k\sigma}^+)(\omega - \omega_{k\sigma}^-)], \quad (4.25)$$

$$\rho_d^{\sigma}(\omega) = 2\pi \delta(\omega - \tilde{E}_{\sigma}) + 2\pi \sum_{\mathbf{k}} \frac{|\Omega_k^{\sigma}|^2}{\omega - \tilde{E}_{\sigma}} \delta[(\omega - \omega_{k\sigma}^+)(\omega - \omega_{k\sigma}^-)]. \quad (4.26)$$

Величини $\rho_{k,j}^{\sigma'}(\omega)$ і $\rho_{j,k}^{\sigma'}(\omega)$ зображаються аналогічним чином

$$\rho_{k,0}^{\sigma'}(\omega) = 2\pi [A_{k0\sigma'}^+ \delta(\omega - \omega_{k\sigma'}^+) + A_{k0\sigma'}^- \delta(\omega - \omega_{k\sigma'}^-)], \quad (4.27)$$

$$\rho_{0,k}^{\sigma'}(\omega) = 2\pi [A_{0k\sigma'}^+ \delta(\omega - \omega_{k\sigma'}^+) + A_{0k\sigma'}^- \delta(\omega - \omega_{k\sigma'}^-)], \quad (4.28)$$

де вагові множники

$$A_{k0\sigma'}^p = p \frac{\Omega_{k,0}^{\sigma'}}{\omega_{k\sigma'}^+ - \omega_{k\sigma'}^-}, \quad A_{0k\sigma'}^p = (A_{k0\sigma'}^p)^*. \quad (4.29)$$

Середні значення кореляторів $\langle a_{\mathbf{k},-\sigma}^+ d_{0,-\sigma} \rangle$ і $\langle d_{0,-\sigma}^+ a_{\mathbf{k},-\sigma} \rangle$, а також середні значення $\langle n_{s\sigma} \rangle$ і $\langle n_{d\sigma} \rangle$ набувають вигляду:

$$\langle a_{\mathbf{k},-\sigma}^+ d_{0,-\sigma} \rangle = \frac{2\pi \Omega_{k,0}^{-\sigma}}{\omega_{k,-\sigma}^+ - \omega_{k,-\sigma}^-} \left[\frac{1}{e^{\beta\omega_{k,-\sigma}^+} + 1} - \frac{1}{e^{\beta\omega_{k,-\sigma}^-} + 1} \right] \quad (4.30)$$

$$\langle n_{s\sigma} \rangle = \frac{2\pi}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_p A_{s\mathbf{k}\sigma}^p (e^{\beta\omega_{k,\sigma}^p} + 1)^{-1}, \quad (4.31)$$

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = 2\pi (e^{\beta E_{\sigma}} + 1)^{-1} + 2\pi \sum_{\mathbf{k}} \sum_p A_{d\mathbf{k}\sigma}^p (e^{\beta\omega_{k,\sigma}^p} + 1)^{-1}. \quad (4.32)$$

оскільки для вільного електронного газу $k^2 = E_k \frac{2m}{\hbar^2}$, то

$$\Omega_k^{\sigma} = \Omega^{\sigma}(E_k) = \sqrt{\frac{\pi a^3}{V} \frac{e^2}{a} \frac{1}{1 + \gamma E_k} \left(\frac{33 + \gamma E_k}{(9 + \gamma E_k)^2} \langle n_{-\sigma} \rangle + \frac{\varepsilon_{cr}}{(1 + \gamma E_k)^2} \right)} \quad (4.33)$$

($\gamma = 2ma^2/\hbar^2$), є функцією, що залежить від енергії. Співвідношенням (4.31)-(4.32) можна надати іншу, більш зручну для подальшого використання форму

$$\langle n_{s\sigma} \rangle = \frac{2\pi}{N} \sum_{\mathbf{k}} g_s^{\sigma}(E_k), \quad (4.34)$$

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = 2\pi(e^{\beta E_\sigma} + 1) + 2\pi \sum_{\mathbf{k}} g_d^\sigma(E_k), \quad (4.35)$$

де

$$g_s^\sigma(E_k) = \sum_p A_{s\sigma}^p(E_k)(e^{\beta\omega_\sigma^p(E_k)} + 1)^{-1}, \quad (4.36)$$

$$g_d(E_k) = \sum_p A_{d\sigma}^p(E_k)(e^{\beta\omega_\sigma^p(E_k)} + 1)^{-1}, \quad (4.37)$$

Співвідношення (4.34)-(4.35) зручно зобразити в інтегральній формі

$$\langle n_{s\sigma} \rangle = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} g_s^\sigma(\omega)\rho(\omega)d\omega, \quad (4.38)$$

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = 2\pi(e^{\beta E_\sigma} + 1)^{-1} + 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} g_d^\sigma(\omega)\rho(\omega)d\omega, \quad (4.39)$$

де $\rho(\omega) = \frac{1}{N} \sum_k \delta(\omega - E_k)$ — густина енергетичних станів вільного електронного газу:

$$\rho(\omega) = \frac{\sqrt{2}m^{3/2}V}{N\pi^2\hbar^3} \sqrt{\omega}. \quad (4.40)$$

Тоді вирази для $\langle n_{s\sigma} \rangle$ і $\langle n_{d\sigma} \rangle$ приймають вигляд

$$\langle n_{s\sigma} \rangle = \frac{2\sqrt{2}V(m)^{3/2}}{N\pi\hbar^3} \sum_p \int_{-\infty}^{\infty} A_{s\sigma}^p \left[\omega \right] (e^{\beta\omega_\sigma^p(\omega)} + 1)^{-1} \sqrt{\omega} d\omega, \quad (4.41)$$

$$\begin{aligned} \langle n_{d\sigma} \rangle &= 2\pi(e^{\beta E_\sigma} + 1)^{-1} + \\ &+ \frac{2\sqrt{2}V(m)^{3/2}}{\pi\hbar^3} \sum_p \int_{-\infty}^{\infty} A_{d\sigma}^p(\omega)(e^{\beta\omega_\sigma^p(\omega)} + 1)^{-1} \sqrt{\omega} d\omega, \end{aligned} \quad (4.42)$$

де

$$A_{s\sigma}^p(\omega) = p \frac{\omega_\sigma^p(\omega) - E_\sigma}{\omega_\sigma^+(\omega) - \omega_\sigma^-(\omega)}, \quad (4.43)$$

$$A_{d\sigma}^p(\omega) = p \frac{|\Omega^\sigma(\omega)|^2}{(\omega_\sigma^p(\omega) - E_\sigma)(\omega_\sigma^+(\omega) - \omega_\sigma^-(\omega))}, \quad (4.44)$$

$$\omega_\sigma^p(\omega) = \frac{1}{2} \{ \omega - \mu + E_\sigma + 2\Lambda_0 + p\sqrt{(E_\sigma - \omega + \mu - \Lambda_0)^2 + 8|\Omega^\sigma(\omega)|^2} \}. \quad (4.45)$$

Для отримання результатів рівняння (4.41), (4.42) разом з рівнянням (4.15) потрібно розв'язувати самоузгоджено. Ця робота для різних наближень буде виконана в наступних розділах.

5. Конфігураційне усереднення функцій Гріна

Конфігураційно усереднена функція Гріна визначається наступним чином

$$\overline{\langle \langle a_{\mathbf{k}} | a_{\mathbf{k}'}^+ \rangle \rangle} = \int d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_N P(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) \langle \langle a_{\mathbf{k}} | a_{\mathbf{k}'}^+ \rangle \rangle, \quad (5.1)$$

де $\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N$ —координати атомів середовища, які приймають довільні значення в об'ємі V , а функція $P(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N)$ —деяка функція розподілу координат.

Конфігураційно усереднена функція Гріна тісно пов'язана з обчисленням спостережуваних величин, а саме має фізичний зміст двічі диференційного перерізу розсіяння.

Усереднимо функцію $G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma$. Для цього перепишемо рівняння (3.22), виділивши структурну суму. Отримаємо

$$(\omega - E_k + \mu)G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} + \sum_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} v(\mathbf{k} - \mathbf{q}) G_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega) + \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{k},\mathbf{q}} G_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega), \quad (5.2)$$

де введено позначення

$$A_{\mathbf{k},\mathbf{q}} = e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\mathbf{R}_0} \left[\tilde{v}_0(\mathbf{k} - \mathbf{q}) + \frac{\Omega_{\mathbf{k}}^\sigma \Omega_{\mathbf{q}}^{\sigma*}}{\omega - E_\sigma} \right]$$

Усереднене за конфігураціями останнє рівняння матиме вигляд

$$(\omega - E_k + \mu)\overline{G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} + \sum_{\mathbf{q}} v(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \overline{\rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} G_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)} + \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \overline{G_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)}, \quad (5.3)$$

Рівняння для $\overline{\rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} G_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)}$ отримаємо з рівняння (5.2), домноживши на $\rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}$ і усереднивши за конфігураціями.

$$\begin{aligned} (\omega - E_q + \mu)\overline{\rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} G_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)} &= \delta_{\mathbf{q},\mathbf{k}'} \overline{\rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}} + \sum_{\mathbf{q}_1} v(\mathbf{q} - \mathbf{q}_1) \overline{\rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}-\mathbf{q}_1} G_{\mathbf{q}_1,\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)} \\ &+ \sum_{\mathbf{q}_1} A_{\mathbf{q},\mathbf{q}_1} \overline{\rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} G_{\mathbf{q}_1,\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Введемо наближення, розщепивши

$$\overline{\rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}-\mathbf{q}_1} G_{\mathbf{q}_1,\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)} \rightarrow \overline{\rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}-\mathbf{q}_1}} \overline{G_{\mathbf{q}_1,\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)}.$$

Також врахуємо властивості структурної суми

$$\overline{\rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}-\mathbf{q}_1}} = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{q}_1) S(|\mathbf{k} - \mathbf{q}|),$$

$$\overline{\rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}} = 0. \quad (5.5)$$

$S(|\mathbf{k}-\mathbf{q}|)$ —структурний фактор, експериментально вимірювана величина.

Провівши такі розщеплення, рівняння для $\overline{\rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}G_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)}$ набуде вигляду

$$\begin{aligned} (\omega - E_q + \mu)\overline{\rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}G_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)} &= v(\mathbf{q}-\mathbf{k})S(|\mathbf{k}-\mathbf{q}|)\overline{G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)} \\ &+ \sum_{\mathbf{q}_1} A_{\mathbf{q}-\mathbf{q}_1}\overline{\rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}G_{\mathbf{q}_1,\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Таким чином, отримано два рівняння (5.3,5.6) для знаходження функції $\overline{G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)}$. Після нескладних перетворень отримаємо

$$\begin{aligned} (\omega - E_k + \mu)\overline{G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)} &= \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} + \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{k},\mathbf{q}}\overline{G_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)} \\ &+ \sum_{\mathbf{q}} \frac{v(\mathbf{k}-\mathbf{q})}{(\omega - E_q)} \left[v(\mathbf{q}-\mathbf{k})S(|\mathbf{k}-\mathbf{q}|)\overline{G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)} + \sum_{\mathbf{q}_1} A_{\mathbf{q},\mathbf{q}_1}\overline{\rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}G_{\mathbf{q}_1,\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)} \right]. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Якщо знайти рівняння для $\overline{\rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}G_{\mathbf{q}_1,\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)}$ і наступних ітерацій, тоді

$$(\omega - E_k + \mu)\overline{G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} + \Sigma(\mathbf{k})\overline{G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)} + \sum_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{k},\mathbf{q}}\overline{G_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)}. \quad (5.8)$$

Отримано інтегральне рівняння, яке розв'язуватимемо ітераціями. Нульова ітерація

$$\overline{G_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}^0(\omega)} = \frac{\delta_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}}{\omega - E_q + \mu - \Sigma(\mathbf{q})},$$

і конфігураційно усереднена функція Гріна

$$\overline{G_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\sigma(\omega)} = \frac{\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} + \frac{A_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}}{\omega - E_{\mathbf{k}'} + \mu - \Sigma(\mathbf{q})}}{\omega - E_k + \mu - \Sigma(\mathbf{k})}, \quad (5.9)$$

де

$$\begin{aligned} \Sigma(\mathbf{k}) &= \sum_{\mathbf{q}} \frac{v(\mathbf{k}-\mathbf{q})v(\mathbf{q}-\mathbf{k})S(|\mathbf{k}-\mathbf{q}|)}{(\omega - E_q)} \\ &+ \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}_1} A_{\mathbf{q},\mathbf{q}_1} \frac{v(\mathbf{k}-\mathbf{q})v(\mathbf{q}_1-\mathbf{k})S(|\mathbf{k}-\mathbf{q}|)}{(\omega - E_q)(\omega - E_{q_1})} \end{aligned}$$

$$+ \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{q}_1} \sum_{\mathbf{q}_2} A_{\mathbf{q},\mathbf{q}_1} A_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2} \frac{v(\mathbf{k}-\mathbf{q})v(\mathbf{q}_2-\mathbf{k})S(|\mathbf{k}-\mathbf{q}|)}{(\omega - E_q)(\omega - E_{q_1})(\omega - E_{q_2})} + \dots \quad (5.10)$$

—масовий оператор, який дає поправку до енергетичного спектра, пропорційну ρ^2 . Полюси функції Гріна зміщуються в комплексну область. Виділивши дійсну і уявну частини масового оператора

$$\Sigma(\mathbf{k}, E \pm i\varepsilon) = \Sigma'(\mathbf{k}, E) \mp i\Sigma''(\mathbf{k}, E),$$

отримаємо дійсний розв'язок—спектр та уявну частину—ширину енергетичних рівнів або затухання спектра.

$$ReE = E_0 + \Sigma'(\mathbf{k}, E_0(\mathbf{k}));$$

$$ImE \equiv \Gamma = \Sigma''(\mathbf{k}, E_0(\mathbf{k})).$$

Дійсна частина є інтегралом в сенсі головного значення.

Знайдемо ще конфігураціо усереднену функцію Гріна локалізованих на домішках електронів. Рівняння для $L_{0,0}^\sigma(\omega)$ мало наступний вигляд

$$L_{0,0}^\sigma(\omega) = \frac{1}{\omega - E_\sigma} + \sum_{\mathbf{q},\mathbf{p}} \frac{\Omega_{0,\mathbf{q}}^\sigma}{\omega - E_\sigma} \tilde{\Delta}_{\mathbf{q},\mathbf{p}} \frac{\Omega_{\mathbf{p},0}^\sigma}{\omega - E_\sigma}, \quad (5.11)$$

де матричний елемент

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}_{\mathbf{q},\mathbf{p}} &= \frac{1}{\omega - E_p} + \frac{\Delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}}}{(\omega - E_q)(\omega - E_p)} + \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Delta_{\mathbf{q},\mathbf{k}}\Delta_{\mathbf{k},\mathbf{p}}}{(\omega - E_q)(\omega - E_k)(\omega - E_p)} + \\ &\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{m}} \frac{\Delta_{\mathbf{q},\mathbf{m}}\Delta_{\mathbf{m},\mathbf{k}}\Delta_{\mathbf{k},\mathbf{p}}}{(\omega - E_q)(\omega - E_m)(\omega - E_k)(\omega - E_p)} + \dots \end{aligned} \quad (5.12)$$

є нескінченним рядом за ефективним псевдопотенціалом $\Delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}}$.

$$\Delta_{\mathbf{q},\mathbf{p}} = \rho_{\mathbf{q}-\mathbf{p}}v(\mathbf{q}-\mathbf{p}) + A_{\mathbf{q},\mathbf{p}}.$$

Враховуючи властивості структурного фактора (5.5), після нескладних перетворень, отримаємо

$$\begin{aligned} \overline{L_{0,0}^\sigma(\omega)} &= \frac{1}{\omega - E_\sigma} + \sum_{\mathbf{q}} \frac{|\Omega_{0,\mathbf{q}}^\sigma|^2}{(\omega - E_\sigma)^2(\omega - E_q)} \times \\ &\left[1 + \frac{S(|\mathbf{q}-\mathbf{k}|)|v(\mathbf{q}-\mathbf{k})|^2}{(\omega - E_q)(\omega - E_k)} + \dots \right]. \end{aligned} \quad (5.13)$$

В другому порядку теорії збурень по ефективному псевдопотенціалу можна обмежитись виписаними членами формули (5.13).

6. Висновки

У даній роботі запропонована мікроскопічна модель, що описує стан електронегативної домішки в розплаві лужного металу. Визначено параметри гамільтоніана моделі, обчислені його матричні елементи.

У наближенні Хартрі-Фока обчислені одноелектронні функції Гріна, знайдені їх конфігураційно засереднені значення. В наближенні однорідного середовища отримана система самоузгоджених рівнянь для обчислення зарядового та спін-поляризованого стану домішки, а також спектра та густини станів електронів провідності лужного металевого розплаву. Чисельні розрахунки фізичних величин на підставі запропонованої моделі будуть проведені у наступних роботах.

Література

1. Бескоровайный Н.М., Иолтуховский А.Г. Конструкционные материалы и жидкометаллические теплоносители. – М., "Энергоатомиздат", 1983.
2. Грезнов Г.М., Евтихин В.А. и др. Материаловедение жидкометаллических систем термоядерных реакторов – М., "Энергоиздат", 1989.
3. Линчевский Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами.– М., "Металлургия", 1986.
4. Харьков Е.И., Лысов В.Н., Фёдоров В.Е. Физика жидких металлов –К., "Вища школа", 1979.
5. П.Андерсон. Локализованные магнитные состояния в металлах.– Phys.Rev.,vol.124,41(1961) (в кн. Теория ферромагнетизма металлов и сплавов. Сб.статей под ред. Вонсовского С. В. –Иностр. лит. М., 1963.
6. Бацанов "Электроотрицательность элементов и химическая связь" – 1962.
7. Зубарев Д.Н. "Двухвременные функции Грина в статистической физике" – УФН, 1960, т.71, вып.1, стр.71–116.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Юрій Кирилович Рудацький
Григорій Володимирович Понеділок
Олег Андріанович Микитюк
Мирослава Іванівна Клапчук

СТАНИ ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНИХ ДОМШОК В СТРУКТУРНО
НЕВПОРЯДКОВАНИХ СИСТЕМАХ

Роботу отримано 13 вересня 2002 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені