Міністерство освіти і науки України Одеська національна академія харчових технологій

В. Т. Швець

Екстремальний стан речовини. Металізація газів

Монографія

Одеса – 2016

Світлій пам'яті моїх батьків: Швеця Тимофія Петровича і Швець Ольги Василівни присвячується ця книга УДК 538.9.01 ББК 22.3 Ш45

Рекомендовано Вченою радою Одеської національної академії харчових технологій (протокол № 12 від 1 липня 2016 р.)

Рецензенти:

В. М. Адамян, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної фізики Одеського національного університету ім. І. І. Мечникова;

П. М. Якибчук, доктор фізико-математичних наук, професор, декан фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка;

В. Б. Рогонков, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики і матеріалознавства Одеської національної академії харчових технологій.

Швець В.Т.

Ш45 Екстремальний стан речовини. Металізація газів: монографія / В.Т. Швець – Одеса: ОНАХТ, 2016. – 190 с.

ISBN 978-966-59-5

Розглянуте широке коло питань, пов'язаних із застосуванням традиційних теоретичних методів до розрахунку термодинамічних і кінетичних властивостей металічних водню, гелію, кисню і азоту. В основі викладу знаходиться модель майже вільних електронів. Для числових розрахунків різних характеристик металів використовуються теорії збурень за електрон-іонною взаємодією. Для водню, кисню і азоту які на теперішній час вже отриманий у металічному стані, проводиться співставлення теоретичних і експериментальних результатів. Для гелію, спроби експериментального отримання якого поки що є безуспішними, теоретичні результати мають евристичний характер. У монографії приділена увага і астрофізичним аспектам існування металічних водню та гелію.

Дана монографія є першою у вітчизняній науковій літературі, присвяченою металізації таких елементів як водень, гелій, кисень та азот. Вона може бути цікавою і корисною всім науковцям, що вивчають конденсований стан речовини, зокрема, її екстремальний стан, високотемпературну надпровідність, перспективу створення ракетних палив нового покоління, та всім бажаючим ознайомитись із сучасним станом даної області знань.

> УДК 538.9.01 ББК В 378

ISBN 978-966-7591-59-5

© Швець В. Т. 2016 © Одеська національна академія харчових технологій, 2016

Зміст

Передмова	6
Вступ	7
РОЗДІЛ 1. Рівноважні властивості металі	
§ 1. 1. Екстремальний стан речовини. Кількісні оцінки	
§ 1. 2. Екстремальний стан речовини в астрофізиці	
§ 1. 3. Екстремальний стан в земних умовах	
§ 1. 4. Безрозмірні параметри системи	
§ 1. 5. Гамільтоніан електронної підсистеми в металі	
§ 1. 6. Діелектрична проникність електронного газу	
§ 1. 7. Відгук густини електронів на зовнішнє збурення	
§ 1. 8. Термодинамічний потенціал електронів у металі	55
§ 1. 9. Ефективна міжіонна взаємодія	61
Список використаної літератури	66
РОЗДІЛ 2. Багаточастинкова теорія електропровідності металів	68
§ 2. 1. Коефіцієнт електричного опору	69
§ 2. 2. Рівняння Больцмана	71
§ 2. 3. Варіаційний принцип	73
§ 2. 4. Другий порядок теорії збурень	74
§ 2. 5. Третій порядок теорії збурень	75
§ 2. 6. Перехресний член квантового кінетичного рівняння	77
§ 2. 7. Перенормування енергії вільних електронів	
§ 2. 8. Функція розподілу електронів провідності	
§ 2. 9. Густина станів електронів	
§ 2. 10. Четвертий порядок теорії збуджень	
Список використаної літератури	
РОЗДІЛ З. Ефективна взаємодія іонів в металах	
§ 3. 1. Перехід водню у металічний стан	
§ 3. 2. Парна ефективна міжпротонна взаємодія	
§ 3. 3. Тричастинкова взаємодія між протонами	
§ 3. 4. Парна ефективна взаємодія ядер гелію	

§ 3. 5. Псевдопотенціал електрон-іонної взаємодії 1	.07
§ 3. 6. Ефективна парна іон-іонна взаємодія в гелії	.09
§ 3. 7. Ефективна парна іон-іонна взаємодія в літії 1	.12
§ 3. 8. Ефективна парна іон-іонна взаємодія у кисні 1	.15
§ 3. 9. Ефективна парна іон-іонна взаємодія в азоті 1	.18
Список використаної літератури1	.20
РОЗДІЛ 4. Кінетичні властивості H, He, Li, N, O у металічному стані 1	.23
§ 4. 1. Електронні явища переносу в металічному водні 1	.23
§ 4. 2. Електронні явища переносу в металічному гелії 1	.31
§ 4. 3. Електронні явища переносу в металічному літії 1	.36
§ 4. 4. Електронні явища переносу в металічному кисні 1	.39
§ 4. 5. Електронні явища переносу в металічному азоті 1	.42
Список використаної літератури1	.45
РОЗДІЛ 5. Термодинамічні властивості водню, гелію, літію, кисню і азоту 1	48
§ 5. 1. Термодинамічні функції водню1	.48
§ 5. 2. Термодинамічні функції гелію1	.51
§ 5. 3. Термодинамічні функції літію1	.56
§ 5. 4. Термодинамічні функції кисню1	.58
§ 5. 5. Термодинамічні функції азоту1	.60
§ 5. 6. Металічні водень і гелій в природних умовах 1	.62
Список використаної літератури1	.69
ВИСНОВКИ:	.72
ДОДАТОК 1. Електронний триполюсник 1	.73
Список використаної літератури2	202

Передмова

Проблема вивчення екстремального стану речовини, частинним випадком якого є металічний стан речовин, що у нормальних умовах є газами, виходить на передній край сучасної науки. Це, в першу чергу, зумовлено сучасним станом наукових технологій, що зробили практично можливою металізацію таких речовин як водень, кисень і азот хоча, поки що, і у невеликих кількостях і всього лише на мить. У другу чергу це зумовлено тими фантастичними перспективами, що відкриваються перед практичним використанням металізованих таким чином речовин.

Ця ділянка наукових знань є і старою, і молодою одночасно. Старою, тому що перше передбачення можливості металізації водню відноситься ще до середини тридцятих років минулого сторіччя. Молодою, тому що реальна реалізація цих передбачень здійснилась лише наприкінці дев'яностих років цього ж сторіччя. З моменту отримання у 1996 році у металічному стані водню і дейтерію, здійснювались і неодноразові спроби повторити історичні експерименти, і розширити коло речовин, що піддаються металізації, і урізноманітнити методики та експериментальні установки, що використовуються для досягнення вражаючих значень термодинамічних параметрів дослідних зразків. Зокрема, перспективним видається використання для стискання не чистого водню або інших цікавих речовин, а їх сполук з речовинами, що суттєво зменшують критичні значення параметрів, необхідних для досягнення точки переходу метал-діелектрик.

Як видається авторам даної монографії, на сьогоднішній день українські науковці приділяють недостатню увагу зазначеній науковій проблемі. Кількість статей, присвячених цьому науковому напрямку, невелика, так само як і відповідне коло науковців. Тому зазначена монографія могла б, безсумнівно, сприяти популяризації даної галузі теоретичної і експериментальної фізики. Вона розрахована на всіх науковців і аспірантів, що займаються фізикою конденсованого стану речовини і є першою, що видається в Україні за тематикою, заявленою у її назві. Монографія базується на низці робіт авторів, надрукованих в останні роки в науковій періодичній пресі. Вона містить два загально теоретичні розділи (перший і другий), що є підґрунтям для розуміння наступних двох розділів, безпосередньо присвячених металізації водню, гелію, кисню та азоту.

Вступ

Коли ми обговорюємо найактуальніші проблеми фізики і астрономії, то, можливо, найавторитетніший виклад переліку цих проблем наведений у статті академіка В.Л. Гінзбурга¹. Ось він:

1. Керований ядерний синтез.

2. Високотемпературна (при кімнатних температурах) надпровідність.

3. Металічний водень. Інші екзотичні речовини.

4. Двовимірна електронна рідина (аномальний ефект Холла і деякі інші ефекти).

5. Деякі питання фізики твердого тіла (гетероструктури у напівпровідниках, квантові ями і точки, переходи метал-діелектрик, хвилі зарядової і спінової густини, мезоскопіка).

6. Фазові переходи другого роду і споріднені їм. Деякі приклади таких переходів. Охолодження (зокрема лазерне) до наднизьких температур. Бозе-Айнштайнівська конденсація в газах.

7. Фізика поверхні. Кластери.

8. Рідкі кристали. Сегнетоелектрики. Ферроторонки.

9. Фуллерени. Нанотрубки.

10. Поведінка рідин у надсильних магнітних полях.

11. Нелінійна фізика. Турбулентність. Солітони. Хаос. Дивні атрактори.

12. Разери. Гразери. Надпотужні лазери.

13. Надважкі елементи. Екзотичні ядра.

14. Спектр мас. Кварки і глюони. Квантова хромодинаміка. Кварк-глюонна плазма.

15. Єдина теорія слабкої і електромагнітної взаємодій.

16. Стандартна модель. Велике об'єднання. Супероб'єднання. Розпад протона. Маса нейтрино. Магнітні монополі.

17. Фундаментальна довжина. Взаємодія частинок при високих і надвисоких енергіях. Колайдери.

18. Порушення СР-інваріантності.

¹ Гинзбург В.Л. Нобелевские лекции по физике. О сверхпроводимости и сверхтекучести (что мне удалось сделать, а что не удалось), а также о "физическом минимуме" на начало XXI века. // УФН - 2004. - Т. 174, № 11. - С. 1240 - 1255. Ginzburg V. L. "On superconductivity and superfluidity (what I have and have not managed to do), as well as on the 'physical minimum' at the beginning of the XXI century. // Phys. Usp. - 2004. - V. 47. - P. 1155–1170.

19. Нелінійні явища у вакуумі надсильних електромагнітних полях. Фазові переходи у вакуумі.

20. Струни. М-теорія.

21. Експериментальна перевірка загальної теорії відносності.

22. Гравітаційні хвилі. Їх детектування.

23. Космологічна проблема. Інфляція Л-член і "квантесенція" (темна енергія). Зв'язок між космологією і фізикою високих енергій.

24. Нейтронні зірки і пульсари. Наднові зірки.

25. Чорні діри. Космічні струни.

26. Квазари і ядра галактик. Утворення галактик.

27. Проблеми темної матерії (скрита маса) і її детектування.

28. Походження космічних променів із надвисокою енергією.

29. Гама-сплески. Гіпернові.

30. Нейтронна фізика і астрономія. Нейтронні осциляції.

Як ми бачимо, металізація водню займає почесне третє місце в переліку тридцяти основних актуальних проблем, що стоять перед сучасною фізикою і астрофізикою. Але металічний водень, одночасно має бути і високотемпературним (при кімнатних температурах) надпровідником. Так що металізація водню займає і другу позицію у наведеному переліку. Але металізація водню успішно досягнута саме на лазерних установках, створених для керованого термоядерного синтезу на основі тих самих технологій приготування вихідних зразків і аналізу отриманих результатів. Так що проблема металізації водню займає і першу позицію переліку.

Температура плавлення молекулярного нейтрального водню 14.01 К, температура кипіння - 20.28 К, густина твердого водню - 0.088 г/см³, а критична температура становить 33 К. Перший іонізаційний потенціал становить для водню 1312.0 кДж/мол. За нормальних умов водень існує у вигляді двоатомного молекулярного газу. Основним способом використання енергії водню до останнього часу було створення на його основі водневої бомби.



Мал. 1. Вибух водневої бомби

Проте, останнім часом на основі молекулярного водню створена ціла воднева енергетика, основана на використанні водню як пального для двигунів внутрішнього згорання.



Мал. 2. Завод по виробництву молекулярного рідкого водню

Але основне використання водню, ще попереду і пов'язане з його металізацією. Водень належить до тієї ж групи періодичної таблиці, що і лужні метали але, на відміну від них, при нормальних умовах є газом у діелектричному стані. Ще у 1935 році фізики Eugene Wigner i Hillard Bell Huntington [1] передбачили, що під тиском приблизно 0.25 Мбар атоми водню мають втратити свої електрони і водень має перейти у металічний стан. В міру вдосконалення експериментальної техніки і досягнення все вищих тисків прогноз щодо значень термодинамічних параметрів, при яких мав би відбуватись перехід метал-діелектрик, весь час переглядався в бік їх вищих значень. Так в роботах [2, 3] вже пропонувалось значення тиску у 4 Мбар. При цьому, науковці прийшли до висновку, що у металічному стані може існувати лише рідкий водень, оскільки надзвичайно великі нульові коливання протонів у металічній фазі роблять неможливим існування кристалічної гратки. Амплітуда нульових коливань для водню стає порядку міжпротонної відстані.



Мал. 3. Звичайний автомобіль, що використовує молекулярний водень в якості пального

Ще у 1968 році Neil Ashcroft [4] обгрунтував можливість існування у металічного водню надпровідного стану при температурі ~ 290 К. Реалізація цього прогнозу обіцяє цілу технологічну революцію.

Дивовижні передбачення щодо металічного водню на цьому не закінчились. Єгор Бабаєв знайшов вагомі підстави, щоби стверджувати, що водень у металічному стані може бути не тільки високотемпературним надпровідником але і, одночасно, надплинним [5, 6, 7]. Надплинний метал - це вже щось з розряду фантастичного, що може стати реальністю найближчим часом.

Складність досягнення надвисоких тисків змусила науковців шукати інші можливості металізації водню при нижчих тисках. Однією з таких можливостей є прогноз Zurek, Е. та інших [8] у 2009 році щодо можливості металізації розчину літію у водні у співвідношенні один атом літію на шість атомів водню. При цьому потрібний для металізації тиск становив би лише одну четверту тиску, необхідного для металізації чистого водню.

Традиційно стискання водню здійснювалось на установках статичного стискання. Arthur Ruoff i Chandrabhas Narayana з Cornell University у 1998 році [9], а пізніше Paul Loubeyre i René LeToullec з Commissariat à l'Énergie Atomique, France в 2002 досягли тисків, що перевищували 3 Мбар, що відповідає тиску у центрі Землі, але металізація водню досягнута не була через наявність значної забороненої зони в енергетичному спектрі електронів провідності.

Справжній прорив у вивченні металічного водню стався березні 1996 року у

Lawrence Livermore National Laboratory, де група науковців здійснила експеримент по ударному стисканню рідкого молекулярного водню до тиску у 1.5 Мбар при температурі у декілька тисяч градусів Кельвіна [10, 11]. При цьому на декілька мікросекунд досягалась густина стиснутого водню порядку 0.6 г/см³. Вперше вдалося надійно ідентифікувати фазу рідкого водню, що виникла за таких умов, як металічну. Стискання водню в кінцевому етапі відбувалось у діамантовій комірці об'ємом у декілька кубічних міліметрів. Насправді заборонена зона в електронному енергетичному спектрі стиснутого водню при його переході у металічний стан не зникала, а лише зменшувалась до величини 0.3 еВ. Рідкий стан вихідного зразку, що піддавався стисканню, виявився



(a) In the first stage of the gas gun (blue shading), hot-burning gases from gunpowder drive a piston, which in turn compresses hydrogen gas. (b) In the second stage (pink shading), the highpressure gas eventually ruptures a second-stage valve, accelerating the impactor down the barrel toward its target.

Мал. 4. Схема газової гармати, де був отриманий водень у металічному стані (малюнок взятий за адресою https://www.llnl.gov/str/Nellis.html)

принциповим. Попереднє стискання твердого молекулярного водню до тиску у 2.5 Мбар не привело до виникнення металічного стану. Схема газової гармати наведена на наступному малюнку.

GASKET CASE A COMPANY AND A CO

Нижче на малюнку показана схема діамантової комірки.

Мал. 5. Діамантова комірка для дослідження металічного водню.

Інтер'єр лабораторії добре видно на наступному малюнку

Nd:YAG LASER LIGHT (1064 nm)



The Laboratory's two-stage light-gas gun was instrumental in the shock compression experiments that metallized hydrogen.

Мал. 6. *Інтер'єр лабораторії, де проводились експерименти по ударному стисканню водню (малюнок взятий за адресою* <u>https://www.llnl.gov/str/Nellis.html</u>)

Вивчення металічного водню і спроби його отримання різними способами продовжувались і далі. Ще одним перспективним напрямом експериментального дослідження металічного водню стало використання потужних лазерних установок, що традиційно використовуються для дослідження керованого термоядерного синтезу. Так у 2008 році Shanti Deemyad i Isaac F. Silvera [12] за допомогою імпульсного лазерного нагріву і стискання металізували сплав SiH₄. Цей факт є яскравим прикладом здійснення наукового передбачення автором якого був Neil Ashcroft. У цьому експерименті підгратка водню сплаву SiH₄ досягла густини, характерної для металічного водню.

Нарешті, у 2011 році Eremets, М.І. і Тгоуап, І.А. повідомили [13] про спостереження водню і дейтерію у металічному стані при статичному тиску 2.6 - 3.0 Мбар.

Проблема металізації водню і інших газів є надзвичайно цікавою і важливою також і для астрофізики, оскільки переважна частина маси таких планет-гігантів сонячної системи як Юпітер і Сатурн та багатьох відкритих нещодавно екзопланет зосереджена саме у металічній фазі водню і гелію. Внутрішню будову таких планет добре видно на наступному малюнку.



Мал. 7. Внутрішня будова Сатурна.

Потужні магнітні поля планет-гігантів, зокрема Юпітера, зумовлені саме наявністю в надрах цих планет великої кількості водню і гелію у металічному стані.



Мал. 8. Магнітне поле Юпітера.

Дослідження металічного водню продовжується і далі. При цьому слід очікувати нових фундаментальних результатів вже найближчим часом, оскільки стрімко зростають необхідні для успішних експериментів параметри складних експериментальних установок. Крім того. проблема металізації водню та інших газів тісно переплітається з проблемою керованого термоядерного синтезу. А загроза енергетичної кризи для людства робить фінансування всього комплексу проблем у передових країнах світу цілком відповідною сучасним потребам науки.

Надзвичайно перспективним може бути використання металічного водню в якості найпотужнішого ракетного палива.



Мал. 9. Використання металічного водню в якості ракетного палива (малюнок взятий за адресою http://www.nasa.gov/directorates/spacetech/niac/silvera_metallic_hydrogen.html)

При рекомбінації водню, тобто при оберненому переході водню з металічного стану у стан молекулярного газу виділяється енергія 218 МДж/кг. При сумісному згоранні рідких молекулярних водню і кисню, як то відбувається на космічних літальних апаратах типу Shuttle, виділяється лише 10 МДж/кг. Інші види ракетного палива дають приблизно 4 МДж/кг.

Така важлива характеристика ракетного палива як питомий імпульс при рекомбінації металічного водню становить 1000-1700 s, при згоранні молекулярних водню і гелію - 460 s.

Питома густина металічного водню у 12 - 13 разів перевищує питому масу молекулярного водню.Компактність і колосальна тяга, які створюються металічним воднем при рекомбінації, роблять можливим використання одноступеневих ракет для польотів в межах сонячної системи, у тому числі для польоту на Місяць, у той час як на теперішній момент для цього використовуються триступеневі ракети [14 - 17].

На думку І. F. Silvera [18], сучасна ситуація з металічним воднем виглядає так. Водень існує в молекулярній діелектричній фазі при нормальному тиску, в молекулярній металічній фазі при тиску у 2 - 3 Мбар і у атомарній металічній фазі при тиску у 4 - 5 Мбар. Метастабільний стан металічного водню є можливим, так що при знятті зовнішнього тиску водень досить великий проміжок часу, достатній для його практичного використання, знаходиться у металічному стані. Він є надпровідником при кімнатних температурах і рідким металом поблизу абсолютного нуля.



Мал. 10. Кристалічний металічний водень в атомарному стані.

Фазова діаграма водню має вигляд, зображений на малюнку 11. Наведені на ній дані мають, в значній мірі, умовний характер.





На жаль, про металічний гелій не можна сказати майже нічого. При дуже низькій температурі і нормальному атмосферному тиску гелій може існувати у твердому стані. Температура плавлення 0.95 К. Температура кипіння 4.22 К. Густина у твердому стані 0.214 г/см³. Перший потенціал іонізації - 2372.3 кДж/мол, другий потенціал іонізації - 5250.5 кДж/мол. За нормальних умов гелій є нейтральним атомарним газом. Спроби отримати гелій у металічному стані поки що не привели до успіху. На заваді стоїть високий потенціал іонізації атомів гелію, найвищий серед всіх елементів періодичної таблиці. Умови, сприятливі для металізації гелію, можливо існують лише в центральних частинах планет-гігантів класу Юпітера.

Брак експериментальної інформації про властивості металічних водню, гелію, кисню, азоту тощо, що є результатом надзвичайної складності відповідних експериментів, стимулює випереджаючий розвиток теорії металізації газів. Особливо успішно розвивається комп'ютерне моделювання процесу металізації (дивись, наприклад, роботи [19, 20]. Значно скромнішими є досягнення аналітичних теорій і підходів. Дана монографія присвячена викладу досягнень саме аналітичних підходів до вивчення процесів металізації водню і гелію.

Список використаної літератури

- 1. Wigner E., Huntington H. B., J. Chemical Physics 3, 764 (1935).
- 2. Ashcroft N. W., J. Physics: Condensed Matter 12, A129 (2000).
- 3. Bonev S. A., et al., <u>Nature</u>. **431**, 7009 (2004).
- 4. Ashcroft, N. W., <u>Phys. Rev. Letters</u> 21, 1748 (1968).
- 5. Babaev E., Ashcroft N. W., Nature Physics 3, 530 (2007).
- 6. Babaev, E.; Sudbo, A.; Ashcroft, N.W., <u>Nature</u> 431, 7009 (2004).
- 7. Babaev Egor, Phys.Rev. Letters 89, 067001 (2002).
- 8. Zurek E., et al., Proceedings of the National Academy of Sciences 106, 17640 (2009).
- 9. Ruoff A. L., et al., <u>Nature</u> 393, 6680 (1998).
- 10. Nellis W. J., Lawrence Livermore Preprint UCRL-JC-142360, OSTI 15005772 (2001).
- 11. Weir S. T., Mitchell A. C., Nellis W. J., Phys.Rev.Letters 76, 1860 (1996).
- 12. Deemyad S., Silvera I. F., Phys.Rev.Letters 100, 5701 (2008).
- 13. Eremets M. I., et al., Science 319, 5869 (2008).

14. Cole J. W., Silvera I. F., and Foote J. P., "Conceptual launch vehicles using metallic hydrogen propellant," in *STAIF-2008*, Albequerque, NM, 2008, pp. 977-984.

15. Cole J. W. and Silvera I. F., "Metallic Hydrogen Propelled Launch Vehicles for Lunar Missions," in *Space Propulsion and Energy Sciences International Forum (SPESIF)*, Melville, NY, 2009.

16. Cole J. W. and Silvera I. F., "Future propellants for launch vehicles - metallic hydrogen with water and hydrocarbon diluents," in *Space Propulsion and Energy Sciences International Forum* (*SPESIF*), Melville, NY, 2010.

17. Silvera I. F. and Cole J. W., "Metallic Hydrogen: The Most Powerful Rocket Fuel Yet to Exist," in *AIRAPT* 22, Tokyo, Japan, Journal of Physics: Conference Series, on-line http://iopscience.iop.org/1742-6596/215/1/012194, 2010.

18. Isaac F. Silvera. Metallic Hydrogen: A Game Changing Rocket Propellant // Lyman Laboratory of Physics Harvard University, Cambridge, MA 02138. NIAC Spring Symposium. - March 27-29, 2012 Pasadena, CA.

19. McMahon J.M., Morales M.A., Pierleoni C., Ceperley D.M., Reviews of Modern Physics 84, 1607 (2012).

20. Magro W.R., Ceperley D.M., Pierleoni C., Bernu B., Phys. Rev. Lett. 76, 1240 (1996)

РОЗДІЛ 1. Рівноважні властивості металі

§ 1. 1. Екстремальний стан речовини. Кількісні оцінки

Уявлення про область можливих значень характерних параметрів речовини можна отримати, розглядаючи різні комбінації універсальних фізичних сталих, що характеризують процеси в речовині в різних фізичних умовах. Для оцінки поведінки нерелятивістських класичних і квантових систем мікрочастинок достатньо взяти за основу такі сталі величини як маса електрона

 $m=9.109534\times10^{-28}\,\mathrm{r}$,

стала Планка

 $\hbar = 1.0545887 \times 10^{-27} \, \text{ерг} \cdot \text{сек}$,

заряд електрона

 $e = 4.803242 \times 10^{-10} \text{ CFCE}$.

Саме на цих трьох розмірних величинах базується атомна система одиниць.

Характерною відстанню є так званий радіус Бора – радіус першої електронної орбіти у планетарній моделі атома водню Бора. Це і теоретичне значення радіуса атома водню. Це і одиниця довжини в атомній системі одиниць

$$a_B = \frac{\hbar^2}{me^2},$$

 $a_B = 5.292 \times 10^{-9} \,\mathrm{cm}$

Такі відстані між частинками системи вже свідчать про стан системи, який можна вважати екстремальним. У цьому разі процес руйнування зовнішніх атомних оболонок стає вагомим і система, наприклад, водень переходить у металічний стан внаслідок іонізації тиском.

Характерною електронною густиною є

$$\rho_a = \frac{m}{a_B^3} = \frac{m^4 e^6}{\hbar^6},$$
$$\rho_a = 6.147 \times 10^{-3} \,\text{r/cm}^3.$$

Якщо маємо електронейтральну макроскопічну систему, то густина такої системи визначатиметься, в першу чергу, іонною або ядерною підсистемою. Щоб отримати, наприклад, густину електрон-протонної плазми, потрібно замість маси електрона взяти масу протона

$$M = 1.672649 \times 10^{-24} \,\mathrm{r}$$
.

У висліді матимемо

 $\rho = 11.242 \,\mathrm{r/cm^3}$.

Таке значення густини водневої плазми приблизно вдесятеро перевищує значення густини металічного водню і поки що недосяжні експериментально..

Характерним часом ε

$$t_a = \frac{\hbar^3}{me^4},$$

$$t_a = 2.419 \times 10^{-17} \,\mathrm{c}$$
.

Характерною швидкістю є

$$v_a = \frac{e^2}{\hbar},$$
$$v_a = 2.188 \times 10^8 \,\mathrm{cm/c}\,.$$

Це одиниця швидкості в атомній системі одиниць. За порядком величини це швидкість, з якою рухаються електрони у легких атомах, якщо інтерпретувати цей рух у рамках класичних уявлень. Між цією швидкістю і швидкістю світла існує таке співвідношення $v_a = \alpha c$, де c - швидкість світла, $\alpha \approx 1/137$ - стала тонкої структури. Цей безрозмірний параметр

$$\alpha = \frac{v_a}{c} = \frac{e^2}{\hbar c}$$

характеризує інтенсивність електромагнітної взаємодії. Дійсно, якщо взяти частку Кулонівської енергії взаємодії двох електронів, що знаходяться на відстані одного радіусу Бора один від одного, до енергії спокою електрона, то це і є α^2

$$\frac{e^2/a_B}{mc^2} = \alpha^2.$$

Таким чином, електромагнітна взаємодія є досить слабкою, так що безрозмірний параметр α є малим параметром теорії за участю цієї взаємодії. Саме тому всі розрахунки в рамках квантової електродинаміки, основані на теорії збурень, мають колосальну точність. На відміну від неї сильна взаємодія є дійсно сильною і не може розглядатись як малий параметр теорії. Її безрозмірний параметр, аналогічний за сенсом електромагнітній взаємодії, що характеризує взаємодію нуклонів в атомному ядрі через обмін між ними π -мезонами

$$G_{\pi} = \frac{g_{\pi}}{\hbar c} \approx 15$$

а К -мезонами

$$G_{\kappa} = \frac{g_{\kappa}}{\hbar c} \approx 1.$$

Ця обставина і пояснює практичну відсутність розвиненого аналітичного апарату теорії сильної взаємодії.

Отже, рух мікрочастинки зі швидкостями, що мають порядок величини v_a можна описувати в рамках нерелятивістської квантової або класичної механіки. Для швидкості світла в атомній системі одиниць отримаємо величину $c = v_a / \alpha$ або $c \approx 137$. За час t_a у класичній моделі атома електрон проходить відстань $v_a t_a = a_B$. Повний оберт довкола ядра він здійснює за час $2\pi t_a$. Це і є фізичний сенс атомної одиниці часу.

Характерне прискорення матиме вигляд

$$a_a = \frac{e^6}{\hbar^4} ,$$

 $a_a = 9.043 \times 10^{24} \text{ cm/c}^2$.

Це знову ж таки прискорення, властиве руху електрону атому водню в класичній моделі на найнижчій орбіті, і, одночасно, одиниця прискорення в атомній системі одиниць.

Характерна сила має вигляд

$$F_a = \frac{m^2 e^6}{\hbar^4}$$
,
 $F_a = 8.237 \times 10^{-3}$ дин.

Це одиниця сили в атомній системі одиниць і характерна величина сили взаємодії між електронами, розташованими на відстані радіусу Бора.

Характерний тиск

$$P_a = rac{e^2}{a_B^4},$$

 $P_a = 5.525 imes 10^{18}$ дин/см²,
 $P_a = 5.525 imes 10^{12}$ бар .

Цей тиск розділяє можливі екстремальні стани речовини на дві категорії. Першої стосуються стани, де зберігається різноманіття властивостей конденсованої речовини, характерне для речовини і у не екстремальних умовах. Для другої, в міру віддалення в бік більших значень тиску, спостерігається певна універсалізація поведінки речовини, незалежна від її хімічного складу, оскільки всі її зовнішні електронні оболонки, що відповідають за хімічні властивості речовини руйнуються.

Характерний імпульс

$$p_a = \frac{me^2}{\hbar},$$
$$p_a = 1.993 \times 10^{-19} \,\mathrm{\Gamma \cdot cm/c}.$$

У виродженому стані електронної підсистеми з характерною густиною ρ_a цей імпульс є імпульсом Фермі, що відділяє зайняті енергетичні стани невзаємодіючого електронного газу від вільних. Хвильовий вектор Фермі, що відповідає цьому імпульсу

$$k_F = \frac{me^2}{\hbar^2},$$

$$k_F = 1.89 \times 10^8 \,\text{cm}^{-1}.$$

В атомній системі одиниць це значення хвильового вектору $k_F = 1$ і цілком досяжне в сучасних Земних експериментах, через досягнення відповідної густини електронного газу.

Характерний момент імпульсу

$$L_a = \hbar$$

Характерна енергія

$$\varepsilon_a = \frac{me^4}{\hbar^2},$$
$$\varepsilon_a = 4.360 \times 10^{-11} \,\mathrm{epr}$$

Це енергія основного стану атома водню. Це також потенційна енергія Кулонівської взаємодії двох електронів, відстань між якими дорівнює радіусу Бора. Це також одиниця енергії в атомній системі одиниць. Якщо енергію виразити в градусах Кельвіна, то ми отримає характерні температури, вище від яких починається універсалізація поведінки речовини, що знаходиться в екстремальному стані. Ця температура є

$$T_a = 5.93 \times 10^9 \,\mathrm{K}$$
.

Якщо електронний газ є виродженим, то дана енергія при характерній густині електронного газу ρ_a збігається з енергією Фермі, і відділяє зайняті енергетичні стани вільного електронного газу від вільних. В атомній системі одиниць $\varepsilon_a = \varepsilon_F = 1$. Як ми вже зазначали вище, такі значення енергії Фермі цілком досяжні в сучасних експериментах через досягнення відповідної характерної густини.

З трьох термодинамічних параметрів системи: тиску, температури і густини у теперішній час досяжною експериментально є лише густина. В астрофізиці квантові і класичні нерелятивістські системи, що знаходяться в екстремальному стані, зустрічаються надзвичайно часто. Це всі планети і не дуже масивні зірки різних типів з масами порядку маси Сонця.

Для космічних об'єктів з масами, що набагато більші маси Сонця, вже слід враховувати релятивні поправки. Релятивний характер руху стає принципово важливим, якщо починаються процеси народження електронів і позитронів з вакууму. У цьому разі різні розмірні параметри мають виражатись, крім попередніх трьох універсальних сталих, ще і через швидкість світла

$$c = 2.998 \times 10^{10}$$
 см/с

Всі наступні розмірні фізичні величини, що виражаються комбінаціями чотирьох, наведених вище, універсальних фізичних сталих, характеризують порогові значення і характерні величини різних характеристик речовини, в якій починаються процеси народження і знищення електронпозитронних пар.

Першою характерною довжиною є так званий класичний радіус електрона

$$r_{e} = \frac{e^{2}}{mc^{2}},$$

$$r_{e} = \frac{e^{4}}{c^{2}\hbar^{2}}a_{B}$$

$$r_{e} = 2.8179380 \times 10^{-13} \text{ cm}.$$

Ця величина на п'ять порядків менша за радіус Бора. В принципі, можна розглянути релятивістсько-атомну систему одиниць, де в якості одиниці довжини буде саме класичний радіус електрона. Зауважимо, що з точки зору квантової механіки електрон є точковим об'єктом. Інакше виникають протиріччя з релятивістською теорією. Такі відстані між частинками спостерігаються хіба що у нейтронних зірках. При менших відстанях нейтронна зірка існувати вже не може.

Ще однією характерною довжиною є Комптонівська довжина хвилі електрона що спостерігається при розсіюванні жорсткого електромагнітного випромінювання на вільних електронах,

$$\lambda_{c} = \frac{\hbar}{mc},$$
$$\lambda_{c} = \alpha a_{B},$$
$$\lambda_{c} = 3.862 \times 10^{-11} \,\mathrm{cm}.$$

У цьому випадку електромагнітне випромінювання виявляє корпускулярні властивості, а електрони – хвильові. В атомній системі одиниць $a_c \approx 1/137$.

Характерним часом релятивістською теорією ε

$$t_r = \frac{\hbar}{mc^2},$$

$$t_r = \alpha^2 t_a,$$

$$t_a = 2.419 \times 10^{-17} \text{ c}.$$

В ультра релятивістському випадку в системі починаються процеси народження і знищення частинок і цей час якраз і характеризує ці процеси. В атомній системі одиниць

$$t_r = t_a / 137^2 = 1.289 \times 10^{-21}$$

Характерною швидкістю є швидкість світла.

Характерне прискорення матиме вигляд

$$a_r = \frac{mc^3}{\hbar},$$

 $a_r = 2.327 \times 10^{31} \,\mathrm{cm/c^2}.$

Характерна сила має вигляд

$$F_r = \frac{m^2 c^2}{\hbar},$$

 $F_r = 2.120 \times 10^4$ дин.

Це сила взаємодії електронів і позитронів у момент народження з вакууму або анігіляції електронпозитронних пар.

Характерний тиск

$$P_r = \frac{e^2}{\lambda_C^4},$$

$$P_r = \frac{1}{\alpha^4} P_r$$

$$P_r = 1.946 \times 10^{21} \text{ Gap},$$

$$P_r = 3.523 \times 10^8 P_a.$$

При тиску що відповідає такому стану системи, в ній починають інтенсивно народжуватись електрон-позитронні пари.

Характерний імпульс

$$p_r = mc$$
,

 $p_r = 2.731 \times 10^{-17} \,\mathrm{G \cdot cm/c}$.

Характерний момент імпульсу

$$L_r = \hbar$$
.

Характерна енергія

$$\mathcal{E}_r = mc^2$$
,

$$\varepsilon_r = 7.187 \times 10^7 \text{ epr}.$$

Це енергія спокою електрона. Якщо енергія, що привноситься в систему зовнішніми чинниками, наприклад, електромагнітним полем, перевищує наведену, то починається процес народження електрон-позитронних пар з вакууму. Виразивши в градусах Кельвіна цю енергію, ми отримаємо характерні температури, вище яких починаються процеси народження нових частинок у системі. Ця температура є

$$T_r = 5.208 \times 10^{23} \,\mathrm{K}$$
.

Вище, в якості однієї з базових універсальних сталих, обиралась маса електрону. На цій основі ми побудували атомну систему одиниць. Всі процеси в системі, що описувались наведеними вище параметрами, це, фактично, процеси в електронній підсистемі. Іонна або ядерна підсистема речовини також може виявляти різні властивості, аналогічно електронній підсистемі, але за інших значень характерних параметрів. Тому, для адекватного розгляду ядерної підсистеми, все, наведене вище, слід повторити, замінивши скрізь масу електроні на масу протона або нейтрона. Відповідну систему одиниць можна було б назвати ядерною. Проте така система одиниць містила б тільки частину характерних параметрів ядерної підсистеми, оскільки не враховувала б участь нуклонів у сильній взаємодії і існування відповідних характерних параметрів, основаних на характеристиках саме сильної взаємодії.

В розглянутих вище випадках гравітаційна взаємодія елементарних частинок до уваги не бралась. Це через те, що гравітаційна енергія взаємодії двох частинок типу електронів на багато порядків менша за енергію їх електричної взаємодії. Це завжди вірно для елементарних частинок але це не так для електронейтральних масивних тіл. Отже, присутність гравітаційного поля може бути надзвичайно важливою і неважко оцінити важливі розмірні величини, що характеризують вплив гравітаційного поля на всі вище розглянуті процеси. Ясно, що до попереднього набору чотирьох універсальних сталих слід додати таку, що характеризує саме гравітаційне поле. Такою може бути гравітаційна стала

 $G = 6.6720 \times 10^{-8}$ дин×см²/ Γ^2 .

Наступні характерні параметри речовини прийнято називати Планківськими. Реалізація умов, що відповідає значенням цих параметрів, спостерігається лише на маловивчених на сьогодні космічних об'єктах під назвою «чорні діри».

Характерною довжиною буде

$$l_p = \sqrt{\frac{\hbar G}{c^3}} ,$$

$$l_p = 1.62 \times 10^{-33} \,\mathrm{cm} .$$

У сучасних теоріях ця відстань розглядається як мінімально можлива у природі, як неділимий далі квант довжини, як прояв дискретизації простору на таких масштабах.

Характерна маса

$$m_p = \sqrt{\frac{\hbar c}{G}},$$
$$m_p = 2.18 \times 10^{-5} \,\mathrm{r}.$$

Ця маса за припущенням властива гіпотетичним частинкам максимонам. Тобто це частинки з максимально можливою серед інших елементарних частинок масою. Вони можуть бути зарядженими і нейтральними, мати внутрішню температуру, мати спін.

Характерний час

$$t_p = \frac{\sqrt{\hbar G}}{c^2},$$
$$t_p = 5.39 \times 10^{-44} \,\mathrm{c}$$

У сучасних теоріях цей проміжок часу розглядається як мінімально можлива у природі, як неділимий далі квант часу, як прояв дискретизації часу на таких масштабах.

Характерна енергія

$$\varepsilon_p = m_p c^2 = \sqrt{\frac{\hbar c^5}{G}} ,$$

 $\varepsilon_{p} = 1.959 \times 10^{16} \, \text{epr},$

$$\varepsilon_{p} = 1.42 \times 10^{32} \,\mathrm{K}$$
.

Характерна густина

$$\begin{split} \rho_p &= \frac{m_p}{l_p^3}, \\ \rho_p &= 5.16 \times 10^{93} \, \text{г/cm}^3. \end{split}$$
 Характерний тиск
$$P_p &= \frac{\varepsilon_p}{l_p}, \end{split}$$

$$P_p = 4.63 \times 10^{108} \,\mathrm{fdap}$$
.

Зауважимо, що всі характерні параметри речовини, що відповідають присутності гранично сильних гравітаційних полів, досяжні лише для теоретичного вивчення, яке нині знаходиться лише на початковому етапі. Для реалізації цих параметрів розміри системи мають бути меншими від характерної довжини, що пов'язана з масою системи в цілому, тобто меншими за радіус Шварцшильда

$$R_g = \frac{2GM}{c^2}.$$

М - маса системи в цілому. Така ситуація відповідає інтер'єру чорної діри.

§ 1. 2. Екстремальний стан речовини в астрофізиці

Планети. Більшість космічних об'єктів містить речовину в екстремальному стані у більшій частині свого об'єму. Не є виключенням і планета Земля та планети Земної групи.





Мал. 12. Внутрішня структура Землі.

Центральну частину Землі займає металеве ядро, що переважно складається з заліза і нікелю, та має діаметр 3500 км. Його центральна частина є твердою і має діаметр 1300 км. Зовнішня – рідкою. Саме високий тиск у центральній області Землі призводить до кристалізації розплавленого металу, що є цікавою якісною ознакою екстремального стану. Цей тиск становить 3.7 Мбар, при цьому досягається густина у 12.5 г/см³ і температура в області контакту твердої і рідкої частин ядра – 6300 К. Щодо значень наведених термодинамічних параметрів, то дані різних авторів сильно різняться.

Значно більших значень термодинамічні параметри досягають в надрах Юпітера та інших планет-гігантів, що належать до його групи.



Мал. 13. Внутрішня будова Юпітера.

Ця планета має невелике ядро з скальних порід. Решта об'єму планети заповнена переважно воднем і гелієм. У верхньому прошарку планети водень і гелій знаходяться відповідно в молекулярному і атомарному станах. У центральній частині планети, що оточує ядро, водень знаходиться у металічному стані, що є важливою якісною ознакою екстремального стану речовини. Щодо гелію питання ще недостатньо вивчене. Ближче до ядра він також знаходиться в металічному стані, далі від ядра – в атомарному. Де проходить границя між ними є дискусійним питанням. Всі межі на малюнку стосуються водню. Термодинамічні параметри в центральній частині Юпітера приблизно такі: густина досягає 7 г/см³, тиск – 60 Мбар, температура можливо 20000 К. Точність цих даних не висока і процес їх уточнення триває. Для планет-гігантів групи Нептуна досягаються скромніші значення термодинамічних параметрів, ніж для Юпітері, але значно вище, ніж для Землі.

Що вважати екстремальним станом речовини? Де саме він зустрічається у природі? Чи досяжний він у земних умовах? Відразу зазначимо, що в екстремальному стані знаходиться більшість речовини Всесвіту. Усі зірки містять речовину саме у такому стані.

Червоні карлики. Більшість зірок належать до класу червоних карликів. Їх маса становить лише третину або менше маси Сонця. Через низьку швидкість згорання водню тривалість життя червоних карликів може становити триліони років, на відміну від зірок Сонячного типу, що мають тривалість життя у 10 - 15 мільярдів років. Кінцевим етапом їх еволюції є перетворення у білих карликів, а далі у чорних карликів без проміжного етапу у вигляді червоних гігантів. Після вигорання водню і перетворенню його в гелій термоядерні реакції в них припиняються.



Мал. 14. Червоний карлик і екзопланета, що обертається довкола нього.

Коричневі карлики. Цей клас об'єктів є проміжним між зорями і планетами. Якщо маса зорі становить не більше 0.075 маси Сонця, то така зоря називається коричневим карликом. Їх розміри порядку розмірів Юпітера. Порівняно низькі температури в центрі таких зірок, всього лише декілька мільйонів градусів, дозволяють лише термоядерні реакції з участю таких елементів як дейтерій, літій тощо. Оскільки частка цих елементів у протозоряних хмарах невелика, то термоядерне пальне менше ніж за мільярд років вичерпується, Тиск в надрах цих об'єктів в основному зумовлений тиском виродженого електронного газу.



Мал. 15. Подвійна система, утворена коричневими карликами.

Жовті карлики. Жовті карлики - це зірки масою у 0.78 - 1.05 мас Сонця, в яких іде перетворення водню в гелій. Після вичерпання водневого ресурсу вони перетворюються у червоних гігантів, а після скидання зовнішньої оболонки у вигляді планетарних туманностей, їх ядра перетворюється у білих карликів з переважно гелієвим складом. В центрі Сонця тиск становить порядку 220 000 Мбар, густина - порядку 150 г/см³, температура - порядку 15 000 000 К.





Мал. 16. Сонце.

Білі карлики. Як вже зазначалось вище, ці зірки є кінцевим етапом еволюції зірок Сонячного типу. Радіус білих карликів приблизно у 100 разів менші сонячного. Густина речовини білих карликів становить 10⁶—10⁹ г/см³, тиск - 10¹⁰ - 10¹² Мбар, температура - 10⁷ К. За чисельністю білі карлики становлять 3—10% зірок Галактики.



Мал. 17. Білий карлик Сіріус В поруч з зіркою Сіріус А (Сіріус В - точка у лівому нижньому квадранті)

Кінцевим пунктом еволюції білих карликів є чорні карлики. Тиск в надрах цих об'єктів в основному зумовлений тиском виродженого електронного газу.

Нейтронна зірка. Зірка знаходиться в рівновазі при умові, що сили гравітаційного стискання урівноважуються тиском плазми, розігрітої до високих температур завдяки термоядерним реакціям. Першою ланкою довгого ланцюга термоядерних реакцій в зорі є перетворення водню в гелій. В міру вигорання водню температура в центральній частині зорі починає зменшуватись, відповідно зменшується і тиск плазми. Це призводить до стикання всієї зорі. Якщо маса зорі менша половини маси Сонця, то термоядерні реакції в ній перериваються вже на першому етапі і зоря поступово згасає. Якщо маса зорі більша за половину маси Сонця але менша за три такі маси, то запалюється наступна ланка ланцюга термоядерних реакції. Гелій починає перетворюватись на вуглець. Після вигорання гелію термоядерні реакції припиняються і зоря поступово згасає, перетворюючись на білий карлик. Такою має бути доля нашого Сонця. У зірках з масою більшою за три маси Сонця але меншою за десять таких мас термоядерні реакції продовжуються аж до утворення заліза. Після припинення термоядерних реакцій у таких зорях відбувається внаслідок охолодження їх подальше стискання. Якщо маса центральної частини перевищує межу Чандрасекара у 1.4 маси Сонця, то густина зорі досягає густини ядра, протони і електрони утворюють нейтрони і подальше стикання зорі зупиняється вже тиском виродженої нейтронної речовини. Зовнішні шари зірки падають на ядро, що носить вибуховий характер і зовні спостерігається у навколишній простір, а компактне ядро перетворюється на нейтронну зорю. Виміряні маси нейтронних зір становлять 1—2 мас Сонця. Радіус нейтронної зорі становить близько 10-20 км, він зменшується зі збільшенням її маси.



Мал. 18. Нейтронна зірка,

У наслідок збереження моменту кількості руху під час гравітаційного стиснення нейтронна зоря дуже швидко обертається з періодом у секунди і долі секунди. Потужні магнітні поля, що мають деякі нейтронні зірки, і малий період їх обертання дозволяють спостерігати їх зовні як пульсари, які добре фіксуються радіотелескопами. Вважається, що нейтронні зорі мають тверду зовнішню кору, що складається переважно з заліза. Товщина кори становить близько десятої частки радіусу.



Мал. 19. Внутрішня будова нейтронної зірки.

Глибше розташована вироджена нейтронна рідина із невеликою домішкою протонів та електронів. У центрі густина може перевищувати ядерну. Для нейтронних зірок можна говорити про наступний порядок величин їх термодинамічних характеристик в їх центральних частинах: тиск- 10²² Мбар, густина - 10¹⁴ г/см³, температура - 10⁸ К.

Кваркова зірка. Космічний об'єкт, що має велику масу, але не достатньо велику, щоби стати чорною дірою, може знаходитись у стані кваркової зірки. Кварки - це фундаментальні частинки, різні комбінації яких утворюють всі відомі сьогодні елементарні частинки. Кварки у вільному стані не спостерігаються. Тиск всередині кваркової зірки настільки великий, що руйнуються не тільки ядра але і нуклони, з яких вони складаються. Кваркові зірки можуть виявитися настільки масивними, що їхнє світло буде рухатися по орбіті навколо такої зірки. Цікавою особливістю кваркових зірок є зростання їхнього діаметра при зменшені маси. Кваркові зірки також поки що є гіпотетичними об'єктами, хоча вже є перші кандидати на цей статус.

Чорні діри. Сам термін запропонований науковцем Джоном Арчибальдом Вілером у 1967 році. Сенс об'єкту під назвою чорна діра можна зрозуміти вже в рамках нерелятивістської теорії гравітації Ісака Ньютона. Проте цілком адекватною теорією, що містить у собі можливість існування чорних дір і здатна з максимальною повнотою описати їх властивості є, безумовно, релятивістська теорія гравітації, вперше запропонована Альбертом Айнштайном. Остання передбачає, що достатньо компактна маса буде деформувати простір-час у своєму околі, утворюючи чорну діру. Навколо чорної діри існує математично визначена поверхня, що називається горизонтом подій.



Мал. 20. Ергосфера і горизонт подій чорної діри.

При перетині цієї поверхні речовиною, вона вже не може повернутись назад. Це стосується навіть світла, що перетинає горизонт подій. Оскільки з під горизонту подій не виходить жодного випромінювання, то такий космічний об'єкт стає невидимий зовні. Проте чорні діри можуть спостережуватись завдяки їх гравітаційному полю та, можливо, деяким квантовомеханічним ефектам. Ергосфера являє собою еліпсоїд поза межами горизонту подій, об'єкти в ньому не можуть знаходитись в стані спокою. Густина енергії чорної діри прямує до нескінченості.

У 1916 році Карл Шварцшильд знайшов розв'язок релятивістських рівнянь гравітації для сферично симетричного тіла. Він отримав, що тіло масою M, радіус якого не перевищує гравітаційний радіус

$$R_g = \frac{2GM}{c^2},$$

своїм тяжінням буде захоплювати світло і будь-яку іншу матерію. Гравітаційний радіус для Сонця становить 3 км.

Чорні діри є кінцевим етапом еволюції зірок, з масами, що у десять разів перевищують масу Сонця. Після припинення термоядерних реакцій у таких зірках внаслідок вичерпування легких елементів у їх складі, зірка спочатку стискається, а потім вибухає. Для зовнішнього світу - це фіксується як спалах наднової зірки. Ядро зірки настільки стискається, що перетинає горизонт подій і стає невидимим для навколишнього світу. Очікується, що чорні діри зоряних мас утворюються, коли у зорі масою більше 10 мас Сонця закінчується паливо. Подальша еволюція чорних дір можлива за рахунок поглинання оточуючої її речовини, зокрема інших зірок. Сприятливі для цього умови звичайно виникають в ядрах галактик. При цьому можуть утворюватись надмасивні чорні діри з масами порядку мільйонів мас Сонця. Вважається, що одна з таких надмасивних чорних дір з масою більшою за 4 мільйонів мас Сонця існує і у центрі нашої Галактики. Наймасивніша з відомих чорних дір має масу 6.6 млрд Сонячних мас.





Білі діри. Біла діра - це космічний об'єкт, де відбувається процес, обернений утворенню чорної діри. Одне з пояснень теорії Великого вибуху полягає у тому, що наш Всесвіт породжений саме вибухом білої діри. Такий об'єкт поки що є чисто гіпотетичним але пригадаємо, що і чорні діри лише через сотні років після їх теоретичного відкриття, стали спостережуваними об'єктами.

Чорні-білі діри. Біла діра у всьому протилежною чорній дірі. Вона також має свій горизонт подій. На відміну від горизонту подій чорної діри матерія через цей горизонт може виходити назовні але ніколи не може повертатись назад. Події, які відбуваються у решті Всесвіту, для неї не доступні. Горизонт подій чорної діри навпаки є не спостережуваним. Теоретично очікується, що білі діри можуть бути другим кінцем червоточини. що з'єднує білу і чорну діри. Через білу діру назовні виходить матерія, що захоплюється чорною дірою. При цьому, є припущення, що біла і чорна діри можуть бути рознесені в просторо-часі, або існувати у різних всесвітах.



Мал. 22. Схематичне зображення поєднання двох областей простору-часу у минулому і майбутньому чорно-білою дірою.

На наступному малюнку схематично зображено всі обговорювані вище параметри екстремального стану речовини.



Мал. 23. Екстремальний стан у природі.

Параметри екстремального стану речовини важко окреслити кількісно. Тут може бути багато варіантів. Ми пропонуємо в якості таких вважати термодинамічні характеристики центральної частини нашої планети. Важливо, що в лабораторних експериментах сьогодні вдається впевнено досягати цих параметрів, наприклад, за допомогою газових гармат і навіть значно вищих. Для порівняння наведемо дані щодо керованого термоядерного синтезу з інерційним утриманням плазми. При обстрілі мішеней, що місять дейтерій і тритій, потужним лазерним випромінюванням досягаються наступні параметри плазми: тиск - 20000 Мбар, температура - 10¹² К, густина - 100 - 200 г/см³. Проблема тут у тому, що на тепер час утримання такого стану плазми дуже малий і ще недостатній для створення ефективного джерела енергії на основі реакції керованого термоядерного синтезу.

Виникає питання в якій мірі можливе описання всіх наведених проявів екстремального стану речовини на основі відомих законів природи і сучасних методів теоретичної фізики? Відповідь така: практично всі екстремальні стани, крім станів речовини у чорних дірах, можна описати на основі сучасних методів теоретичної фізики і вже відомих законів. Кількісні обмеження щодо застосовності відомих законів природи випливають із значень характерних параметрів нашого світу, що називаються Планківськими. Для опису екстремального стану речовини відповідно цим параметрам, необхідний синтез квантової механіки і теорії гравітації. Така наука називається квантовою теорією гравітації і зараз активно розробляється.

§ 1. 3. Екстремальний стан в земних умовах

Екстремальні умови існування речовини в земних умовах вперше були досягнуті на землі ще в останній рік Другої світової війни при підриві атомної бомби. Якщо розглянути вибух стандартної 1 мегатонної водневої бомби, то параметри вибуху у часі і просторі будуть такими. У самому центрі через 0.0000001 секунди після запуску вибухового процесу температура досягає 100 млн. ⁰К. На відстані 2 метри від центру вибуху температура становить вже 30 млн. ⁰К, а на відстані 10 метрів – лише 6 млн. ⁰К. За 0.01 секунди густина речовини на відстані у 2 метри від центру вибуху падає до 1% від густини навколишнього повітря. Через 2.5 секунди температура падає до 7 – 8 тисяч ⁰К, а тиск лишається менше атмосферного. Деякі параметри ядерного або термоядерного вибуху можна побачити у наступній таблиці

Потужність	Налмала	Мала	Серелня	Велика	Налвелика
1101911111112			e op og ini	200000	
	Менше 1 кт.	1 – 10 кт.	10 – 100 кт.	100 – 1000 кт.	Більше 1 Мт.
Діаметр вог-	50 – 200 м.	200 – 500 м.	500 – 1000 м.	1000 – 2000 м.	Понад 2000 м.
няної кулі					
Час світіння	0.2 сек.	1 – 2 сек.	2 – 5 сек.	5 – 10 сек.	20 – 40 сек.
	0.2 0010		2 0 000		20 10 0010
Висота хмари	Менше 1.3 км.	1.3 – 2 км.	2–4.5 км.	4.5 – 8.5 км.	Понад 8.5 км.
1					
Ліаметр хмари	Менше 2 км	2 _ 4 км	<u>4 — 10 км</u>	10 – 22 км	Понал 22 км
дишетр лмари		$\mathbf{\Delta}$ -r Kivi.	\pm 10 Km.	10 22 KM.	11011ад 22 КМ.

таолиця т	T٤	ıб.	ли	ЦЯ	1
-----------	----	-----	----	----	---

Вибух бомби надвеликої потужні виглядає так



Мал. 24. Вибух бомби надвеликої потужності.

Результат першого застосування атомної бомби невеликої потужності проти Японії в ході Другої світової війни виглядає так



Мал. 25. Результат атомного бомбардування Хіросіми.

А це перша радянська атомна бомба, скопійована з американського прототипу,



Мал. 26. Перша радянська атомна бомба РСД – 1.

Вже цілком сучасна воднева бомба потужністю у 50 Мт


Мал. 27. Воднева бомба, випробувана 24 грудня 1962 року у Радянському Союзі на Новоземельському полігоні (Музей в м. Сніжинську).

Послідовність процесів, що відбувалися при вибуху перших водневих бомб, можна представити таким чином. Спочатку вибухає заряд-ініціатор термоядерної реакції, який знаходиться всередині оболонки (невелика атомна бомба), в результаті чого виникає нейтронний спалах і створюється висока температура, необхідна для ініціації термоядерного синтезу. Нейтрони бомбардують вкладиш з дейтериду літію — з'єднання дейтерію з літієм (використовується ізотоп літію з масовим числом 6). Літій-6 під дією нейтронів розщеплюється на гелій і тритій. Таким чином, атомний запал створює необхідні для синтезу матеріали безпосередньо в самій приведеній у дію бомбі. Потім починається термоядерна реакція в суміші дейтерію з тритієм, температура всередині бомби стрімко наростає, залучаючи в синтез все більшу кількість дейтерію.



А Боєголовка перед вибухом; перший ступінь зверху, другий ступінь знизу. Обидва компоненти водневої (термоядерної) бомби.

В Вибухова речовина стискає плутонієву кулю першого ступеня й переводить її у надкритичний стан. Розпочинається ланцюгова реакція розщеплення.

С Під час розщеплення в першому ступені утворюється потужний імпульс рентгенівського випромінювання, який поширюється вздовж внутрішньої частини оболонки, через наповнювач із пінополістиролу.

D Другий ступінь нагрівається під дією рентгенівського випромінювання й унаслідок абляції (випаровування) стискається. Плутонієвий стержень всередині другого ступеня також переходить у надкритичний стан, ініціюючи ланцюгову реакцію, та виділяючи велику кількість тепла.

Е У стиснутому та розігрітому дейтериді літію-6 розпочинається реакція синтезу.

https://uk.wikipedia.org/wiki/Термоядерна_бомба

Мал. 28. Будова водневої бомби.

У сучасних водневих бомбах використовується не стільки синтез ядер, як їх поділ. В результаті синтезу ядер дейтерію і тритію утворюються гелій і швидкі нейтрони, енергія яких досить велика, щоб викликати поділ ядер урану-238 (основний ізотоп урану, значно дешевший, ніж уран-235, який використовується у звичайних атомних бомбах). Швидкі нейтрони розщеплюють атоми уранової оболонки супербомби. Поділ однієї тонни урану створює енергію, еквівалентну 18 Мт. Енергія витрачається не тільки на вибух і виділення тепла. Кожне ядро урану розщеплюється на два сильно радіоактивних «уламки». У число продуктів поділу входять 36 різних хімічних елементів і майже 200 радіоактивних ізотопів. Все це і складає радіоактивні опади, що супроводжують вибухи супербомби.

§ 1. 4. Безрозмірні параметри системи

Конденсовані системи у відсутності зовнішніх полів характеризуються невеликою кількістю безрозмірних параметрів. Значення цих параметрів відповідають на питання: є система квантовою, чи класичною, міжчастинкова взаємодія у системі вагома, чин ні. На перше запитання відповідає значення безрозмірного параметру $k_B T / \varepsilon_F$, що є часткою кінетичної енергії електрона в класичному електронному газі і максимальною кінетичною енергією електрона в квантовому електронному газі, що знаходиться у рівноважному стані. Тут T - абсолютна температура, ε_F енергія Фермі

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m},$$

k_F - хвильовий вектор Фермі електрона. Електронний газ є класичним, якщо

$$k_{B}T/\varepsilon_{F} >> 1$$
.

Електронний газ є квантовим або повністю виродженим, якщо

$$k_{\rm B}T/\varepsilon_{\rm F} \ll 1$$

Для повністю виродженого електронного газу існує простий зв'язок між енергією Фермі і густиною електронного газу *n*. Оскільки

$$n=\frac{k_F^3}{3\pi^2},$$

то

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 n\right)^{2/3}.$$

Тепер умову виродженості електронного газу можна записати як

$$k_B T \ll \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3},$$

а невиродженості або класичності як

$$k_{\scriptscriptstyle B}T >> \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 n\right)^{2/3}.$$

Визначимо тепер середню відстань між електронами системи. В якості останньої візьмемо радіус сфери r, об'єм якої збігається з об'ємом, що припадає на один електрон v = 1/n. Оскільки

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{1}{n},$$

то

$$r = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3}.$$

Тепер легко оцінити середню потенціальну енергію Кулонівської взаємодії між електронами

$$u_p(r) = \frac{e^2}{r}.$$

Останню легко визначити через густину електронної підсистеми

$$u_p(r) = e^2 \left(\frac{4\pi n}{3}\right)^{1/3}.$$

Класичний електронний газ можна вважати ідеальним, тобто невзамодіючим, якщо виконується нерівність

$$\frac{u_p(r)}{k_B T} << 1$$

Класичний електронний газ слід вважати сильно взаємодіючою рідиною, якщо

$$\frac{u_p(r)}{k_B T} >> 1.$$

Ці співвідношення зручно записати, ввівши в них густину електронів. Тоді умової ідеальності класичного електронного газу буде така

$$k_BT >> e^2 \left(\frac{4\pi n}{3}\right)^{1/3}.$$

Квантовий електронний газ можна вважати ідеальним, тобто невзаємодіючим, якщо виконується нерівність

$$\frac{u_p(r)}{\varepsilon_F} << 1.$$

Квантовий електронний газ можна вважати сильно взаємодіючою рідиною, якщо

$$\frac{u_p(r)}{\varepsilon_F} >> 1.$$

Ввівши сюди густину для умови ідеальності виродженого електронного газу отримаємо

$$\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} >> e^2 \left(\frac{4\pi n}{3}\right)^{1/3}$$

або

$$n >> \frac{32}{27} \frac{1}{\pi^3} \frac{1}{a_B^3}.$$

Тут ми використали ту обставину, що

$$a_B = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

- радіус Бора (одиниця довижини в атомній системі одиниць або радіус класичної найменшої орбіти електрона в атомі вожню).

Таким чином, ми отримали три безрозмірні умови, що характеризують стан і характер системи в залежності від її густини і температури. Якщо роглянути граничні значення цих безрозмірних параметрів, рівні одиниці, то ми отримаємо наступну систему трьох рівнянь

$$n = \frac{32}{27} \frac{1}{\pi^3} \frac{1}{a_B^3},$$
$$T = \frac{e^2}{k_B} \left(\frac{4\pi n}{3}\right)^{1/3},$$
$$T = \frac{\hbar^2}{2mk_B} \left(3\pi^2 n\right)^{2/3}.$$

З першого рівняння ми відразу отримаємо граничне значення густини

$$n_c = 0.259 \times 10^{24} \ cm^{-3}$$
.

Зауважимо, що для рідкого *Na* при температурі плавлення електронна густина є на порядок меншою

$$n = 0.024 \times 10^{24} \, cm^{-3}$$
.

Підставивши це значення густини у друге або третє рівняння системи отримаємо

$T_c = 1.713 \times 10^5 K$

Цікаво, що всі три лінії, що відповідають виписаним рівнянням, перетинаються в одній точці і ця точка має координати (n_c, T_c) . Це означає, що система трьох рівнянь щодо температури і густини має розв'язок і притому один. Саме в околі цієї точки ми і провадитимо надалі дослідження термодинамічних і кінетичних властивостей деяких металічних систем. Фактично це означає, що всі види взаємодії в системі є суттєвими а температурні поправки значними. Графічно діаграма станів в координатах температура і густина має вигляд.



Мал. 29. Діаграма станів в координатах густина – темпераутра.

Ми тут не аналізували поведінку іонної підсистеми. Це через те, що в області зазначених характеристик системи вона є класичною і неідеальною.

§ 1. 5. Гамільтоніан електронної підсистеми в металі

Як ми вже зазначали вище, майже всю область термодинамічних параметрів, відповідних екстремальному стану речовини можна описати в рамках існуючих теоретичних моделей. В даній монографії ми розглянемо помірковано високі значення термодинамічних *п*араметрів. Базовим для нас буде наближення випадкових фаз для електронного газу, що якісно, а часто і кількісно, передає основні властивості електронного газу. Крім того, воно є фундаментом для більшості подальших удосконалень теорії, зокрема, наближення локального поля, якщо враховувати обмінну взаємодію і кореляції електронів.

Візьмемо Гамільтоніан електронної підсистеми, що розміщена у полі іонів, в досить загальному вигляді

$$H = H_0 + H_W + H_V.$$

Тут

$$H_{ heta} = \sum_{n=1}^{N_e} rac{\mathbf{p}_n^2}{2m}$$

- оператор кінетичної енергії електронів,

$$H_W = \sum_{n=1}^{N_e} \sum_{m=1}^{N_i} U(\mathbf{r}_n - \mathbf{R}_m)$$

– потенційна енергія їх взаємодії з іонами,

$$H_V = \frac{1}{2} \sum_{n,m=1 \ (n \neq m)}^{N_e} V(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)$$

– потенційна енергія взаємодії між електронами, \mathbf{p} – оператор імпульсу електрона, $U(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ – потенційна енергія електрон-іонної взаємодії, що звичайно описується псевдопотенціалом, а

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{r'}) = \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r'}|}$$

– Кулонівська енергія електрон-електронної взаємодії. Якщо електронна підсистема розміщена у зовнішньому магнітному полі з векторним потенціалом $\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$, то у вихідному Гамільтоніані вар-

то замінити імпульс **р** на $\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$. Натомість у Гамільтоніані електронної підсистеми перший доданок буде таким:

$$H_0 = rac{1}{2m} \sum_{n=1}^{N_e} \Bigl[\mathbf{p}_n \ -rac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_n,t) \Bigr]^2$$

Ми не розглядаємо тут зовнішнє електричне поле, оскільки воно для металів завжди слабке і вважається малим збуренням. Вплив його на систему враховується у рамках теорії лінійної реакції Кубо. У слабкому зовнішньому магнітному полі, а це добре наближення для невпорядкованих металів, можна обмежитися лише лінійними за векторним потенціалом членами. У цьому разі

$$\begin{split} H &= \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^{N_e} \mathbf{p}_n^2 + \sum_{n=1}^{N_e} \sum_{m=1}^{N_i} \mathbf{U}(\mathbf{r}_n - \mathbf{R}_m) + . \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{n,m=1 \ (n \neq m)}^{N_e} \mathbf{V}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m) + \frac{e}{mc} \sum_{n=1}^{N_e} \mathbf{p}_n \mathbf{A}(\mathbf{r}_n, t) \end{split}$$

Для постійного й однорідного магнітного поля з напруженістю **H** можна векторний потенціал виразити через напруженість простим векторним співвідношенням

$$\mathbf{A}(\mathbf{r},t) = \frac{1}{2} \big[\mathbf{H} \times \mathbf{r}(t) \big].$$

Його правильність перевіряється безпосередньою підстановкою у формулу, що визначає напруженість магнітного поля через векторний потенціал. При цьому скалярний потенціал не має явно залежати від часу. Оскільки, за означенням моменту імпульсу,

$$\mathbf{I} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}],$$

то частину Гамільтоніана, що описує взаємодію електронів з магнітним полем, можна записати так (при цьому зручно за напрям осі z обрати напрям напруженості магнітного поля):

$$\frac{e}{mc}\sum_{n=1}^{N_e}\mathbf{p}_n\mathbf{A}(\mathbf{r}_n,t) = \frac{e\mathbf{H}}{2mc}\sum_{n=1}^{N_e}\mathbf{l}_n(t) = \frac{eH}{2mc}\sum_{n=1}^{N_e}\mathbf{l}_{zn}(t).$$

При квантово-механічному описі електронної підсистеми кожній характеристиці електрона відповідає оператор, зокрема:

$$\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$$

- оператор імпульсу,

$$\mathbf{l} = -i\hbar [\mathbf{r} \times \boldsymbol{\nabla}]$$

- оператор моменту імпульсу,

$$\mathbf{l}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

-z - компонента оператора моменту імпульсу в сферичній системі координат (φ - азимутальний кут цієї системи координат, ∇ - оператор набла). У Декартових координатах

$$\boldsymbol{\nabla} = \mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z}.$$

У зображенні вторинного квантування оператор густини енергії електронної підсистеми запишемо так [1]:

$$\begin{split} \mathbf{h}(\mathbf{r},t) &= -\frac{\hbar^2}{m} \boldsymbol{\nabla} \psi^+(\mathbf{r},t) \boldsymbol{\nabla} \psi(\mathbf{r},t) + \sum_{n=1}^{N_i} \psi^+(\mathbf{r},t) U \ \mathbf{r} - \mathbf{R}_n \ \psi(\mathbf{r},t) + \\ &+ \frac{1}{2} \int_V d\mathbf{r} \cdot \psi^+(\mathbf{r},t) \psi^+(\mathbf{r}\,\cdot,t) V \ \mathbf{r} - \mathbf{r}\,\cdot\,\, \psi(\mathbf{r}\,\cdot,t) \psi(\mathbf{r},t) + \\ &+ i \mu_B H \psi^+(\mathbf{r},t) \frac{\partial}{\partial \varphi} \,\psi(\mathbf{r},t) \,. \end{split}$$

Тут

$$\mu_B = \frac{\mid e \mid \hbar}{2mc}$$

– магнетон Бора, $\psi^+(\mathbf{r},t)$, $\psi(\mathbf{r},t)$ – польові оператори електронів провідності. Вони мають сенс операторів народження і знищення електронів у точці простору з радіус-вектором **r** у момент часу t і для Фермі-частинок, якими є електрони, задовольняють співвідношення антикомутації:

$$\psi^{+}(\mathbf{r},t)\psi(\mathbf{r}',t) + \psi(\mathbf{r}',t)\psi^{+}(\mathbf{r},t) = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'),$$

$$\psi(\mathbf{r},t)\psi(\mathbf{r}',t) + \psi(\mathbf{r}',t)\psi(\mathbf{r},t) = 0,$$

$$\psi^{+}(\mathbf{r},t)\psi^{+}(\mathbf{r}',t) + \psi^{+}(\mathbf{r}',t)\psi^{+}(\mathbf{r},t) = 0.$$

Польові оператори для Бозе-частинок задовольняють співвідношення комутації. Якщо зовнішнє поле не залежить від часу, то польові функції задовольняють такі рівняння руху:

$$\frac{d}{dt}\psi(\mathbf{r},t) = \frac{i}{\hbar} H(t), \psi(\mathbf{r},t) ,$$
$$\frac{d}{dt}\psi^{+}(\mathbf{r},t) = \frac{i}{\hbar} H(t), \psi^{+}(\mathbf{r},t)$$

Від зображення операторів густин потоків через польові оператори зручно перейти до зображення вторинного квантування за плоскими хвилями за допомогою таких розвинень, що формально нагадують розвинення функцій в експоненційні ряди Фур'є:

$$\begin{split} \psi(\mathbf{r},t) &= \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}(t) \left| \begin{array}{c} \mathbf{k} >, \\ \\ \psi^{+}(\mathbf{r},t) &= \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{+}(t) < \begin{array}{c} \mathbf{k} \end{array} \right|. \end{split}$$

Тут $a_{\mathbf{k}}^+$, $a_{\mathbf{k}}^-$ оператори народження і знищення електронів у стані з хвильовим вектором \mathbf{k} , для нормованих плоских хвиль обрані позначення

$$\left| \mathbf{k} > = V^{-1/2} \exp(\imath \mathbf{k} \mathbf{r}),
ight.$$

 $\left. < \mathbf{k} \right| = V^{-1/2} \exp(-\imath \mathbf{k} \mathbf{r})$

– хвильові функції вільних електронів. Умова нормування цих хвильових функцій має вигляд

$$< \mathbf{k} \mid \mathbf{k'}> = rac{1}{V} \int\limits_V \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k'})\mathbf{r}] d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{kk'}},$$

де у правій частині є символ Кронеккера. З антикомутаційних співвідношень для польових операторів випливають антикомутаційні співвідношення для операторів $a_{\mathbf{k}}^+$, $a_{\mathbf{k}}$:

$$\begin{split} a_{\mathbf{k}}^{+}a_{\mathbf{k}'} &+ a_{\mathbf{k}'}a_{\mathbf{k}}^{+} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \\ a_{\mathbf{k}}a_{\mathbf{k}'} &+ a_{\mathbf{k}'}a_{\mathbf{k}} = 0, \\ a_{\mathbf{k}}^{+}a_{\mathbf{k}'}^{+} &+ a_{\mathbf{k}'}^{+}a_{\mathbf{k}}^{+} = 0. \end{split}$$

Підставивши наведені розвинення у Гамільтоніан системи, одержимо вираз

$$H(t) = \int h(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$$

або

$$H(t) = H_0(t) + H_W(t) + H_V(t) + H_H(t).$$

Тут

$$H_0(t) = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t)$$

- Гамільтоніан невзаємодіючого електронного газу або Гамільтоніан кінетичної енергії,

$$H_W(t) = V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} w(q) \rho^i(\mathbf{q}, t) \rho^e(-\mathbf{q}, t)$$

- Гамільтоніан електрон-іонної взаємодії,

$$H_V(t) = (2V)^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} 'v(q) a^+_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) a^+_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}(t) a_{\mathbf{k}'}(t) a_{\mathbf{k}}(t)$$

- Гамільтоніан електрон-електронної взаємодії

$$H_H(t) = i\mu_B H \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) \frac{\partial a_{\mathbf{k}}(t)}{\partial \varphi}$$

- Гамільтоніан взаємодії електронів із зовнішнім магнітним полем,

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

– енергія вільних електронів, w(q) – формфактор псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії,

$$v(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2}$$

– Фур'є-образ Кулонівської енергії електрон-електронної взаємодії,

$$\rho^{e}(\mathbf{q},t) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{+}(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)$$

- Фур'є-образ оператора густини електронного газу,

$$\rho^{i}(\mathbf{q},t) = \sum_{n} \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{n}(t)]$$

– Фур'є-образ оператора густини іонної підсистеми.

Введені оператори густин електронів та іонів є екстенсивними величинами, пропорційними об'єму системи. Зручно об'єм системи ввести у Гамільтоніан явно, ввівши відповідний множник при потенціалах. Це виявляється доцільнішим, ніж ускладнення виразів для операторів густин чи відповідних формфакторів потенціалів. Формула для Фур'є-образу оператора електронної густини є наслід-

ком того, що у зображенні вторинного квантування оператор густини електронів провідності має вигляд

$$\mathbf{n}^{e}(\mathbf{r},t) = \psi^{+}(\mathbf{r},t)\psi(\mathbf{r},t)$$

і отримується як Фур'є-образ цього оператора разом з переходом від польових операторів до зображення вторинного квантування за плоскими хвилями. Формула для Фур'є-образу іонної густини є наслідком очевидного факту, що оператор густини іонів, якщо їх вважати точковими об'єктами, є сумою дельта-функцій

$$n^{i}(\mathbf{r},t) = \sum_{n} \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n}(t)].$$

Очевидно, що інтеграл по всьому простору від окремої дельта-функції дасть нам одиницю, а сума – повну кількість іонів у системі. Фур'є-образ останнього оператора і збігається з наведеним вище виразом. Електронейтральність системи призводить до того, що в усіх сумах Гамільтоніана відсутні Кулонівські Фур'є-компоненти доданків з $\mathbf{q} = 0$. Про це свідчить штрих перед знаком сум. У сумі, що відповідає електрон-іонній взаємодії, немає нульової Кулонівської компоненти Фур'є формфактора псевдопотенціалу. Некулонівська частина формфактора залежить від вибору модельного псевдопотенціалу, є сталою величиною і може бути об'єднана з енергією вільного електрона. При цьому якщо відповідна функція Гріна містить добуток операторів народження і знищення електронів, то ця стала величина випадає з результату комутації цих операторів з Гамільтоніаном електронної підсистеми і, відповідно, з рівнянь руху. Для всіх операторів застосоване представлення Гайзенберга

$$a_{\mathbf{k}}(t) = \exp \frac{i}{\hbar}Ht \ a_{\mathbf{k}}\exp -\frac{i}{\hbar}Ht$$
,
 $a_{\mathbf{k}}^{+}(t) = \exp -\frac{i}{\hbar}Ht \ a_{\mathbf{k}}^{+}\exp \frac{i}{\hbar}Ht$,

де *H* – Гамільтоніан електронного газу. Гамільтоніан взаємодії електронного газу запишемо і в іншому вигляді, а саме,

$$H_V(t) = (2V)^{-1} \sum_{\mathbf{q}} v(q) [\rho^e(\mathbf{q}, t) \rho^e(-\mathbf{q}, t) - N_e(t)],$$

де

$$N_e(t) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t)$$

– оператор кількості електронів.

Гамільтоніан електронної підсистеми у зображенні вторинного квантування за плоскими хвилями вміщує додаткове припущення щодо характеру електрон-іонної взаємодії. Насправді електрон-іонна взаємодія не є слабкою. Малим параметром системи є її матричний елемент за повністю ортогоналізованими плоскими хвилями. Тобто плоскими хвилями, ортогоналізованими до хвильових функцій внутрішніх оболонок іонів і, безумовно, ортогональних між собою. Саме за таким базисом ми маємо переходити до зображення вторинного квантування. Матричний елемент електрон-іонної взаємодії у цьому разі називають матричним елементом псевдопотенціалу. Він є нелокальною функцією, тобто залежить від кожного з хвильових векторів кожної з двох ортогоналізованих плоских хвиль, а не лише від їх різниці, як у разі звичайних плоских хвиль. Крім того, він залежить і від енергії електронної підсистеми, тобто є нелінійним (детальніше в [2], [3]). Якщо дотримуватися цього методу, то подальшим етапом мають бути розрахунки з перших принципів зазначеного матричного елемента. Розвитку цього напряму присвячено низку праць [4]–[8]. Оскільки знаходження псевдопотенціалу з перших принципів є надзвичайно складним завданням навіть для кристалічних металів, то почав інтенсивно розвиватися й інший метод. Замість точного формфактора електрон-іонної взаємодії в теорію вводиться модельний локальний псевдопотенціал з декількома підгінними параметрами. Вони визначаються узгодженням теоретичних формул і відповідних до них експериментальних даних [2]–[10]. Надалі ми матимемо на увазі саме другий шлях. У цьому разі використання базису плоских хвиль замість базису ортогоналізованих плоских хвиль стає цілком прийнятним наближенням. Причому такий підхід є основним не лише в теорії електронних явищ перенесення [11], але і в теорії рівноважних властивостей металів [12].

§ 1. 6. Діелектрична проникність електронного газу

Діелектрична проникність визначає відгук електронного газу на поздовжнє збурення. Таким збуренням є зовнішнє електричне поле. За наявності магнітного поля, зумовленого або зовнішнім збуренням, або дією змінного у часі електричного поля, в останньому разі йдеться про релятивістські ефекти, крім поздовжньої діелектричної проникності варто розглядати і поперечну. У цьому разі діелектрична проникність вже буде тензором другого рангу. Необхідність її розгляду виникає й для неізотропного електронного газу. Ця ситуація реалізується у кристалічних металах. Отже, наступний вираз правильний у такому наближенні: зовнішнього магнітного поля немає, релятивістські поправки не беруться до уваги, ми обмежуємося випадком невпорядкованих металів.

Діелектричну проникність обчислимо спочатку лише для електронної підсистеми, що не взаємодіє з іонною підсистемою й описується таким Гамільтоніаном:

$$H(t) = H_0(t) + H_V(t).$$

Тут усі позначення збігаються з позначеннями попереднього параграфа. Для відшукання поздовжньої діелектричної проникності електронної підсистеми використаємо співвідношення

$$\varepsilon^{-1}(q,\omega) = 1 + V^{-1}v(q) \langle \langle \rho^e(\mathbf{q},t), \rho^e(-\mathbf{q},t') \rangle \rangle_{\omega},$$

де $\rho^e(\mathbf{q},t) - \Phi$ ур'є-образ оператора густини електронів. Відповідний індекс ми опускаємо, оскільки інших густин у цьому параграфі траплятися не буде. Тут і надалі частотний аргумент функції завжди міститиме нескінченно малу уявну домішку. Замість загаяної функції Гріна, що визначає діелектричну проникність, розглянемо пов'язану з нею іншу функцію Гріна $\langle \langle a_{\mathbf{k}}^+(t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t), \rho(-\mathbf{q},t') \rangle \rangle$, рівняння руху для якої має простішу структуру і може досить легко бути отриманим у замкненому вигляді. Рівняння руху для неї після застосування інтегрального перетворення Фур'є за часом має вигляд

$$\begin{aligned} &\left(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega\right) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t), \rho(-\mathbf{q},t')\right\rangle \right\rangle_{\omega} \\ &= \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(0)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(0), \rho(-\mathbf{q},0)\right\rangle + \end{aligned}$$

$$\begin{split} + V^{-1}v(q) & \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)\rho(\mathbf{q},t)a_{\mathbf{k}}(t),\rho(-\mathbf{q},t\,')\right\rangle \right\rangle_{\omega} - \\ & - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{+}(t)\rho(\mathbf{q},t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t),\rho(-\mathbf{q},t\,')\right\rangle \right\rangle_{\omega} + \\ & + V^{-1}\sum_{\mathbf{q}'} \left\langle v(q\,') \right\rangle \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)\rho(-\mathbf{q}\,',t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'}(t),\rho(-\mathbf{q},t\,')\right\rangle \right\rangle_{\omega} - \\ & - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'}^{+}(t)\rho(-\mathbf{q}\,',t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t),\rho(-\mathbf{q},t\,')\right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\rangle_{\omega} \end{split}$$

Штрихи у знаків сум означають відсутність у них доданків з $\mathbf{q} = \mathbf{q}'$. Ці доданки виділені окремо, оскільки мають той самий порядок величини, що і вся нескінченна сума. Ще однією важливою рисою цих доданків є те, що вони містять слабкозв'язані середні. У разі розчеплення таких функцій Гріна на добуток простіших функцій Гріна їх симетрія не змінюється. Виділений доданок, пропорційний до електрон-електронної взаємодії, відповідає за кулонівську взаємодію електронів у наближенні Хартрі [13], [14]. Сума, що вміщує електрон-електронну взаємодію, описує обмінну взаємодію та кореляції електронного газу, тобто всі внески, пов'язані з вищими порядками теорії збурень за електрон-електронною взаємодією. Зокрема, якщо виконати розчеплення не лише функцій Гріна, що містять слабкозв'язані середні, але і функцій Гріна, що є твірними для членів вищого порядку теорії збурень, тобто функцій Гріна під знаком суми, то ми врахуємо додатково лише обмінну взаємодію електронного газу в наближенні Фока [14]. При цьому буде знехтувано так званою кореляційною енергією електронного газу, яка за означенням і є різницею між точною енергією взаємодії електронного газу в правій частині рівняння достатньо залишити лише вільний член. Оскільки

$$\left\langle \begin{array}{l} a_{{f k}}^+(0)a_{{f k}+{f q}}(0),
ho(-{f q},0) \end{array}
ight
angle = n_0({f k}) - n_0({f k}+{f q}),$$

де

$$n_0(k) = \langle a_{\bf k}^{\ +} a_{\bf k}^{\ } \rangle$$

– функція Фермі-Дірака, то рівняння для функції Гріна запишемо так:

$$\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t),\rho(-\mathbf{q},t')\right\rangle \right\rangle _{\omega} = \frac{n_{0}(\mathbf{k})-n_{0}(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}+\hbar\omega}$$

Підсумувавши обидві частини цього рівняння за хвильовим вектором **k**, ми отримаємо такий вираз для вихідної функції Гріна:

$$\left\langle \left\langle \rho(\mathbf{q},t),\rho(-\mathbf{q},t')\right\rangle \right\rangle_{\omega} = -V\pi_{0}(q,\omega)$$

Тут ми ввели позначення

$$\pi_0(q,\omega) = -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_0(\mathbf{k}) - n_0(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega}.$$

– так звана поляризаційна функція або поляризаційна функція ідеального електронного газу. Перехід від підсумовування до інтегрування тут відбувається звичайно з урахуванням подвійного виродження електронних станів, що займають електрони з фіксованою проекцією спіну на виділений напрям. Діелектрична проникність ідеального електронного газу набуде вигляду

$$rac{1}{arepsilon(q,\omega)} = 1 - v(q) \pi_0(q,\omega)$$
 .

Цей вираз малопридатний для металів, але цілком прийнятний для розрідженої плазми. Його можна отримати, наприклад, у разі використання кінетичного рівняння Власова для ідеальної плазми.

У наближенні випадкових фаз ми нехтуємо обмінною взаємодією і кореляціями електронного газу. Цьому наближенню відповідає таке розчеплення функцій Гріна, що містять слабко зв'язані середні:

$$\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)\rho^{e}(\mathbf{q},t)a_{\mathbf{k}}(t),\rho(-\mathbf{q},t\,')\right\rangle \right\rangle_{\omega} =$$

$$= n_{0}(\mathbf{k})\left\langle \left\langle \rho^{e}(\mathbf{q},t),\rho(-\mathbf{q},t\,')\right\rangle \right\rangle_{\omega}$$

$$\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{+}(t)\rho^{e}(\mathbf{q},t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t),\rho(-\mathbf{q},t\,')\right\rangle \right\rangle_{\omega} =$$

$$= n_{0}(\mathbf{k}+\mathbf{q})\left\langle \left\langle \rho(\mathbf{q},t),\rho(-\mathbf{q},t\,')\right\rangle \right\rangle_{\omega}.$$

Зазначимо, що ці розчеплення відповідають, якщо проводити аналогію з рядом теорії збурень за електрон-електронною взаємодією, частинному підсумуванню нескінченної послідовності членів ряду. Тепер вихідне рівняння матиме вигляд

$$\begin{split} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t),\rho(-\mathbf{q},t\,')\right\rangle \right\rangle_{\omega} &= \frac{n_{0}(\mathbf{k})-n_{0}(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}+\hbar\omega} + \\ + V^{-1}v(q)\frac{n_{0}(\mathbf{k})-n_{0}(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}+\hbar\omega} \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{q},t),\rho(-\mathbf{q},t\,')\right\rangle \right\rangle_{\omega}. \end{split}$$

Необхідність підсумовування нескінченної підпослідовності ряду теорії збурень є характерною рисою теорії електронного газу, оскільки електрон-електронна взаємодія порівняно з енергією Фермі не є слабкою. Метод загаяних функцій Гріна має ту суттєву перевагу, що замість кропіткої роботи для підсумовування ряду досить виконати фізично прозоре розчеплення у першому ж рівнянні для шуканої функції Гріна. Після підсумовування за хвильовим вектором ми отримаємо для вихідної функції Гріна

$$\langle \langle \rho(\mathbf{q},t), \rho(-\mathbf{q},t') \rangle \rangle_{\omega} = -V \frac{\pi_0(q,\omega)}{1+v(q)\pi_0(q,\omega)}.$$

Підставимо його у співвідношення для діелектричної проникності, тоді

$$\frac{1}{\varepsilon_0(q,\omega)} = 1 - v(q) \frac{\pi_0(q,\omega)}{1 + v(q)\pi_0(q,\omega)}.$$

Звідси отримуємо вираз для діелектричної проникності електронного газу в наближенні випадкових фаз

$$\varepsilon_0(q,\omega) = 1 + v(q)\pi_0(q,\omega).$$

Врахуємо натомість обмінну взаємодію й кореляції електронів. Найпростіше це зробити в наближенні локального поля, додавши до кулонівського потенціалу у знаменнику в передостанньому виразі локальний потенціал обмінної взаємодії та кореляцій. Тоді вираз для діелектричної проникності набуде вигляду

$$\varepsilon(q,\omega) = 1 + v(q)\pi(q,\omega),$$

де

$$\pi(q,\omega) = rac{\pi_0(q,\omega)}{1+ ilde v(q)\pi_0(q,\omega)}$$

 поляризаційна функція взаємодіючого електронного газу, якщо врахувати обмінну взаємодію і кореляції електронів у наближенні локального поля. Локальний потенціал беруть звичайно у вигляді

$$ilde{v}(q) = -rac{2\pi e^2}{q^2+\lambda k_F^2}\,,$$

де підгінний параметр λ вибирають з якоїсь додаткової умови. Знак «–» враховує той факт, що обмінна взаємодія й кореляції електронів у короткохвильовій межі компенсують половину прямої взаємодії між електронами. Фактично наближення локального поля є стрижнем теорії діелектричної проникності, починаючи від першої праці, присвяченої врахуванню обмінної взаємодії й кореляцій [15]. Подальше її вдосконалення відбувалося за допомогою підбору різних додаткових умов для знаходження модельного потенціалу обмінної взаємодії й кореляцій і врахування його температурної та частотної залежностей [16 – 26]. Для малих значень хвильового вектора поляризаційна функція і діелектрична проникність досить сильно залежать від параметра λ.

Наближенню локального поля відповідає таке розчеплення функцій Гріна у доданках рівняння, що містять суму

$$\begin{split} &\sum_{\mathbf{q}'} v(q\,') \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)\rho(-\mathbf{q}\,',t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'}(t),\rho(-\mathbf{q},t\,')\right\rangle \right\rangle_{\omega} - \\ &-\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'}^{+}(t)\rho(-\mathbf{q}\,',t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t),\rho(-\mathbf{q},t\,')\right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\ &= \sum_{\mathbf{k}',\mathbf{q}'} v(q\,') \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)a_{\mathbf{k}'}^{+}(t)a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}'}(t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'}(t),\rho(-\mathbf{q},t\,')\right\rangle \right\rangle_{\omega} - \\ &-\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'}^{+}(t)a_{\mathbf{k}'}^{+}(t)a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}'}(t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t),\rho(-\mathbf{q},t\,')\right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\ &= -\sum_{\mathbf{k}'} v(\mathbf{k}\,'-\mathbf{k}) \quad n(\mathbf{k}) - n(\mathbf{k}+\mathbf{q}) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}'}^{+}(t)a(t)a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}(t),\rho(-\mathbf{q},t\,')\right\rangle \right\rangle_{\omega} + \\ &+ \left[n(\mathbf{k}\,'+\mathbf{q}) - n(\mathbf{k}\,') \right] \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t),\rho(-\mathbf{q},t\,')\right\rangle \right\rangle_{\omega} \right]. \end{split}$$

Оскільки останні функції Гріна не містили слабко зв'язані середні, то нам довелося подати їх у вигляді суми всіх можливих розбиттів на добутки простіших множників. Деякі з цих доданків дають нульовий внесок у суму, тому такі доданки ми не виписували. Знак «мінус» перед сумою з'явився тому, що група операторів, яка виділяється під час розчеплення, була розміщена поряд після непарної кількості перестановок операторів народження і знищення. Якщо далі виконати заміну

$$-v(k'-k) = \tilde{v}(q),$$

то другий доданок останньої суми дорівнюватиме нулю, а перший, після поділу на енергетичний знаменник і підсумовування за хвильовим вектором, дасть добуток поляризаційного оператора ідеального електронного газу і шуканої функції Гріна. Як наслідок, отримаємо вже наведений вираз для діелектричної проникності.

§ 1. 7. Відгук густини електронів на зовнішнє збурення

Обчислимо відгук електронної густини на зовнішнє електричне поле

 $\rho^e(q,t) = Sp \ \rho(t)\rho^e(q)$.

Тут $\rho(t)$ – статистичний оператор електронної підсистеми, $\rho^e(q)$ – Фур'є-образ оператора електронної густини. Гамільтоніан електронної підсистеми подамо у вигляді

$$H(t) = H_e(t) + H_t(t).$$

Тут $\,{\rm H}_e\,$ – оператор Гамільтона взаємодіючого електронного газу, розглянутий вище,

$$H_t(t) = V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} w(\mathbf{q}) \rho^i(\mathbf{q}, t) \rho^e(-\mathbf{q}, t).$$

Вважаючи збурення малим, можна подати статистичний оператор електронної підсистеми у вигляді ряду за степенями цього збурення

$$\rho(t) = \rho_0 + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_{-\infty}^t dt_1 \cdots$$
$$\cdots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n \exp \left[-iHt/\hbar\right] H_t(t_1), \cdots H_t(t_n), \rho_0 \cdots \exp \left[iHt/\hbar\right].$$

Підставивши останній вираз у вираз для середнього значення, отримаємо таке розвинення для Фур'є-образу густини:

$$ho^e(q,\omega) = \sum_{n=0}^\infty
ho^e_n(q,\omega),$$

де

$$\begin{split} \rho_0^e(q,\omega) &= 2\pi N_e \Delta(\mathbf{q}) \delta(\omega), \\ \rho_1^e(q,\omega) &= w(q) \rho^i(q,\omega) \Gamma^{(2)}(\mathbf{q},-\mathbf{q},\omega), \\ \rho_n^e(q,\omega) &= \sum_{\mathbf{q}_1,\dots,\mathbf{q}_n} w(q_1) \cdots w(q_n) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_n \rho^i(-\mathbf{q}_1,-\omega_1).. \\ \dots \rho^i(-\mathbf{q}_n,-\omega_n) \Gamma^{(n+1)}(\mathbf{q},\omega,\mathbf{q}_1,\omega_1,\dots,\mathbf{q}_n,\omega_n). \end{split}$$

З цього виразу видно, що адіабатичне ввімкнення збурення зумовило появу під знаком інтеграла у функції відгуку (другий множник) уявної нескінченно малої добавки в усіх аргументах, за якими виконується згортка. Сама функція відгуку має вигляд

$$\begin{split} \Gamma^{(n)}(q_1, t_1, \dots, q_n, t_n) &= \frac{1}{V^{n-1}} \frac{\Theta(t_1 - t_2) \cdots \Theta(t_{n-1} - t_n)}{(i\hbar)^{n-1}} \times \\ &\times \exp[-\delta(t_1 - t_2)] \cdots \\ &\dots \exp[-\delta(t_{n-1} - t_n)] \Big\langle \Big[\rho^e(q_1, t_1), \dots \Big[\rho^e(q_{n-1}, t_{n-1}), \rho^e(q_n, t_n) \Big] \dots \Big] \Big\rangle^e \end{split}$$

Тут верхній індекс «е» означає, що усереднення під час обчислення відповідного виразу виконується лише за електронними степенями вільності. Очевидно, що ця функція має характер загаяної функції Гріна, побудованої на операторах електронної густини.

Під час розгляду поляризаційних властивостей електронного газу доцільно розглянути відгук густини електронного газу на внутрішнє поле, що є сумою зовнішнього поля і поля, створеного зміною електронної густини, індукованої зовнішнім полем. Це можна записати так:

$$U(q,\omega) = w(q)\rho^i(q,\omega) + U_{ind}(q)$$

Найпростішим припущенням щодо потенціалу, індукованого зміною електронної густини, що добре узгоджується зі схожим припущенням відносно псевдопотенціалу, є припущення про його локальність. Тоді він має факторизуватися, тобто

$$U_{ind}(q,\omega) = v(q)\rho^e(q,\omega)$$

Відгук електронної густини на внутрішнє поле можна подати у такому самому вигляді, як і на зовнішнє поле. При цьому

$$\begin{split} \rho^{e}(q,\omega) &= \sum_{n=0}^{\infty} \tilde{\rho}_{n}^{e}(q,\omega), \\ \rho_{0}^{e}(q,\omega) &= \tilde{\rho}_{0}^{e}(q,\omega), \\ \tilde{\rho}_{n}^{e}(q,\omega) &= \sum_{\mathbf{q}_{1},\dots,\mathbf{q}_{n}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_{1} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_{n} U(-q_{1},-\omega_{1}) \cdots U(-q_{n},-\omega_{n}) \times \\ \Lambda^{(n+1)}(\mathbf{q},\omega,\mathbf{q}_{1},\omega_{1},\dots,\mathbf{q}_{n},\omega_{n}). \end{split}$$

Функція відгуку $\Lambda^{(n+1)}(\mathbf{q}, \omega, \mathbf{q}_1, \omega_1, ..., \mathbf{q}_n, \omega_n)$ відрізняється від функції відгуку $\Gamma^{(n+1)}(\mathbf{q}, \omega, \mathbf{q}_1, \omega_1, ..., \mathbf{q}_n, \omega_n)$ лише способом усереднення. У першому випадку статистичний оператор містить Гамільтоніан електронної підсистеми, в якому враховано лише ту частину електрон-електронної взаємодії, яка відповідає наближенню самоузгодженого поля.

Згідно з виразом для лінійного відгуку на зовнішнє і внутрішнє поля, електронна густина має вигляд

$$ho_{
m I}^e(q,\omega)=w(q)
ho^i(q,\omega)\Gamma^{(2)}({f q},-{f q},\omega),$$

$$\tilde{\rho}_1^e(q,\omega) = [w(q)\rho^i(q,\omega) + v(q)\rho^e(q,\omega)]\Lambda^{(2)}(\mathbf{q},-\mathbf{q},\omega).$$

Функції відгуку в останніх двох виразах мають таку структуру:

$$\begin{split} \Gamma^{(2)}(q_1, t_1, q_2, t_2) &= \frac{\Theta(t_1 - t_2)}{i\hbar V} \exp[-\delta(t_1 - t_2)] \Big\langle \Big[\rho^e(q_1, t_1), \rho^e(q_2, t_2) \Big] \Big\rangle, \\ \Lambda^{(2)}(q_1, t_1, q_2, t_2) &= \frac{\Theta(t_1 - t_2)}{i\hbar V} \exp[-\delta(t_1 - t_2)] \Big\langle \Big[\rho^e(q_1, t_1), \rho^e(q_2, t_2) \Big] \Big\rangle. \end{split}$$

Сенс усереднення в останніх двох виразах, як вже було зазначено вище, різний. Встановимо зв'язок між цими функціями для лінійного відгуку.

$$\tilde{\rho}^e_{\mathbf{l}}(q,\omega) = \rho^e_{\mathbf{l}}(q,\omega),$$

де

$$\tilde{\rho}_1^e(q,\omega) = [\mathcal{W}(q)\rho^i(q,\omega) + \mathcal{V}(q)\rho_1^e(q,\omega)]\Lambda^{(2)}(\mathbf{q},-\mathbf{q},\omega).$$

Звідси ми отримаємо таке співвідношення між різними функціями лінійного відгуку:

$$egin{aligned} &\Lambda^{(2)}(\mathbf{q},-\mathbf{q},\omega) = rac{\Gamma^{(2)}(\mathbf{q},-\mathbf{q},\omega)}{1+v(q)\Gamma^{(2)}(\mathbf{q},-\mathbf{q},\omega)}, \ &\Gamma^{(2)}(\mathbf{q},-\mathbf{q},\omega) = rac{\Lambda^{(2)}(\mathbf{q},-\mathbf{q},\omega)}{1-v(q)\Lambda^{(2)}(\mathbf{q},-\mathbf{q},\omega)}. \end{aligned}$$

Враховуючи, що у лінійному наближенні потенціал внутрішнього поля отримується діленням потенціалу зовнішнього поля на діелектричну проникність електронного газу, для останньої отримаємо

$$arepsilon(q,\omega)=1-v(q)\Lambda^{(2)}(\mathbf{q},-\mathbf{q},\omega)$$
 ,

або

$$arepsilon^{-1}(q,\omega)=1+v(q)\Gamma^{(2)}(\mathbf{q},-\mathbf{q},\omega)$$
 .

Останнє співвідношення можна записати й у більш традиційному вигляді

$$\varepsilon(q,\omega) = 1 + v(q)\pi(\mathbf{q},\omega),$$

де

$$\pi(\mathbf{q},\omega) = -\Lambda^{(2)}(\mathbf{q},-\mathbf{q},\omega)$$

 поляризаційна функція електронного газу. Якщо зміна густини електронного газу, індукована зовнішнім полем, обчислюється у першому порядку за зовнішнім полем, то зв'язок між зовнішнім і внутрішнім полями буде таким:

$$U(q,\omega)=rac{w(q)
ho^i(q,\omega)}{arepsilon(q,\omega)}.$$

Розглянемо натомість квадратичний відгук електронної густини на зовнішнє і внутрішнє поля. Тоді

$$\begin{split} \rho_2^e(q,\omega) &= \sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2} w(q_1) w(q_2) \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho^i (-\mathbf{q}_1, -\omega_1) \rho^i (-\mathbf{q}_2, -\omega_2) \Gamma^{(3)}(\mathbf{q}, \omega, \mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2) d\omega_1 d\omega_2 \\ \tilde{\rho}_2^e(q,\omega) &= \sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2} w(q_1) w(q_2) \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho^i (-\mathbf{q}_1, -\omega_1) \rho^i (-\mathbf{q}_2, -\omega_2)}{\varepsilon(q_1, \omega_1) \varepsilon(q_2, \omega_2)} \Lambda^{(3)}(\mathbf{q}, \omega, \mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2) d\omega_1 d\omega_2 \end{split}$$

Співвідношення між різними функціями квадратичного відгуку можна отримати, прирівнявши члени другого порядку за зовнішнім полем у розкладеннях електронної густини

$$\rho_2^e(q,\omega) = \tilde{\rho}_1^e(q,\omega) + \tilde{\rho}_2^e(q,\omega).$$

Кожний доданок у правій частині потрібно обчислити у другому порядку за зовнішнім полем. При цьому другий доданок визначається попереднім виразом, а для першого маємо

$$\tilde{\rho}^e_{\mathbf{l}}(q,\omega) = -v(q)\pi(\mathbf{q},\omega)\tilde{\rho}^e_2(q,\omega).$$

Тому в результаті обговорюваного вище порівняння співвідношення між різними функціями відгуку третього порядку будуть такими:

$$\Gamma^{(3)}(\mathbf{q}_1,\omega_1,\mathbf{q}_2,\omega_2,\mathbf{q}_3,\omega_3) = \frac{\Lambda^{(3)}(\mathbf{q}_1,\omega_1,\mathbf{q}_2,\omega_2,\mathbf{q}_3,\omega_3)}{\varepsilon(q_1,\omega_1)\varepsilon(q_2,\omega_2)\varepsilon(q_3,\omega_3)}.$$

Співвідношення між різними функціями відгуку вищого порядку можуть бути знайдені аналогічно. При цьому функції відгуку $\Gamma^{(n)}(\mathbf{q}_1, \omega_1, ..., \mathbf{q}_n, \omega_n)$ визначатимуть через всі функції відгуку $\Lambda^{(n)}(\mathbf{q}_1, \omega_1, ..., \mathbf{q}_n, \omega_n)$ рівного чи нижчих порядків. Тепер у першому порядку за збуренням зовнішнім і внутрішнім:

$$ho_1^e(q,\omega) = -rac{\pi(q,\omega)}{arepsilon(q,\omega)} w(q)
ho^i(q,\omega),$$

$$\tilde{\rho}_1^e(q,\omega) = -U(q,\omega)\pi(q,\omega)$$

Важливим, зокрема при отриманні Гамільтоніана електронної підсистеми у наближенні самоузгодженого поля, є таке співвідношення для самоузгодженого поля електронної підсистеми:

$$w(q)
ho^i(q,\omega)+v(q)
ho_1^e(q,\omega)=rac{w(q)}{arepsilon(q,\omega)}
ho^i(q,\omega)$$
 .

У разі, коли іонна підсистема є статичною,

$$\rho^{i}(q,\omega) = 2\pi\rho^{i}(q)\delta(\omega),$$

для самоузгодженого поля отримаємо вираз

$$\mathcal{W}(q)
ho^i(q) + v(q)
ho^e_{
m l}(q) = rac{w(q)}{arepsilon(q)}
ho^i(q) \, .$$

Саме останній варіант самоузгодженого поля є добрим наближенням для електронної підсистеми рідких металів.

§ 1. 8. Термодинамічний потенціал електронів у металі

Статистичну суму металу визначаємо так:

 $Z = \operatorname{Spur} \rho$,

де ρ – матриця густини, яка для великого канонічного ансамблю є такою:

$$\rho = \exp\left(-\frac{H - \mu_i N_i - \mu_e N_e - \Omega}{k_B T}\right)$$

Тут H – оператор Гамільтона системи, μ_e і μ_i – хімічні потенціали електронної та іонної підсистем, N_e і N_i – оператори числа частинок. Оскільки електронна та іонна підсистеми взаємодіють між собою, то незалежними є лише один хімічний потенціал, наприклад, μ_e , тоді μ_i визначається з умови електронейтральності системи

$$N_{\rm i}(\mu_i, \ \mu_e) = N_e(\mu_i, \ \mu_e).$$

Теорія псевдопотенціалів дає підстави розглядати прості рідкі метали як суміш електронного та іонного газів, що взаємодіють через псевдопотенціал. Вважаючи правильною адіабатичну гіпотезу, тобто

$$[H_i, H_e] = 0,$$

де H_i і H_e – Гамільтоніани іонної та електронної підсистем, що взаємодіє з іонною, усереднення за станами системи можна розглянути як послідовне усереднення спочатку за електронними ступенями вільності, а потім за іонними, тобто

$$Z = \mathrm{Sp}^{i} \exp\left(-\frac{H_{i} - \mu_{i}N_{i}}{k_{B}T}\right) \left[\mathrm{Sp}^{e} \exp\left(-\frac{H_{e} - \mu_{e}N_{e}}{k_{B}T}\right)\right]$$

або

$$Z = \mathrm{Sp}^i \;\; \exp \! \left(- rac{H_i - \mu_i N_i - \Omega_e}{k_B T}
ight) \;.$$

Тут $\,\Omega_e^{}$ – термодинамічний потенціал електронної підсистеми

$$\Omega_e = -k_B T \ln \mathrm{Sp}^e \quad \exp\left(\frac{\mu_e N_e - H_e}{k_B T}\right) \;.$$

Отже, обчислення статистичної суми для простих рідких металів приводиться до обчислення статистичної суми певної однокомпонентної системи з ефективним Гамільтоніаном.

$$H_i^{ef} = H_i + \Omega_e.$$

Обчислимо $\,\Omega_{e}^{}.$ Очевидно, $H_{ie}\,$ можна подати так:

$$H_e = H_0 + H_{ee} + H_{ei},$$

де у представленні вторинного квантування за плоскими хвилями H_0 – оператор кінетичної енергії електронів, H_{ee} – оператор Кулонівської енергії взаємодії електронів, H_{ei} – оператор взаємодії електронів з іонами. При цьому ми нехтуватимемо динамікою іонної підсистеми

$$\begin{split} H_0(t) &= \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) \,, \\ H_{ee}(t) &= (2V)^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} 'v(q) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'}(t) a_{\mathbf{k}}(t) \,, \\ H_{ei}(t) &= \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} w(q) \rho^i(\mathbf{q}) \rho^e(-\mathbf{q}, t) \,. \end{split}$$

Далі доцільно використати відоме співвідношення

де $S(\tau)$ – аналог S -матриці в теорії поля

$$S(\tau) = T_{\tau} \exp \left\{ -\int_{0}^{\tau} H_{ee}(\tau') d\tau' \right\}.$$

Тут для $H_e(\tau)$ вже використовується представлення взаємодії

$$H_e(\tau) = H_{ee}(\tau) + H_{ei}(\tau),$$

звідси

$$\Omega_e = \Omega_0 - k_B T \langle S \rangle_c - 1$$
 ,

де $\,\Omega_0\,$ – термодинамічний потенціал ідеального електронного газу

$$egin{aligned} \Omega_0 &= -k_BT \ln ~~ \mathrm{Sp}^e \Big[\exp igg(- rac{H_0 - \mu_e N_e}{k_BT} igg) \Big] ~, \ &\langle S \,
angle_c &= Sp^e ~~ \exp igg(rac{\Omega_0 + \mu_e N_e - H_0}{k_BT} igg) S ~, \end{aligned}$$

$$S = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^{1/k_B T} d au_1 \dots \int_0^{1/k_B T} d au_n T_{ au} \quad H_e(au_1) \dots H_e(au_n) \quad .$$

Якщо ряд для S підкласти у вираз для термодинамічного потенціалу і використати теорему Віка, то отримаємо ряд теорії збурень для Ω_e , кожному члену якого може відповідати діаграма Феймана. Можна показати, що для обчислень достатньо враховувати внески лише від зв'язаних діаграм. Тоді

$$\Omega_e = \Omega_0 - k_B T \langle S \rangle_c - 1$$
 .

де $\langle S \rangle_c$ – усереднення, якому відповідають зв'язані діаграми. Розвинемо тепер матрицю S у ряд за степенями псевдопотенціалу, що вважається малою величиною,

$$S = S' + \sum_{n=1}^{\infty} rac{(-1)^n}{n!} \int_0^{1/k_B T} d au_1 ... \int_0^{1/k_B T} d au_n T_{ au} \; H_{ei}(au_1) ... H_{ei}(au_n) S'$$

де

$$S^{'} = T_{ au} \exp \rightleftharpoons \left\{ - \int\limits_{0}^{1/k_B T} H_{ee}(au) d au
ight\}.$$

Тоді для термодинамічного потенціалу отримаємо такі вирази:

$$\Omega_e = \Omega_0 - k_B T [\langle S' \rangle_c - 1] + \sum_{n=1}^{\infty} \Omega_n$$
.

Другий доданок виразу для термодинамічного потенціалу описує його зміну за рахунок взаємодії електронів, третій – за рахунок взаємодії електронів з іонами. Тут

$$\Omega_n = \frac{1}{V^n} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \Gamma(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) w(q_1) \cdots w(q_n) \rho^i(\mathbf{q}_1) \cdots \rho^i(\mathbf{q}_n),$$

$$\Gamma(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = -k_B T \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^{1/k_B T} d\tau_1 \cdots$$

$$\dots \int_0^{1/k_B T} d\tau_n \left\langle T_{\tau} - \rho^e(\mathbf{q}_1, \tau_1) \cdots \rho^e(\mathbf{q}_n, \tau_n) S' - \right\rangle_c$$

– так званий електронний багатополюсник, що містить всю інформацію про електронну підсистему. Зрозуміло, що для кожного іншого розвинення такий багатополюсник матиме інший вигляд, оскільки це, фактично, інша назва для коефіцієнтів розвинення тої чи іншої величини в ряд за електрон-іонною взаємодією. Обчислимо багатополюсник для ідеального електронного газу. У цьому разі під час обчислення температурної функції Гріна доцільно застосувати теорему Віка, яка виражає багаточасткову функцію Гріна через суму добутків одночастинкових функцій Гріна. Відповідні доданки мають знак плюс, якщо для утворення цієї послідовності операторів народження і знищення потрібна парна кількість перестановок і знак мінус – якщо непарна. Послідовність операторів народження і знищення завжди має бути такою, щоб пара операторів народження і знищення, що утворюють цю одночастинкову функцію Гріна, стояла поряд. Побудова нашої функції Гріна полягає у тому, що переставляються такі пари операторів народження і знищення, що утворюють Фур'є-образ оператора густини електронів. У такому разі всі доданки мають бути додатними. Їх загальна кількість – це загальна кількість перестановок n-операторів густини, тобто n! Різні доданки відрізняються один від одного лише порядком одночастинкових функцій Гріна у їх добутку, тобто вони однакові. Отже, достатньо розглянути один з них, наприклад,

$$\left\langle T_{\tau} \quad \rho^{e}(\mathbf{q}_{1},\tau_{1})\cdots\rho^{e}(\mathbf{q}_{n},\tau_{n}) \right\rangle_{c} =$$

$$= \sum_{\mathbf{k}_{1},\dots,\mathbf{k}_{2}} \left\langle T_{\tau} \quad a_{\mathbf{k}_{1}}^{+}(\tau_{1})a_{\mathbf{k}_{2}+\mathbf{q}_{2}}(\tau_{2}) \right\rangle \cdots \left\langle T_{\tau} \quad a_{\mathbf{k}_{n}}^{+}(\tau_{n})a_{\mathbf{k}_{1}+\mathbf{q}_{1}}(\tau_{1}) \right\rangle.$$

Однорідність простору і часу зумовлює те, що кожна одночастинкова функція Гріна має залежати лише від модуля хвильового вектору і різниці часових аргументів:

$$\left\langle T_{\tau} \quad a_{\mathbf{k}_{1}}^{+}(\tau_{1}-\tau_{2})a_{\mathbf{k}_{2}+\mathbf{q}_{2}}(0) \right\rangle = \\ = \left\langle T_{\tau} \quad a_{\mathbf{k}_{1}}^{+}(\tau_{1})a_{\mathbf{k}_{2}+\mathbf{q}_{2}}(\tau_{2}) \right\rangle \Delta(\mathbf{k}_{2}+\mathbf{q}_{2}-\mathbf{k}_{1}).$$

Натомість функція Гріна матиме вигляд

$$\left\langle T_{\tau} \quad \rho^{e}(\mathbf{q}_{1},\tau_{1})\cdots\rho^{e}(\mathbf{q}_{n},\tau_{n}) \right\rangle_{c} = \Delta(\mathbf{q}_{1}+\cdots+\mathbf{q}_{n}) \times$$

$$= \sum_{\mathbf{k}} \left\langle T_{\tau} \quad a_{\mathbf{k}}^{+}(\tau_{1}-\tau_{2})a_{\mathbf{k}}(0) \right\rangle \times$$

$$\times \left\langle T_{\tau} \quad a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_{1}}^{+}(\tau_{2}-\tau_{3})a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_{1}}(0) \right\rangle \cdots$$

$$\ldots \left\langle T_{\tau} \quad a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_{1}+\cdots+\mathbf{q}_{n-1}}^{+}(\tau_{n}-\tau_{1})a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_{1}+\cdots+\mathbf{q}_{n-1}}(0) \right\rangle.$$

Перейдемо до Фур'є-образів функцій Гріна за формулою

$$\begin{split} &\left\langle T_{\tau} \quad a_{\mathbf{k}}^{+}(\tau_{1}-\tau_{2})a_{\mathbf{k}}(0) \right\rangle = \\ &= k_{B}T\sum_{m=-\infty}^{\infty}G(\mathbf{k},\omega_{m})\exp[-i\omega_{m}(\tau_{1}-\tau_{2})], \\ &G(\mathbf{k},\omega_{m}) = \int_{0}^{1/k_{B}T} \left\langle T_{\tau} \quad a_{\mathbf{k}}^{+}(\tau)a_{\mathbf{k}}(0) \right\rangle \exp(i\omega_{m}\tau)d\tau \end{split}$$

Умова ортогональності елементів базису, за яким ведеться розвинення,

$$k_B T \int_{0}^{1/k_B T} \exp(-i\omega_n \tau) \exp(i\omega_m \tau) d\tau = \delta_{nm}$$

потребує, щоб частота мала дискретні значення

$$\omega_n = \pi (2n+1)k_B T$$

для Фермі-частинок, та

$$\omega_n = \pi 2 n k_B T$$

для Бозе-частинок. Підставивши ряд Фур'є для функції Гріна у вираз для багатополюсника, доведеться обчислювати інтеграли такого типу:

$$k_B T \int_{0}^{1/k_B T} \exp[-i(\omega_{m_k} - \omega_{m_l}) au] d au = rac{\exp[-i(\omega_{m_k} - \omega_{m_l}) / k_B T] - 1}{-i(\omega_{m_k} - \omega_{m_l}) / k_B T}.$$

Цей інтеграл є не що інше, як символ Кронеккера

$$\int\limits_{0}^{1/k_BT} \exp[-i(\omega_{m_k}-\omega_{m_l}) au]d au=\delta_{kl}.$$

Отже, електронний багатополюсник ідеального електронного газу матиме такий вигляд:

$$\Lambda(\mathbf{q}_1, \cdots, \mathbf{q}_n) = (-1)^{n+1} k_B T \times$$
$$\times \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{\mathbf{k}} G(\mathbf{k}, \omega_m) G(\mathbf{k} + \mathbf{q}_1, \omega_m) \cdots$$
$$\dots G(\mathbf{k} + \mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{q}_{n-1}, \omega_m) \Delta(\mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{q}_n).$$

Вираз для одночастинкової функції Гріна ідеального газу буде таким:

$$G(\mathbf{k},\omega) = rac{1}{i\omega - arepsilon_{\mathbf{k}} + \mu}.$$

Багатополюсники можна графічно зображати за допомогою діаграми, що складається з еліпса і різної кількості хвилястих ліній, котрі відповідають формфакторам електрон-іонної взаємодії. Одночастинкові температурні функції Гріна відповідають кожній ділянці дуги еліпса між точками перетину його з хвилястими лініями. Наявність електрон-електронної взаємодії ускладнює як структуру еліпса, так і хвилястих ліній. На цьому етапі розвитку теорії електронного газу можна врахувати ускладнення діаграм наведеного типу за рахунок ускладнення хвилястих ліній. Фактично останнє еквівалентне екрануванню зовнішнього поля. У наближенні випадкових фаз у розриви хвилястих ліній вставляються еліпси, суцільні лінії яких відповідають одноелектронним функціям Гріна. Остаточний результат буде таким:

$$\begin{split} &\Gamma(\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2) = \frac{\Lambda(\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2)}{\varepsilon(\mathbf{q}_1)}, \\ &\Gamma(\mathbf{q}_1,\!\cdots\!,\mathbf{q}_n) = \frac{\Lambda(\mathbf{q}_1,\!\cdots\!,\mathbf{q}_n)}{\varepsilon(\mathbf{q}_1)\cdots\varepsilon(\mathbf{q}_n)}, \ n>2\,, \end{split}$$

де $\varepsilon(\mathbf{q})$ – діелектрична проникність електронного газу.

Енергію взаємодії електронного газу з іонною підсистемою у металі, усереднену за координатами іонів, звичайно називають енергією зонної структури. Якщо електрон-іонна взаємодія є малим параметром системи, то енергію зонної структури можна розвинути в ряд за цією взаємодією. Якщо відомий термодинамічний потенціал електронної підсистеми, то енергія зонної структури є просто усередненим за іонними координатами структурно залежним внеском у термодинамічний потенціал:

$$E = \sum_{n=2}^{\infty} E_n = \sum_{n=2}^{\infty} < \Omega_n >.$$

Оскільки

$$S(\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2) = rac{1}{N} ig\langle
ho^i(\mathbf{q}_1)
ho^i(-\mathbf{q}_1) ig
angle \Delta(\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2) \,,$$

де кореляційна функція у правій частині виражається через двочастинковий структурний фактор іонів

$$\frac{1}{N} \langle \rho^{i}(\mathbf{q}) \rho^{i}(-\mathbf{q}) \rangle = S(q) + n\Delta(\mathbf{q}),$$

то у другому порядку теорії збурень за електрон-іонною взаємодією у наближенні випадкових фаз для електронної підсистеми повна енергія електронного газу має вигляд

$$E_{2} = \frac{N}{V} \sum_{\mathbf{q}_{1},\mathbf{q}_{2}} \Gamma_{0}^{(2)}(\mathbf{q}_{1},\mathbf{q}_{2}) w(q_{1}) w(q_{2}) S(\mathbf{q}_{1},\mathbf{q}_{2})$$

або

$$E_2 = -\frac{N}{2V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\pi(q)}{\varepsilon(q)} w^2(q) S(q).$$

Очевидно через відсутність нульової компоненти Фур'є у формфактора вона відсутня і в сумі за хвильовим вектором. Після переходу до сферичної системи координат матимемо

$$E_2 = -N rac{1}{4\pi^2} \int\limits_0^\infty rac{\pi(q)}{arepsilon(q)} w^2(q) S(q) q^2 dq$$
 .

Оскільки

$$S(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = rac{1}{N} ig\langle
ho^i(\mathbf{q}_1)
ho^i(\mathbf{q}_2)
ho^i(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) ig
angle \Delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) \,,$$

де кореляційна функція у правій частині виражається через тричастинкові й двочастинкові структурні фактори іонів

$$\begin{split} &\frac{1}{N} \left\langle \rho^{i}(\mathbf{q}_{1}) \rho^{i}(\mathbf{q}_{2}) \rho^{i}(-\mathbf{q}_{1}-\mathbf{q}_{2}) \right\rangle = S(\mathbf{q}_{1},\mathbf{q}_{2},-\mathbf{q}_{1}-\mathbf{q}_{2}) + \\ &+ NS(q_{1}) \Delta(\mathbf{q}_{1}+\mathbf{q}_{2}) + NS(q_{1}) \Delta(\mathbf{q}_{2}) + NS(q_{2}) \Delta(\mathbf{q}_{1}) + 3N^{2} \Delta(\mathbf{q}_{1}) \Delta(\mathbf{q}_{2}), \end{split}$$

то у третьому порядку теорії збурень за електрон-іонною взаємодією у наближенні випадкових фаз для електронної підсистеми повна енергія електронного газу має вигляд

$$E_3 = \frac{N}{V^2} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} \Gamma_0^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) w(q_1) w(q_2) w(q_3) S(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3),$$

або

$$E_3 = \frac{N}{V^2} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} \frac{\Lambda_0^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3)}{\varepsilon(q_1)\varepsilon(q_2)\varepsilon(q_3)} w(q_1)w(q_2)w(q_3)S(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3).$$

В останній сумі також немає нульових значень хвильових векторів через відсутність нульової компоненти Фур'є у формфактора. Від підсумовувань за хвильовими векторами перейдемо до інтегрування у сферичній системі координат. Натомість

$$\begin{split} E_3 &= \frac{N}{(2\pi)^6} \int_0^\infty dq_1 q_1^2 \int_0^\infty dq_2 q_2^2 \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{\Lambda_0^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2)}{\varepsilon(q_1)\varepsilon(q_2)\varepsilon(|\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2|)} \times \\ &\times w(q_1)w(q_2)w(|\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2|)S(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2). \end{split}$$

Оскільки інтегранда залежить лише від модулів двох векторів і кута між ними, то інтегрування за обома азимутальними і одним полярним кутами можна виконати, і вираз набуде вигляду

$$\begin{split} E_{3} &= \frac{N}{8\pi^{4}} \int_{0}^{\infty} dq_{1} q_{1}^{2} \int_{0}^{\infty} dq_{2} q_{2}^{2} \int_{-1}^{1} \frac{\Lambda_{0}^{(3)}(q_{1}, q_{2}, |\mathbf{q}_{1} + \mathbf{q}_{2} |)}{\varepsilon(q_{1})\varepsilon(q_{2})\varepsilon(|\mathbf{q}_{1} + \mathbf{q}_{2} |)} \times \\ \times w(q_{1})w(q_{2})w(|\mathbf{q}_{1} + \mathbf{q}_{2} |)S(q_{1}, q_{2}, |\mathbf{q}_{1} + \mathbf{q}_{2} | d\cos(\theta). \end{split}$$

Останній інтеграл у певному наближенні запишемо як потрійний інтеграл за трьома модулями хвильових векторів. Від таких аргументів у наближенні ідеального електронного газу залежить триполюсник. Якщо щодо тричастинкового структурного фактору іонної підсистеми мати на увазі наближений вираз, що також залежить від зазначених аргументів, то вираз для внеску третього порядку матиме вигляд

$$E_{3} = \frac{N}{8\pi^{4}} \int_{0}^{\infty} dq_{1}q_{1}w(q_{1}) \int_{0}^{\infty} dq_{2}q_{2}w(q_{2}) \times \\ \times \int_{|q_{1}-q_{2}|}^{q_{1}+q_{2}} w(q_{3}) \frac{\Lambda_{0}^{(3)}(q_{1},q_{2},q_{3})}{\varepsilon(q_{1})\varepsilon(q_{2})\varepsilon(q_{3})} S(q_{1},q_{2},q_{3})q_{3}dq_{3}$$

Зазначимо, що всі популярні наближення для тричастинкового структурного фактора іонної підсистеми, зокрема геометричне і суперпозиційне, залежать саме від модулів трьох хвильових векторів.

§ 1. 9. Ефективна міжіонна взаємодія

Оскільки енергія зонної структури залежить від координат іонів, то її можна розглядати як непряму взаємодію між іонами. Внесок в енергію зонної структури від різних порядків теорії збу-

рень за псевдопотенціалом електрон-іонної взаємодії, як було показано вище, можна представити у наступному вигляді

$$E_e = E_0 + E_1 + E_2 + E_3 + \dots$$

Тут внесок *n* - го порядку за псевдопотенціалом електрон-іонної взаємодії має вигляд

$$\begin{split} E_n &= \frac{V}{N^{n-1}} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} [\Gamma^{(n)}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) w(\mathbf{q}_1) \dots w(\mathbf{q}_n) \times \\ &\times S_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) \Delta(\mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{q}_n), \end{split}$$

структурна функція

$$S_n(\mathbf{q}_1,...,\,\mathbf{q}_n)=N^{-1}ig\langle
ho(\mathbf{q}_1)...
ho(\mathbf{q}_n)ig
angle,$$

Фур'є-образ густини іонної підсистеми

$$ho(\mathbf{q}) = \sum_{n=1}^{N} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n).$$

Кожний член цього розвинення, починаючи з другого порядку за псевдопотенціалом, описує непряму взаємодію між іонами через електрони провідності. Мовою потенціалів міжіонної взаємодії це саме розвинення можна представити у вигляді

$$egin{aligned} E_e &= E_0 + E_1 + rac{1}{2!} \sum_{n,m=1}^N \langle arphi_2(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)
angle + \ &+ rac{1}{3!} \sum_{n,m,l=1}^N \left\langle arphi_3(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m, \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_l)
ight
angle + ... \ , \end{aligned}$$

де ми представили

$$egin{aligned} E_2 &= rac{1}{2!} \sum\limits_{n,m=1}^N \langle arphi_2(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)
angle, \ E_3 &= rac{1}{3!} \sum\limits_{n,m,l=1}^N \left\langle arphi_3(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m, \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_l)
ight
angle \end{aligned}$$

Кутові дужки означають усереднення за конфігураціями іонної підсистеми. Член другого порядку за псевдопотенціалом для $n \neq m$ є сумою непрямих взаємодій всіх пар іонів. Внесок, що відповідає n = m від координат іонів не залежить. Член третього порядку за псевдопотенціалом для $n \neq m \neq l$ відповідає сумі непрямих взаємодій всіх трійок іонів. Доданки з n = m або n = lвідповідають знову непрямій парній взаємодії іонів. Але цей внесок у парну взаємодію є третього порядку за псевдопотенціалом. Доданок у члені третього порядку з n = m = l від координат іонів не залежить. Порівнюючи між собою два різні вирази для тої самої електронної енергії, отримаємо наступні вирази для потенціалів непрямої міжіонної взаємодії у наступному вигляді

$$V_2^{(2)}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = \frac{2!}{V} \sum_{\mathbf{q}} [\Gamma^{(2)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q})w^2(q) \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)]$$

для внеску другого порядку у парну непряму взаємодію,

$$egin{aligned} &V_3^{(2)}(\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_j) = rac{3!}{V^2} \sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2} \left[\Gamma^{(3)}(\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2,-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2) imes \ & imes w(q_1)w(q_2)w(\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2)\exp[i\mathbf{q}_1(\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_j)] \end{aligned}$$

для внеску третього порядку у парну непряму взаємодію,

$$\begin{split} V_{3}^{(3)}(\mathbf{R}_{i} - \mathbf{R}_{j}, \mathbf{R}_{i} - \mathbf{R}_{k}) &= \frac{3!}{V^{2}} \sum_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}} \left[\Gamma^{(3)}(\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}, -\mathbf{q}_{1} - \mathbf{q}_{2}) \times \right] \\ \times w(q_{1})w(q_{2})w(\mathbf{q}_{1} + \mathbf{q}_{2}) \exp[i\mathbf{q}_{1}(\mathbf{R}_{i} - \mathbf{R}_{j}) + i\mathbf{q}_{2}(\mathbf{R}_{i} - \mathbf{R}_{k})] \end{split}$$

для внеску третього порядку у потрійну непряму взаємодію. Інші внески у непряму взаємодіє обчислити числом не видається можливим, через відсутність відповідних аналітичних виразів для електронних багатополюсників, тому і виписувати їх ми не будемо. При отриманні вище наведених виразів ми врахували, що

$$\begin{split} S(q) &= S_2(q) = \frac{1}{N} \sum_{n,m} \left| \langle \exp[-i\mathbf{q}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \right\rangle, \\ S_3(\mathbf{q}_1, \, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) &= \frac{1}{N} \sum_{n,m,k} \left| \langle \exp[i\mathbf{q}_1(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) + i\mathbf{q}_2(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_k)] \right\rangle. \end{split}$$

Для внеску другого порядку у парну непряму взаємодію маємо

$$V(\mathbf{R}) = -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\pi(q)}{\varepsilon(q)} w^2(q) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}),$$

де ми врахували, що

$$\Gamma^{(2)}(\mathbf{q},-\mathbf{q})=-rac{1}{2}rac{\pi(q)}{arepsilon(q)}.$$

У сферичних координатах

$$V_2^{(2)}(R) = -\frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dq q^2 \frac{\pi(q)}{\varepsilon(q)} w^2(q) \int_{-1}^1 \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}) d\cos(\theta) \,.$$

Виконавши інтегрування за полярним кутом, отримаємо

$$V_2^{(2)}(R) = -rac{1}{2\pi^2 R} \int_0^\infty rac{\pi(q)}{arepsilon(q)} w^2(q) \sin(qR) q dq \, .$$

Видно, що непряма парна енергія взаємодії іонів через електрони провідності залежить лише від відстані між іонами. Враховуючи також пряму кулонівську взаємодію між іонами для ефективної парної взаємодії між іонами, матимемо

$$V_{ef}(R)=rac{z^2e^2}{R}-rac{1}{2\pi^2R}\int\limits_0^\infty rac{\pi(q)}{arepsilon(q)}w^2(q)\sin(qR)qdq\,.$$

Розглянемо тепер внесок третього порядку у парну непряму взаємодію. У сферичній системі координат

$$\begin{split} V_{3}^{(2)}(\mathbf{R}_{i} - \mathbf{R}_{j}) &= \frac{3!}{(2\pi)^{6}} \int_{0}^{\infty} dq_{1} q_{1}^{2} \int_{0}^{\infty} dq_{2} q_{2}^{2} \int d\Omega_{1} \int d\Omega_{2} \Gamma^{(3)}(\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}, -\mathbf{q}_{1} - \mathbf{q}_{2}) \times \\ &\times w(q_{1}) w(q_{2}) w(\mathbf{q}_{1} + \mathbf{q}_{2}) \exp[i \mathbf{q}_{1}(\mathbf{R}_{i} - \mathbf{R}_{j})]. \end{split}$$

Обравши в якості полярної осі вектор \mathbf{q}_1 можна зінтегрувати за азимутальними кутами φ_1 і φ_2 та полярними кутами θ_1 і θ_2 . Результат інтегрування буде таким

$$V_{3}^{(2)}(R) = \frac{3e^{2}}{4\pi^{4}R} \int_{0}^{\infty} dq_{1}q_{1}\sin(q_{1}R) \int_{0}^{\infty} dq_{2}q_{2}^{2} \int_{0}^{\pi} d\theta_{12}\sin(\theta_{12}) \times \frac{w(q_{1})w(q_{2})w(|\mathbf{q}_{1}+\mathbf{q}_{2}|)}{\varepsilon(q_{1})\varepsilon(q_{2})\varepsilon(|\mathbf{q}_{1}+\mathbf{q}_{2}|)} \Lambda_{0}^{(3)}(q_{1},q_{2},|\mathbf{q}_{1}+\mathbf{q}_{2}|).$$

Перейшовши до нової змінної інтегрування у внутрішньому інтегралі $q_3^2 = q_1^2 + q_2^2 - 2q_1q_2\cos(\theta)$, отримаємо і наступний вираз для внеску третього порядку у парну непряму міжіонну взаємодію

$$V_{3}^{(2)}(R) = \frac{3e^{2}}{4\pi^{4}R} \int_{0}^{\infty} dq_{1}q_{1} \sin(q_{1}R) \int_{0}^{\infty} dq_{2}q_{2}^{2} \int_{|q_{1}-q_{2}|}^{q_{1}+q_{2}} dq_{3} \frac{w(q_{1})w(q_{2})w(q_{3})}{\varepsilon(q_{1})\varepsilon(q_{2})\varepsilon(q_{3})} \Lambda_{0}^{(3)}(q_{1},q_{2},q_{3}).$$

Розглянемо тепер внесок третього порядку у тричастинкову непряму міжіонну взаємодію. У сферичній системі координат

$$V_{3}^{(3)}(\mathbf{R}_{13},\mathbf{R}_{23}) = = \frac{1}{(2\pi)^{6}} \int d\mathbf{q}_{1} \int d\mathbf{q}_{2} f[q_{1},q_{2},\cos(\mathbf{q}_{1}^{\mathbf{A}}\mathbf{q}_{2})] \exp(i\mathbf{q}_{1}\mathbf{R}_{13}+i\mathbf{q}_{2}\mathbf{R}_{23}),$$

де

$$\mathbf{R}_{13} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_3, \quad \mathbf{R}_{23} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3.$$

$$f[q_1, q_2, \cos(\theta)] = 6 \frac{V^3}{N^3} \Gamma^{(3)}(q_1, q_2, q_3) V(q_1) V(q_2) V(q_3),$$

$$q_3^2 = q_1^2 + q_2^2 - 2q_1 q_2 \cos(\theta).$$

При інтегруванні за вектором \mathbf{q}_2 в якості полярної осі зручно взяти вектор \mathbf{q}_1 і полярний кут відраховувати від нього. Азимутальний кут зручно відраховувати від проекції вектору \mathbf{R}_{23} на площину, перпендикулярну вектору \mathbf{q}_1 . Тоді

$$\mathbf{q}_{2} \mathbf{R}_{23} = q_{1} R_{23} \cos(\mathbf{q}_{2} \mathbf{R}_{23}),$$

$$\cos(\mathbf{q}_{2}^{\mathbf{A}}\mathbf{R}_{23}) = \cos(\mathbf{q}_{1}^{\mathbf{A}}\mathbf{q}_{2})\cos(\mathbf{q}_{1}^{\mathbf{A}}\mathbf{R}_{23}) + \sin(\mathbf{q}_{1}^{\mathbf{A}}\mathbf{q}_{2})\sin(\mathbf{q}_{1}^{\mathbf{A}}\mathbf{R}_{23})\cos(\varphi_{\mathbf{q}_{2}}).$$

Надалі скористаємось таким інтегралом

$$\int_{0}^{2\pi} \exp[-i\alpha\cos(\varphi)]d\varphi = 2\pi J_0(\alpha).$$

Поклавши

$$\alpha = q_2 R_{23} \sin(\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2) \sin(\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_{23}),$$

отримаємо

$$\int_{0}^{2\pi} \exp[-iq_2 R_{23} \sin(\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2) \sin(\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_{23}) \cos(\varphi)] d\varphi =$$

= $2\pi J_0(q_2 R_{23} \sin(\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2) \sin(\mathbf{q}_1 \mathbf{R}_{23})).$

Тепер потенціал можна представити так

$$V_{3}^{(3)}(\mathbf{R}_{13},\mathbf{R}_{23}) = \frac{1}{(2\pi)^{5}} \int d\mathbf{q}_{1} \exp(i\mathbf{q}_{1}\mathbf{R}_{13}) \int_{0}^{\infty} dq_{2}q_{2}^{2} F[q_{1},q_{2},\cos(\mathbf{q}_{1} \mathbf{R}_{23})].$$

Тут

$$F[q_1, q_2, \cos(\mathbf{q_1}^{\wedge} \mathbf{R}_{23})] = \int_0^{\pi} d\theta_{\mathbf{q_1}, \mathbf{q_2}} \sin(\theta_{\mathbf{q_1}, \mathbf{q_2}}) f[q_1, q_2, \cos(\mathbf{q_1}^{\wedge} \mathbf{q_2})] \times$$
$$\times J_0[q_2 R_{23} \sin(\mathbf{q_1}^{\wedge} \mathbf{q_2}) \sin(\mathbf{q_1}^{\wedge} \mathbf{R}_{23})] \exp[iq_2 R_{23} \cos(\mathbf{q_1}^{\wedge} \mathbf{q_2}) \cos(\mathbf{q_1}^{\wedge} \mathbf{R}_{23})].$$

При інтегрування за вектором \mathbf{q}_1 в якості полярної осі зручно взяти вектор \mathbf{R}_{23} і полярний кут відраховувати від нього. Азимутальний кут зручно відраховувати від проекції вектора \mathbf{R}_{13} на площину, перпендикулярну вектору \mathbf{R}_{23} . Тоді

$$\mathbf{q}_{1} \,\mathbf{R}_{13} = q_{1} \,R_{13} \cos(\mathbf{q}_{1}^{\,\,}\mathbf{R}_{13}),$$

$$\cos(\mathbf{q}_{1}^{\,\,}\mathbf{R}_{13}) = \cos(\mathbf{q}_{1}^{\,\,}\mathbf{R}_{23}) \cos(\mathbf{R}_{13}^{\,\,}\mathbf{R}_{23}) + \sin(\mathbf{q}_{1}^{\,\,}\mathbf{R}_{23}) \sin(\mathbf{R}_{13}^{\,\,}\mathbf{R}_{23}) \cos(\varphi_{\mathbf{q}_{1}}).$$

Тоді для інтегралу за азимутальним кутом матимемо

$$\int_{0}^{2\pi} \exp[-iq_{1} R_{13} \sin(\mathbf{q}_{1} \mathbf{R}_{23}) \sin(\mathbf{R}_{13} \mathbf{R}_{23}) \cos(\varphi)] d\varphi =$$
$$= 2\pi J_{0}(q_{1} R_{13} \sin(\mathbf{q}_{1} \mathbf{R}_{23}) \sin(\mathbf{R}_{13} \mathbf{R}_{23})).$$

Остаточний вираз для тричастинкового незвідного потенціалу міжіонної взаємодії такий

$$V_{3}^{(3)}(\mathbf{R}_{13}, \mathbf{R}_{23}) = \frac{1}{(2\pi)^{4}} \int_{0}^{\infty} dq_{1} q_{1}^{2} \int_{0}^{\infty} dq_{2} q_{2}^{2} \times$$

$$\times \int_{0}^{\pi} d\theta_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{R}_{23}} \sin(\theta_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{R}_{23}}) \times$$

$$\times J_{0}[q_{1}R_{13}\sin(\theta_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{R}_{23}})\sin(\theta_{\mathbf{R}_{13}, \mathbf{R}_{23}})] \exp[iq_{1}R_{13}\cos(\theta_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{R}_{23}})\cos(\theta_{\mathbf{R}_{13}, \mathbf{R}_{23}})] \times$$

$$\times \int_{0}^{\pi} d\theta_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}} \sin(\theta_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}}) \times$$

$$\times J_{0}[q_{2}R_{23}\sin(\theta_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}}) \sin(\theta_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{R}_{23}})] \exp[iq_{2}R_{23}\cos(\theta_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}})\cos(\theta_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{R}_{23}})] \times$$

$$\times f[q_{1}, q_{2}, \cos(\mathbf{q}_{1}^{\wedge}\mathbf{q}_{2})].$$

Список використаної літератури

1. Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинаміка. Москва:Наука, 1971.–416 с.

2. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. Москва: Мир, 1968. – 368 с.

3. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Москва: Мир, 1983. – Т.2.– 334 с.

4. Moriarty J. A., Phys. Rev. B 1, 1363 (1970).

5. Гурский З. А., Гурский Б. А., Физ. метал. и металловед. 50, 928 (1981).

6. Гурский Б. А., Гурский З. А., Укр. фіз. журн. **21**, 1609 (1976).

7. Гурский Б. А., Гурский З. А., Укр. фіз. журн. 22, 796 (1977).

8. Гурский Б. А., Гурский З. А., Укр. фіз. журн. **23**, 19 (1978).

9. Барьяхтар В. Г., Зароченцев Е. В., Троицкая Е. П. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов. Київ: Наукова думка, 1990. – 374 с.

10. Краско Г. Л., Гурский З. А., Письма в Журн. эксперим. и теор. физ. 9, 596 (1969).

11. Фабер Т. Электронные явления переноса в жидких металлах. Физика металлов. І. Электроны; под ред. Дж. Займана (Ziman). Москва: Мир, 1972. – 464 с.

12. Бровман Е. Г., Каган Ю. М., Успехи физ. наук. 112, 369 (1974).

 Платцман Ф., Вольф П. Волны и взаимодействия в плазме твердого тела. Москва: Мир, 1975. – 436 с.

- 14. Пайнс Д. Элементарные возмущения в твердых телах. Москва: Мир, 1965. 384 с.
- 15. Hubbard J., J. Phys. 44, 336 (1966).
- 16. Geldart D. J. M., Vosko S. H., J. Phys. 44, 2137 (1966).
- 17. Kleinman L., Phys.Rev. 160, 585 (1967).
- 18. Singer K.S., Sjölander A., Tosi M.P., Land R.H., Phys. Rev.B 1,1044 (1970).
- 19. Tripathy D. N., Mandal S. S., Phys. Rev. B 16, 231 (1977).
- 20. Горобченко В. Д., Максимов Е. Г., Успехи физ. наук 130, 65 (1980).
- 21.Горобченко В.Д.,Кон В.Г., Журн. эксперим. и теор. физ. 80, 755 (1981).
- 22. Vavrukh M., Krokhmalskii T., Phys. Stat. Sol. (b) 169, 451 (1992).
- 23. Vavrukh M., Solovyan V., Vavrukh N., Phys. Stat. Sol.(b) 177, 361 (1993).
- 24. Vavrukh M., Vavrukh N., Phys.Stat.Sol. (b) 186, 159 (1994).
- 25. Vavrukh M., Blazhievskii O., Phys. Stat. Sol. (b) 186, 449 (1994).
- 26. Vavrukh M., Paslavskii V., Phys. Stat. Sol. (b) 208, 91 (1998).
- 27. Швець В. Т. Метод функцій Гріна в теорії металів. Одеса: Латстар, 2002. 400 с.
- 28. Уайт Р. Квантовая теория магнетизма. Москва: Мир, 1985. 304 с.
- 29. Швец В. Т., Теор. и мат. физ. 106, 438 (1996).
- 30. Швець В. Т., Укр. фіз. журн. 36, 581 (1991).
- 31. Швець В.Т., Укр. фіз. журн. 43, 991 (1998).

Додаткова література

1. Якібчук П.М., Швець В.Т. Моделі фізики металів. Львів: Львівський національний університет, 2012, 650 с.

2. Швець В.Т. Фізика невпорядкованих металів. Одеса: Маяк, 2007, 512 с.

РОЗДІЛ 2. Багаточастинкова теорія електропровідності металів

Розвинення коефіцієнта питомого електричного опору простих невпорядкованих металів в ряд теорії збурень за псевдопотенціалом електрон-іонної взаємодії починається з члена другого порядку. Єдиним параметром системи, якій необхідно обчислити в цьому випадку, а також і при врахуванні члена третього порядку, є час релаксації для електропровідності. При розгляді членів четвертого і вищих порядків теорії збурень необхідно враховувати перенормування спектра електронів провідності за рахунок їх взаємодії з іонами, вплив цієї взаємодії на функцію розподілу і густину станів електронів, перехресні процеси розсіяння електронів іонною підсистемою і зовнішнім електричним полем.

Дослідженню перерахованих ефектів і присвячений даний розділ. У ньому отримано вираз для коефіцієнта електричного опору простих невпорядкованих металів на основі варіаційного принципу. Параметри розчеплення функцій Гріна старших порядків, що виникають при отриманні квантового кінетичного рівняння, вибрані з умови збігу рівняння Больцмана і квантового кінетичного рівняння. При цьому, вперше вдалося обчислити внесок перехресного розсіяння в опір невпорядкованих металів у граничному випадку низьких температур. Показано, що при врахуванні членів четвертого і вищих порядків опір виражається як через час релаксації, так і густину станів електронного газу, який взаємодіє з іонами. Усі розглянуті ефекти суттєві для більшості простих невпорядкованих металів і мають порядок величини $\hbar/\varepsilon_F \tau$, де ε_F - енергія Фермі, а τ - час релаксації. Розгляд базується на працях авторів [1, 2].

Наявність малого параметра, яким є електрон-іонна взаємодія, дозволяє обчислювати різні характеристики простих невпорядкованих металів, за допомогою теорії збурень за цим параметром. Електрон-фононна взаємодія у разі невпорядкованих металів відіграє незначну роль. Для коефіцієнта питомого електричного опору простих рідких металів перший член ряду, квадратичний за псевдопотенціалом електрон-іонної взаємодії, був отриманий ще в роботі [3]. У наступні десятиліття ця формула породила цілу серію робіт (детальніше дивись в [4]), присвячених її уточненню. Виявилося, що найважливішим фактором, що впливає на результати числових розрахунків, є врахування старших порядків теорії збурень. Велика кількість спроб побудувати теорію збурень за псевдопотенціалом здійснювалася у наближенні часу релаксації [5 - 12]. У той же самий час, як показує теоретичний аналіз, наближення часу релаксації справедливо для електричного опору при врахуванні членів ряд теорії збурень не вище третього порядку. Але навіть у третьому порядку теорії збурень, цитовані вище роботи не узгоджувалися одна з одною, а результати числових розрахунків, рахунків часто були безглуздими.

Істотний прогрес у плані побудови теорії обурення був досягнутий в пізніших роботах [13 -19]. У них обернений час релаксації був отриманий з урахуванням члена третього порядку за псевдопотенціалом і числово розрахований практично для всіх простих рідких металів. Вихід за рамки наближення часу релаксації вимагає акуратного врахування ефектів четвертого порядку. Зазначимо, що ефекти четвертого порядку мають порядок величини $\hbar/\varepsilon_F \tau$, де ε_F - енергія Фермі, а τ час релаксації. Цей нерозмірний параметр, що характеризує затухання станів електронів за рахунок їх взаємодії з іонами, становить для неупорядкованих простих металів від декількох до кількох десятків відсотків. Найбільш кардинально ці ефекти можуть впливати на співвідношення між різними кінетичними коефіцієнтами. Особливо актуальним це питання стає в разі потреби підсумовування всього ряду теорії збурень. Така потреба виникає, наприклад, у разі обчислення електричного опору металічного водню поблизу точки переходу метал-діелектрик [20 - 22].

Одним із недосліджених ефектів четвертого порядку є перехресне розсіювання електронів провідності зовнішнім полем і полем іонів. Далі слід врахувати перенормування спектру вільних електронів і зміну густини станів, функції розподілу взаємодіючого електронного газу та функції розподілу вільних електронів. Зрозуміло, що внесок четвертого порядку в обернений час релаксації істотно змінює числове значення кінетичних коефіцієнтів.

§ 2. 1. Коефіцієнт електричного опору

Гамільтоніан електронної підсистеми простого металу візьмемо відповідно до дифракційної моделі металу, в якій електрон-електронна взаємодія враховується через екранування електроніонної взаємодії [3]

$$H(t) = \sum_{\mathbf{k}} [\mathcal{E}_{\mathbf{k}} - \mu] a_{\mathbf{k}}^{+}(t) a_{\mathbf{k}}(t) + V^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} w(q) \rho(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}^{+}(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) .$$

Тут $a_{\mathbf{k}}^{+}$, $a_{\mathbf{k}}^{-}$ оператори народження і знищення електронів у стані з хвильовим вектором \mathbf{k} , $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$ - енергія вільного електронного газу, μ - хімічний потенціал електронної підсистеми, w(q)- формфактор локального модельного псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії, $\rho(\mathbf{q})$ - Фур'є-образ густини іонів, V - об'єм системи. Іонну підсистему вважатимемо статичною, оскільки внесок динаміки іонної підсистеми в кінетичні коефіцієнти більшості невпорядкованих металів складає долі відсотка [3].

При знаходженні коефіцієнта електропровідності будемо виходити з теорії лінійної реакції Кубо, згідно з якою коефіцієнт електропровідності в постійному і однорідному електричному полі для ізотропного металу має вигляд [3]

$$\sigma = -\frac{\hbar}{3Vk_BT} \operatorname{Im}\left\langle \left\langle \mathbf{I}(t)\mathbf{I}(t')\right\rangle \right\rangle_0 \,.$$

Тут оператор електричного струму

$$\mathbf{I}(t) = \frac{e\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} a_{\mathbf{k}}^{+}(t) a_{\mathbf{k}}(t) ,$$

подвійні кутові дужки позначають двочасову загаяну функцію Гріна, нижній індекс позначає нульову компоненту Фур'є.

Фур'є-образ функції Гріна, який визначає коефіцієнт електропровідності, будемо шукати методом рівняння руху [23]. Це рівняння має вигляд

$$\begin{split} &\hbar\omega\Big\langle \Big\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)a_{\mathbf{k}}(t)\mathbf{I}(0)\Big\rangle \Big\rangle_{\omega} = \Big\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(0)a_{\mathbf{k}}(0)\mathbf{I}(0)\Big\rangle + \\ &+ V^{-1}\sum_{\mathbf{q}}\Big| \Big\langle w(\mathbf{q})\Big\langle \Big\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)\rho(-\mathbf{q},t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)\mathbf{I}(0)\Big\rangle \Big\rangle_{\omega} - \Big\langle \Big\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{+}(t)\rho(\mathbf{q},t)a_{\mathbf{k}}(t)\mathbf{I}(0)\Big\rangle \Big\rangle_{\omega} \Big\}. \end{split}$$

Для функцій Гріна, що входять в праву частину цього рівняння, в свою чергу складемо рівняння руху типу

$$\left(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega \right) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)\rho^{i}(-\mathbf{q})a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)\mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(0)\rho^{i}(-\mathbf{q})a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(0)\mathbf{I}(0) \right\rangle + V^{-1}w(q) \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)\rho(-\mathbf{q})\rho(\mathbf{q})a_{\mathbf{k}}(t)\mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{+}(t)\rho(\mathbf{q})\rho(-\mathbf{q})a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)\mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} + V^{-1}\sum_{\mathbf{q}'} \left\langle w(\mathbf{q}') \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)\rho(-\mathbf{q})\rho(-\mathbf{q}')a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'}(t)\mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^{+}(t)\rho(\mathbf{q})\rho(-\mathbf{q}')a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)\mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\}.$$

Праві частини останніх двох рівнянь містять два види функцій Гріна. Структура одних з них визначається слабко пов'язаними, інших - сильно пов'язаними середніми. Для функцій Гріна другого типу слід знову скласти рівняння руху, продовжуючи ланцюжок рівнянь руху до нескінченності. Послідовно виключаючи з рівнянь ланцюжка функції Гріна, що містять сильно пов'язаних середніх, ми отримаємо рівняння, що містить лише функції Гріна, які складаються з слабко зв'язаних середніх. Для замикання рівняння щодо функції Гріна, яку ми визначаємо, слід виконати розчеплення типу

$$\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)\rho\left(-\mathbf{q},t\right)\rho\left(\mathbf{q}\right)a_{\mathbf{k}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle \right\rangle _{\omega}=f\left(\mathbf{k},\mathbf{k}+\mathbf{q}\right)\left\langle\rho\left(-\mathbf{q}\right)\rho\left(\mathbf{q}\right)\right\rangle \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)a_{\mathbf{k}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle \right\rangle _{\omega}.$$

Тут функція $f(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q})$ підбирається з умов виконання будь-яких важливих властивостей симетрії всього рівняння. Цей вибір ми конкретизуємо нижче. Об'єднуючи рівняння ланцюжка в одне, отримаємо наступне квантове кінетичне рівняння

$$R(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}'} T\left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)a_{\mathbf{k}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle \right\rangle_{0} - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}'}^{+}(t)a_{\mathbf{k}'}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle \right\rangle_{0} \right\} = 0,$$

де вільний член рівняння

$$R(\mathbf{k}) = \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(0)a_{\mathbf{k}}(0)\mathbf{I}(0)\right\rangle + V^{-1}\sum_{\mathbf{k}'} w(|\mathbf{k}'-\mathbf{k}|) \left[\frac{\left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(0)\rho(\mathbf{k}'-\mathbf{k})a_{\mathbf{k}'}(0)\mathbf{I}(0)\right\rangle}{\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}'}+i\delta} - \frac{\left\langle a_{\mathbf{k}'}^{+}(0)\rho(\mathbf{k}-\mathbf{k}')a_{\mathbf{k}}(0)\mathbf{I}(0)\right\rangle}{\varepsilon_{\mathbf{k}'}-\varepsilon_{\mathbf{k}}+i\delta} \right] + \dots$$

описує розсіяння електронів зовнішнім електричним полем і перехресне розсіяння зовнішнім полем та полем іонів. Користуючись термінологією рівняння Больцмана, ці члени квантового кінетичного рівняння слід назвати польовим і перехресним членами відповідно [24]. Інтегральний член рівняння

$$T\left\{\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)a_{\mathbf{k}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle\right\rangle_{0}-\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)a_{\mathbf{k}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle\right\rangle_{0}\right\}=\frac{N}{V}w^{2}(|\mathbf{k}'-\mathbf{k}|)S(|\mathbf{k}'-\mathbf{k}|)\times\right.\\ \left.\times\left\{\frac{f(\mathbf{k},\mathbf{k}')\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)a_{\mathbf{k}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle\right\rangle_{0}}{\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}'}+i\delta}-\frac{f(\mathbf{k}',\mathbf{k})\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}'}^{+}(t)a_{\mathbf{k}'}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle\right\rangle_{0}}{\varepsilon_{\mathbf{k}'}-\varepsilon_{\mathbf{k}}+i\delta}\right\}+\dots$$

описує розсіяння електронів провідності тільки полем іонів (член зіткнень в термінах рівняння Больцмана). Крапки означають члени вищого порядку за псевдопотенціалом,

$$S(q) = N^{-1} \langle \rho(-\mathbf{q}) \rho(\mathbf{q}) \rangle, \ \mathbf{q} \neq 0,$$

- двочастинковий структурний фактор іонної підсистеми.

У нижчому порядку теорії збурень вільний член рівняння слід взяти у нульовому порядку за псевдопотенціалом. У цьому випадку маємо

$$\left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(0)a_{\mathbf{k}}(0)\mathbf{I}(0)\right\rangle_{0} = \frac{e\hbar}{m}\sum_{\mathbf{k}'}\mathbf{k}'\left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(0)a_{\mathbf{k}}(0)a_{\mathbf{k}'}^{+}(0)a_{\mathbf{k}'}(0)\right\rangle_{0}$$

або

$$\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(0)a_{\mathbf{k}}(0)\mathbf{I}(0)\rangle_{0} = \frac{e\hbar}{m}\mathbf{k}n_{0}(k)[1-n_{0}(k)].$$

Тут ми використовували теорему Віка-Блоха-Домінісіса для невзаємодіючих електронів [25], $n_0(k)$ - функція розподілу Фермі-Дірака. Таким чином, в нижчому порядку теорії збурень квантове кінетичне рівняння матиме вигляд

$$\frac{e\hbar}{m}\mathbf{k}n_{0}(k)[1-n_{0}(k)] = i\frac{2\pi N}{V^{2}}\sum_{\mathbf{k}'}\frac{w^{2}(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)}{\varepsilon^{2}(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)}S(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}'})\times$$
$$\times \left\{f(k,k')\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)a_{\mathbf{k}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle\right\rangle_{0} - f(k',k)\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}'}^{+}(t)a_{\mathbf{k}'}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle\right\rangle_{0}\right\}.$$

де ми використали формулу Сохоцького

$$\lim_{\delta \to 0} \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'} + i\delta} = P \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}} - i\pi\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}).$$

§ 2. 2. Рівняння Больцмана

Кінетичне рівняння Больцмана довело свою високу ефективність при описі електронних явищ переносу в металах. Воно отримане на підставі абсолютно прозорих фізичних міркувань і не містить неконтрольованих наближень. Отримане нами квантове кінетичне рівняння таке наближення містить. Це наближення пов'язане з розчепленням функцій Гріна старшого порядку. Мінімізувати невизначеність, яка виникає при розчепленні, можна шляхом порівняння квантового кінетичного рівняння в нижчому порядку теорії збурень з кінетичним рівняння Больцмана. Останнє, у постійному електричному полі та у відсутності градієнта температур і магнітного поля, можна записати у вигляді [26]

$$-\frac{e}{\hbar}\frac{\partial n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}\mathbf{E} = \sum_{\mathbf{k}'} \left[P(\mathbf{k},\mathbf{k}') - P(\mathbf{k}',\mathbf{k}) \right].$$

Тут $n(\mathbf{k})$ - функція розподілу електронів провідності в присутності зовнішнього електричного поля і поля іонів, а ймовірність переходу електрона в результаті розсіювання на іонах зі стану з хвильовим вектором **k** в стан з хвилевим вектором **k**'

$$P(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = n(\mathbf{k})[1 - n(\mathbf{k}')]L(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$$

є добуток ймовірності $n(\mathbf{k})$ того, що стан **k** зайнято, на ймовірність $1 - n(\mathbf{k}')$ того, що стан **k**' вільний, та на ймовірність $L(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ самого переходу. У відсутність зовнішніх впливів на електрони ймовірності прямих і зворотних переходів мають бути рівні (принцип детальної рівноваги), тобто

$$P_0(\mathbf{k},\mathbf{k}') = P_0(\mathbf{k}',\mathbf{k})$$

або

$$n_0(\mathbf{k})[1-n_0(\mathbf{k}')]L(\mathbf{k},\mathbf{k}') = n_0(\mathbf{k}')[1-n_0(\mathbf{k})]L(\mathbf{k}',\mathbf{k}).$$

Замість функції розподілу невзаємодіючого електронного газу в останньому рівнянні з однаковим успіхом може міститись і функція розподілу взаємодіючого з іонами електронного газу. Але присутність в рівнянні Больцмана функції розподілу взаємодіючого електронного газу буде явним перевищенням його точності. Для того, щоб рівняння Больцмана автоматично задовольняло принципу детального рівноваги, його структура має бути такою

$$-\frac{e}{\hbar}\frac{\tilde{\partial n(\mathbf{k})}}{\partial \mathbf{k}}\mathbf{E} = \sum_{\mathbf{k}'} \left[\frac{\tilde{n(\mathbf{k}')[1-n(\mathbf{k})]}}{n_0(\mathbf{k}')[1-n_0(\mathbf{k})]} - \frac{\tilde{n(\mathbf{k})[1-n(\mathbf{k}')]}}{n_0(\mathbf{k})[1-n_0(\mathbf{k}')]}\right] n_0(\mathbf{k}')[1-n_0(\mathbf{k})]L(\mathbf{k}',\mathbf{k}).$$

Для металів функція $n(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ мало відрізняється від рівноважної функції Фермі-Дірака. Кінетичне рівняння в цьому випадку лінеаризується по відхиленню функції $n(\mathbf{r})$ від її рівноважного значення. При цьому зручно використовувати наступне наближення

$$\tilde{n}(\mathbf{k}) = n_0(k) - \Phi(\mathbf{k}) \frac{dn_0(k)}{d\varepsilon_k}$$

тут $\Phi(\mathbf{k})$ - нова невідома функція. У правій частині останнього рівняння також може фігурувати функція розподілу взаємодіючого електронного газу. Для рівняння Больцмана це буде перевищенням точності, для квантового кінетичного рівняння в старших порядках теорії обурення це необхідність. Після підстановки останнього виразу в рівняння Больцмана і його лінеаризації воно набуде вигляду

$$\frac{e\hbar}{mk_{B}T}\mathbf{k}n_{0}(k)[1-n_{0}(k)]\mathbf{E} = \frac{1}{k_{B}T}\sum_{\mathbf{k}'} [\Phi(\mathbf{k}) - \Phi(\mathbf{k}')]n_{0}(k')[1-n_{0}(k)]L(\mathbf{k}',\mathbf{k}),$$

де ми врахували, що

$$-\frac{dn_0(k)}{d\varepsilon_k} = \frac{n_0(k)[1-n_0(k)]}{k_B T},$$

Саме в такому вигляді рівняння Больцмана зручно використовувати для співставленням з квантовим кінетичним рівнянням. Для цього необхідно записати функції Гріна, що входять до квантове кінетичне рівняння, через функцію $\Phi(\mathbf{k})$, що входить в рівняння Больцмана. Найпростіше це зробити, порівнюючи вираз для електричного струму, записаного через обидві ці функції. Усереднюючи оператор електричного струму за канонічним ансамблем Гіббса з вихідним Гамільтоніаном системи, отримаємо

$$I = \frac{e\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) \,.$$
Підставляючи сюди вираз для функції розподілу електронів провідності, що враховує їх взаємодію з зовнішнім полем та полем іонів, маємо

$$I = \frac{e\hbar}{mk_BT} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} n_0(k) [1 - n_0(k)] \Phi(\mathbf{k}).$$

З іншого боку, електричний струм можна виразити через функцію Гріна, яку ми шукаємо, та через формулу Кубо для коефіцієнта електропровідності

$$I = \sigma E = -\frac{\hbar}{3} \frac{e\hbar}{mk_B TV} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} \operatorname{Im} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_0 E,$$

Таким чином, зв'язок, який ми шукаємо, має вигляд

$$-i\frac{\hbar}{3V}\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)a_{\mathbf{k}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle\right\rangle_{0}E=n_{0}(k)[1-n_{0}(k)]\Phi(\mathbf{k})$$

Тепер квантове кінетичне рівняння можна записати в такому ж вигляді, як і рівняння Больцмана

$$\frac{e\hbar}{mk_{B}T}\mathbf{k}n_{0}(k)[1-n_{0}(k)]E = \frac{1}{k_{B}T} \times \sum_{\mathbf{k}'} \left\{ f(k,k')n_{0}(k)[1-n_{0}(k))]\Phi(\mathbf{k})L(\mathbf{k},\mathbf{k}') - f(k',k)n_{0}(k')[1-n_{0}(k'))]\Phi(\mathbf{k}')L(\mathbf{k}',\mathbf{k}) \right\}.$$

Тут для ймовірності переходу між станами отримано наступний вираз

$$L(\mathbf{k}',\mathbf{k}) = 3 \frac{2\pi N}{V\hbar} \frac{w^2(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)}{\varepsilon^2(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)} S(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}'}).$$

Функції підгону, що з'явилися при розчепленні функцій Гріна старшого порядку, можна знайти тепер з умови повного збігу квантового кінетичного рівняння та рівняння Больцмана в нижчому порядку теорії збурень. Очевидно, слід взяти

$$f(k,k') = \frac{n_0(k')[1-n_0(k)]}{n_0(k)[1-n_0(k)]}.$$

Ці параметри враховують асиметрію станів, у яких здійснюється провідність, і станів, з яких забираються електрони, що беруть участь далі у перенесенні електричного заряду. У разі пружного розсіювання k = k' і f(k,k') = f(k',k) = 1. Саме подібність структур кінетичного рівняння Больцмана і квантового кінетичного рівняння дозволяє інтерпретувати кожен член останнього в термінах рівняння Больцмана. При врахуванні членів старших порядків теорії збурень в останньому співвідношенні повинна фігурувати функція розподілу взаємодіючого електронного газу.

§ 2. 3. Варіаційний принцип

Поряд з квантовим кінетичним рівнянням можна розглянути і функціонал, варіацією якого його можна отримати,

$$(\Phi, L\Phi) = (\Phi, X),$$

де

$$(\Phi, X) = \sum_{\mathbf{k}} \Phi(\mathbf{k}) R(\mathbf{k}) E,$$

$$(\Phi, \hat{L} \Phi) = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} [\Phi(\mathbf{k}) - \Phi(\mathbf{k}')] T [\Phi(\mathbf{k}) - \Phi(\mathbf{k}')].$$

У цьому параграфі, для спрощення розрахунків, ми обмежимося нижчим порядком теорії збурень, оскільки нам важлива лише симетрія цього рівняння, а вона не залежить від порядку. У цьому випадку рівняння має вигляд

$$\frac{e\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k}} \Phi(\mathbf{k}) \mathbf{k} n_0(\mathbf{k}) [1 - n_0(\mathbf{k})] E = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} [\Phi(\mathbf{k}) - \Phi(\mathbf{k}')]^2 n_0(\mathbf{k}') [1 - n_0(\mathbf{k})] L(\mathbf{k}', \mathbf{k}).$$

Тепер легко сформулювати, за аналогією з рівнянням Больцмана [26], варіаційний принцип, який полягає у наступному: розв'язком квантового кінетичного рівняння є та функція $\Phi(\mathbf{k})$, якій відповідає максимальне значення функціоналу, що породжує це кінетичне рівняння. Точно так само функція $\Phi(\mathbf{k})$ забезпечує і максимальне значення функціоналу (Φ, X). Очевидно, що ця ж функ-

ція забезпечує мінімум функціоналу $(\Phi, L\Phi)/(\Phi, X)^2$. Обчислюючи швидкість генерації ентропії в мережі з питомим опором ρ , в якій тече струм I, за допомогою рівняння Больцмана або квантового кінетичного рівняння для коефіцієнта електричного опору був отриманий наступний вираз [26]

$$\rho = \frac{k_B T(\Phi, L\Phi) E^2}{(\Phi, X)^2}.$$

Його цінність в тому, що функція $\Phi(\mathbf{k})$, яка забезпечує мінімум відповідного функціоналу, забезпечує і найбільш точне значення опору системи.

§ 2. 4. Другий порядок теорії збурень

Розглянемо випадок пружного розсіяння. Тоді розв'язок кінетичного рівняння, записаного у другому порядку теорії збурень за взаємодією, відомий. З точністю до постійного множники він дорівнює

$$\Phi(\mathbf{k}) = \mathbf{k}E \,. \tag{1}$$

У цьому випадку

$$\frac{1}{k_B T}(\Phi, X) = \frac{e\hbar}{mk_B T} \sum_{\mathbf{k}} k^2 n_0(\mathbf{k}) [1 - n_0(\mathbf{k})] E = \frac{eV}{\pi^2 \hbar k_F} \int_0^\infty \delta(k - k_F) k^4 dk = \frac{eV k_F^3}{\pi^2 \hbar}.$$

Відповідно,

$$\frac{1}{k_B T} (\Phi, \hat{L} \Phi) = \frac{1}{2k_B T} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} (k^2 + k'^2 - 2\mathbf{k}\mathbf{k}') n_0(\mathbf{k}') [1 - n_0(\mathbf{k})] L(\mathbf{k}', \mathbf{k})$$

Оскільки

$$L(\mathbf{k}',\mathbf{k}) = 3 \frac{2\pi n}{\hbar} \frac{w^2(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)}{\varepsilon^2(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)} S(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}'}),$$

то після підстановки виразу для ймовірності переходів отримуємо

$$(\Phi, \hat{L}\Phi) = \frac{3V^2 m^2 n}{4\pi^3 \hbar^5} \int_0^{2k_F} \frac{w^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) q^3 dq = \frac{3V^2 m k_F^3}{\pi^2 \hbar^2} \frac{1}{\tau_2(k_F)},$$

де обернений час релаксації

$$\frac{1}{\tau_2(k_F)} = \frac{mn}{4\pi\hbar^3 k_F^3} \int_0^{2k_F} \frac{w^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) q^3 dq.$$

Тоді вираз для коефіцієнта питомого опору має вигляд

$$\rho = \frac{m}{e^2 n} \frac{1}{\tau_2(k_F)}.$$

Використання варіаційного методу і кінетичного рівняння у розглянутому випадку дає один і той же результат. Перевага варіаційного методу проявляється тоді, коли точний розв'язок кінетичного рівняння неможливий. Наближений розв'язок набагато легше шукати шляхом мінімізації функціоналу.

§ 2. 5. Третій порядок теорії збурень

У праву частину першого рівняння ланцюга входять дві функції Гріна вищого порядку відносно тої, що підлягає визначенню. Вони містять сильно пов'язані середні. Кожне з нових двох рівнянь руху містить ще по дві функції Гріна вищого порядку, що підлягають визначенню. Таким чином, на кожному кроці створення ланцюга рівнянь у нас подвоюється кількість функцій Гріна, що підлягають визначенню. На третьому кроці нам необхідно виписати вже вісім рівнянь типу

$$-\left\langle \left\langle W\left(-\mathbf{q}'\right)W\left(-\mathbf{q}''\right)W\left(\mathbf{q}'\right)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^{+}\left(t\right)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}''}\left(t\right)I_{z}\left(0\right)\right\rangle \right\rangle_{\omega}+\right.\\+\left.\sum_{\mathbf{q}''}\left\langle \left\langle \left\langle W\left(-\mathbf{q}'\right)W\left(-\mathbf{q}''\right)W\left(-\mathbf{q}'''\right)a_{\mathbf{k}}^{+}\left(t\right)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}''}\left(t\right)I_{z}\left(0\right)\right\rangle \right\rangle_{\omega}-\left.\left.\left\langle \left\langle W\left(\mathbf{q}'''\right)W\left(-\mathbf{q}'\right)W\left(-\mathbf{q}''\right)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}''}^{+}\left(t\right)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}''}\left(t\right)I_{z}\left(0\right)\right\rangle \right\rangle_{\omega}\right\rangle \right.\right.$$

Тут для спрощення ми позначили

$$W(\mathbf{q}) = V^{-1}w(q)\rho(\mathbf{q})$$

Перший член у правій частині передостаннього рівняння описує внесок перехресних процесів розсіяння електронів починаючи з членів третього порядку. Другий і третій члени починаються з членів третього порядку та описують внесок у зіткненний член кінетичного рівняння. Четвертий перенормування енергії вільних електронів за рахунок електрон-іонної взаємодії у виразі для члена, що описує зіткнення, виписаного спочатку у другому порядку теорії збурень. П'ятий, шостий і сьомий відповідають за перенормування енергії вільних електронів у членах, що описує зіткнення, відповідно четвертого і більш високих порядків теорії збурень. З точки зору формального розвинення коефіцієнта електричного опору в ряд теорії збурень врахування першого члена відповідає врахуванню ефектів п'ятого порядку, другий і третій члени - ефекту третього порядку, четвертий четвертого порядку, п'ятий, шостий і сьомий - ефектам п'ятого і вищих порядків.

Обмежимося врахуванням перенормування енергії вільних електронів при врахуванні ефектів не вище четвертого порядку. Зауважимо, що розгляд членів теорії збурень вище четвертого порядку вже не призводить до появи якісного нових ефектів у порівнянні з урахуванням членів другого, третього і четвертого порядків. Тому цими порядками теорії збурень ми і обмежимося. Ці рівняння дозволяють отримати вирази для членів, які описують зіткнення та перехресного члена з точністю до членів третього порядку. Таке квантове кінетичне рівняння було отримано в роботах [3, 14, 15, 20]. Якщо записати функціонал, що відповідає цьому рівнянню, то він матиме вигляд

$$\frac{e\hbar}{mk_{B}T}\mathbf{k}n_{0}(\mathbf{k})[1-n_{0}(\mathbf{k})]\mathbf{E} = \frac{1}{k_{B}T}\sum_{\mathbf{k}'} [\Phi(\mathbf{k}) - \Phi(\mathbf{k}')]n_{0}(\mathbf{k}')[1-n_{0}(\mathbf{k})]L(\mathbf{k}',\mathbf{k}),$$

де ймовірність переходів між станами

$$L(\mathbf{k}',\mathbf{k}) = 3 \frac{2\pi N}{V\hbar} \frac{w^2(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)}{\varepsilon^2(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)} S(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}'}) + 3 \frac{4\pi N}{V\hbar^3} \sum_{\mathbf{k}''} \frac{w(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)}{\varepsilon(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)} \frac{w(|\mathbf{k}'-\mathbf{k}''|)}{\varepsilon(|\mathbf{k}-\mathbf{k}''|)} \frac{w(|\mathbf{k}'-\mathbf{k}''|)}{\varepsilon(|\mathbf{k}'-\mathbf{k}''|)} \times S(\mathbf{k}-\mathbf{k}',\mathbf{k}'-\mathbf{k}'',\mathbf{k}''-\mathbf{k}) \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}'})}{\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}''}}.$$

Використовуючи для коефіцієнта електричного опору вираз, отриманий з варіаційного принципу, а для функції $\Phi(\mathbf{k})$ точний розв'язок квантового кінетичного рівняння у нижчому порядку теорії збурень для випадку пружного розсіяння, отримаємо

$$(\Phi, \hat{L}\Phi) = (\Phi, \hat{L}\Phi)_2 + (\Phi, \hat{L}\Phi)_3 + \dots = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} (k^2 + k'^2 - 2\mathbf{k}\mathbf{k}')n_0(\mathbf{k}')[1 - n_0(\mathbf{k})]L(\mathbf{k}', \mathbf{k}).$$

Внесок другого порядку в той член кінетичного рівняння, що описує зіткнення, аналогічний попередньому. Внесок третього порядку має вигляд

$$\begin{aligned} &\frac{1}{k_B T} (\Phi, \hat{L} \Phi)_3 = \frac{3V^2 m k_F^3}{\pi^2 \hbar^2} \frac{1}{\tau_3(k_F)}, \\ &\frac{1}{\tau_3(k_F)} = \frac{2\pi n \pi^2 \hbar^2}{V^3 m \hbar^3 k_F^3 k_B T} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''} (k^2 + k'^2 - 2\mathbf{k}\mathbf{k}') n_0(\mathbf{k}') [1 - n_0(\mathbf{k})] \times \\ &\times \frac{w(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|)}{\varepsilon(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|)} \frac{w(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}''|)}{\varepsilon(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}''|)} \frac{w(|\mathbf{k}'' - \mathbf{k}|)}{\varepsilon(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}'|)} S(\mathbf{k} - \mathbf{k}', \mathbf{k}' - \mathbf{k}'', \mathbf{k}'' - \mathbf{k}) \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}''}} \end{aligned}$$

що, фактично, збігається з виразом, отриманим в інших роботах при наближеному розв'язанні кінетичного рівняння [3, 14, 15, 20]. Цей вираз слід розглядати також як наближений, оскільки в якості пробної функції нами взята функція, що є точним рішенням кінетичного рівняння в нижчому порядку теорії збурень, але не є такою для кінетичного рівняння, записаного у вищих порядках теорії збурень. У разі використання конволюційного наближення для тричастинкового структурного фактора, кратність інтегрування можна істотно знизити і остаточний вираз збігається з результатом попередніх робіт.

§ 2. 6. Перехресний член квантового кінетичного рівняння

При розгляді членів четвертого і вищих порядків теорії збурень недостатньо тільки обчислити обернений час релаксації з точністю до членів четвертого порядку. Необхідно врахувати і цілий ряд тонших ефектів. Одним з таких недосліджених ефектів четвертого порядку є перехресне розсіювання електронів провідності зовнішнім електричним полем і полем іонів. При цьому в якості пробної функції візьмемо точний розв'язок кінетичного рівняння в другому порядку теорії збурень. Маємо

$$(\Phi, X) = (\Phi, X_1) + (\Phi, X_2),$$

$$(\Phi, X_1) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) \mathbf{I}(0) \right\rangle E,$$

$$(\Phi, X_2) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \mathbf{k} w(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) \left[\frac{\left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0) \rho^i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) a_{\mathbf{k}'}(0) \mathbf{I}(0) \right\rangle}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'} + i\delta} - \frac{\left\langle a_{\mathbf{k}'}^+(0) \rho^i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') a_{\mathbf{k}}(0) \mathbf{I}(0) \right\rangle}{\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\delta} \right].$$

Використовуючи формулу Сохоцького та змінюючи місцями індекси в сумі, для другого доданку маємо

$$(\Phi, X_2)_2 = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} (\mathbf{k} - \mathbf{k}') w(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) \frac{\left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0) \rho^i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') a_{\mathbf{k}}(0) \mathbf{I}(0) \right\rangle}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}} E$$

В свою чергу, рівняння руху для термодинамічних середніх має вигляд

$$\left(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\right) \left\langle a_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rho^{i}(-\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \mathbf{I} \right\rangle = \frac{e\hbar}{Vm} \sum_{\mathbf{k}',\mathbf{q}'} \mathbf{k}' w(q') \times$$

$$\times \left\{ \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+} \rho^{i} \left(-\mathbf{q}\right) \rho^{i} \left(-\mathbf{q}^{+}\right) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}^{+}} a_{\mathbf{k}^{+}}^{+} a_{\mathbf{k}^{+}}^{+} \right\rangle - \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}^{+}}^{+} \rho^{i} \left(-\mathbf{q}\right) \rho^{i} \left(\mathbf{q}^{+}\right) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{+} a_{\mathbf{k}^{+}}^{+} a_{\mathbf{k}^{+}}^{+} \right\rangle + \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+} \rho^{i} \left(-\mathbf{q}\right) \rho^{i} \left(\mathbf{q}^{+}\right) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{+} a_{\mathbf{k}^{+}}^{+} a_{\mathbf{k}^{+}}^{+} \right\rangle \right\}.$$

Термодинамічні середні в правій частині останнього рівняння досить розрахувати в нульовому порядку за псевдопотенціалом. У цьому разі

$$\left(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \right) \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+} \rho^{i}(-\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \mathbf{I} \right\rangle = \frac{N}{V} \frac{e\hbar}{m} w(q) S(q) \sum_{\mathbf{k}'} \mathbf{k}' \times \\ \times \left\{ \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+} a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'}^{+} a_{\mathbf{k}'} \right\rangle - \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{+} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}'}^{+} a_{\mathbf{k}'} \right\rangle + \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^{+} \right\rangle - \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^{+} a_{\mathbf{k}'} \right\rangle \right\}$$

Застосовуючи теорему Віка-Блоха-Домінісіса до термодинамічних середніх у правій частині рівняння, отримаємо

$$\left(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\right) \left\langle a_{\mathbf{k}}^{\dagger}(0)\rho^{i}(-\mathbf{q})a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(0)\mathbf{I}(0)\right\rangle = = \frac{N}{V}\frac{e\hbar}{m}w(q)S(q)\times \\ \times \left\{\mathbf{k}n_{0}(\mathbf{k})[1-n_{0}(\mathbf{k})] - (\mathbf{k}+\mathbf{q})n_{0}(\mathbf{k}+\mathbf{q})[1-n_{0}(\mathbf{k}+\mathbf{q})] + \mathbf{q}n_{0}(\mathbf{k})[1-n_{0}(\mathbf{k}+\mathbf{q})]\right\}.$$

Тоді

$$(\Phi, X_2) = E \frac{N}{V^3} \frac{e\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} w^2 (|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) S(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) \times \left\{ 2(k^2 - \mathbf{k}\mathbf{k}') \frac{n_0(\mathbf{k})[1 - n_0(\mathbf{k})]}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})^2} - (\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 \frac{n_0(\mathbf{k})[1 - n_0(\mathbf{k}')]}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})^2} \right\}.$$

Підрахуємо тепер у другому порядку за електрон-іонною взаємодією наступний член квантового кінетичного рівняння

$$(\Phi, X_1) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) \mathbf{I}(0) \right\rangle E = \frac{e\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \mathbf{k} \mathbf{k}' \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) a_{\mathbf{k}'}(0) a_{\mathbf{k}'}(0) \right\rangle E.$$

Середні, що входять у праву частину останнього рівняння, необхідно обчислити в другому порядку теорії збурень. Для цього представимо середнє від добутку чотирьох операторів народження та знищення сумою всіх можливих парних добутків

$$\left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(0)a_{\mathbf{k}}(0)a_{\mathbf{k}}^{+}(0)a_{\mathbf{k}}(0)\right\rangle = \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(0)a_{\mathbf{k}}(0)\right\rangle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(0)a_{\mathbf{k}}^{+}(0)\right\rangle + \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(0)a_{\mathbf{k}}(0)\right\rangle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(0)a_{\mathbf{k}}(0)\right\rangle \right\rangle.$$

Тут внутрішнє усереднення виконується лише за координатами електронної підсистеми, а зовнішнє - іонної. Другий доданок не дає внесок у відповідну суму через її симетрію при підсумовуванні за хвильовими векторами **k** та **k**'. Зручно виділити з того доданку, що залишається, діагональний та недіагональний складові

$$(\Phi, X_{1}) = (\Phi, X_{1,1}) + (\Phi, X_{1,2}).$$

$$(\Phi, X_{1,1}) = \frac{e\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k}} k^{2} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(0)a_{\mathbf{k}}(0) \right\rangle \left\langle a_{\mathbf{k}}(0)a_{\mathbf{k}}^{+}(0) \right\rangle \right\rangle E,$$

$$(\Phi, X_{1,2}) = \frac{e\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \mathbf{k} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(0)a_{\mathbf{k}'}(0) \right\rangle \left\langle a_{\mathbf{k}'}(0)a_{\mathbf{k}}^{+}(0) \right\rangle \right\rangle E,$$

Кожний співмножник першого доданку можна так представити у першому порядку теорії збурень

$$\langle a_{\mathbf{k}}^{\dagger}a_{\mathbf{k}'}\rangle = -\langle a_{\mathbf{k}'}a_{\mathbf{k}}^{\dagger}\rangle = w(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)\rho^{i}(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\frac{n_{0}(k)-n_{0}(k')}{\varepsilon_{k}-\varepsilon_{k'}},$$

Тепер у другому порядку теорії збурень

$$(\Phi, X_{1,2}) = -\frac{N}{V^2} \frac{e\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \mathbf{k} \mathbf{k}' w^2 (|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) S(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) \frac{\left[n_0(k) - n_0(k')\right]^2}{\left(\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}\right)^2} E.$$

Далі ми врахуємо,що

$$\left[n_0(k) - n_0(k') \right]^2 =$$

= $n_0(k) \left[1 - n_0(k') \right] + n_0(k') \left[1 - n_0(k) \right] - n_0(k) \left[1 - n_0(k') \right] - n_0(k') \left[1 - n_0(k') \right] .$

Об'єднуючи ($\Phi, X_{1,2}$) та (Φ, X_2), отримуємо

$$(\Phi, X_{1,2}) + (\Phi, X_2) = \\ \times \{ 2n_0(\mathbf{k})[1 - n_0(\mathbf{k})] - n_0(\mathbf{k})[1 - n_0(\mathbf{k}')] - n_0(\mathbf{k}')[1 - n_0(\mathbf{k})] \} E.$$

Останній вираз істотно спрощується у разі сильно виродженого або класичного електронного газу. Перший випадок реалізується для металів, другий - для повністю іонізованої класичної плазми цих металів. Для металів $k_BT \ll \varepsilon_F$ і у цьому разі отриманий вираз можна представити так

$$\frac{(\Phi, X_{1,2})}{k_B T} + \frac{(\Phi, X_2)}{k_B T} = \frac{N}{k_B T V^3} \frac{e\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left| \frac{k^2}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})^2} w^2 (|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) S(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) \times n_0(\mathbf{k}) \left[1 - n_0(\mathbf{k}) \right] \left\{ 2 - \frac{1 - n_0(\mathbf{k}')}{1 - n_0(\mathbf{k})} - \frac{n_0(\mathbf{k}')}{n_0(\mathbf{k})} \right\} E.$$

Враховуючи, що при низьких температурах

$$\frac{n_0(\mathbf{k})[1-n_0(\mathbf{k})]}{k_B T} = \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_F),$$

отримуємо, що

$$\delta(\varepsilon_k - \varepsilon_F) \frac{1}{1 - n_0(\mathbf{k})} = \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_F) \frac{1}{n_0(\mathbf{k})} = 2\delta(\varepsilon_k - \varepsilon_F).$$

та

$$\frac{(\Phi, X_{1,2})}{k_B T} + \frac{(\Phi, X_2)}{k_B T} = 0$$

Таким чином, в граничному випадку низьких температур внесок перехресних процесів розсіювання в електричний опір дорівнює нулю. Природно, що цей внесок буде відмінним від нуля при врахуванні температурних поправок.

Розглянемо тепер класичний електронний газ. Тут можна знехтувати добутком функцій розподілу електронів провідності по відношенню до їх першого степеню. Тоді

$$(\Phi, X_{1,2}) + (\Phi, X_2) = \frac{N}{V^3} \frac{4e\hbar m}{\hbar^3} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{n_0(k)}{(k+k')(k-k')} w^2(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)S(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)E.$$

Надамо інтегралу максимально простий вигляд для спрощення подальших числових розрахунків. Після переходу від підсумовування до інтегрування у сферичних координатах нам потрібно зінтегрувати лише за двома модулями хвильових векторів та кутом між ними. У цьому разі

$$(\Phi, X_{1,2}) + (\Phi, X_2) = E \frac{N}{V} \frac{2e\hbar m}{\pi^4 \hbar^3} \int_0^\infty dk k n_0(k) \int_0^\infty dk' \frac{k'}{(k+k')(k-k')} \int_{|k-k'|}^{k+k'} w^2(q) S(q) q dq .$$

§ 2. 7. Перенормування енергії вільних електронів

У третьому рівнянні ланцюга для шуканої функції Гріна збережемо члени, що відповідають перенормуванню енергії вільних електронів у другому рівнянні ланцюга, тобто

$$\frac{\left\langle \left\langle W(-\mathbf{q})W(-\mathbf{q}')W(\mathbf{q}')a_{\mathbf{k}}^{+}(t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)I_{z}(0)\right\rangle \right\rangle_{\omega}}{\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'}+\hbar\omega} - \frac{\left\langle \left\langle W(-\mathbf{q})W(-\mathbf{q}')W(\mathbf{q})a_{\mathbf{k}}^{+}(t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)I_{z}(0)\right\rangle \right\rangle_{\omega}}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}-\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}+\hbar\omega}.$$

Ці члени наступним чином модифікують друге рівняння ланцюга

$$\begin{split} \left(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega\right) &\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)\rho^{i}(-\mathbf{q})a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle \right\rangle_{\omega} = \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(0)\rho^{i}(-\mathbf{q})a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(0)\mathbf{I}(0)\right\rangle + \\ + V^{-1}w(q) &\left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)\rho(-\mathbf{q})\rho(-\mathbf{q})\rho(\mathbf{q})a_{\mathbf{k}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle \right\rangle_{\omega} - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{+}(t)\rho(\mathbf{q})\rho(-\mathbf{q})a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} + \\ + V^{-2}\sum_{\mathbf{q}'} w^{2}(q') &\left\{ \frac{\left\langle \left\langle \rho(-\mathbf{q})\rho(-\mathbf{q}')\rho(\mathbf{q}')a_{\mathbf{k}}^{+}(t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)\mathbf{I}_{z}(0)\right\rangle \right\rangle_{\omega}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'} + \hbar\omega} - \\ &- \frac{\left\langle \left\langle \rho(-\mathbf{q})\rho(-\mathbf{q}')\rho(\mathbf{q}')a_{\mathbf{k}}^{+}(t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)\mathbf{I}_{z}(0)\right\rangle \right\rangle_{\omega}}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega} \right\} + \\ &+ V^{-1}\sum_{\mathbf{q}'} w(q') \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)\rho(-\mathbf{q})\rho(-\mathbf{q}')a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle \right\rangle_{\omega} - \\ &- \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^{+}(t)\rho(\mathbf{q})\rho(-\mathbf{q}')a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\}. \end{split}$$

Формально після розчеплення функцій Гріна, що містять слабко пов'язані середні, це рівняння можна записати у вигляді

$$\left(\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega\right) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)\rho^{i}(-\mathbf{q})a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle \right\rangle_{\omega} = \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(0)\rho^{i}(-\mathbf{q})a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(0)\mathbf{I}(0)\right\rangle + \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(0)\rho^{i}(-\mathbf{q})a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(0)\mathbf{I}(0)\right\rangle \right\rangle_{\omega}$$

$$+V^{-1}w(q)\left\{\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)\rho\left(-\mathbf{q}\right)\rho\left(\mathbf{q}\right)a_{\mathbf{k}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle\right\rangle_{\omega}-\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{+}(t)\rho\left(\mathbf{q}\right)\rho\left(-\mathbf{q}\right)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle\right\rangle_{\omega}\right\}+V^{-1}\sum_{\mathbf{q}'}\left\{w(\mathbf{q}')\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t)\rho\left(-\mathbf{q}\right)\rho\left(-\mathbf{q}'\right)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle\right\rangle_{\omega}-\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^{+}(t)\rho(\mathbf{q})\rho(-\mathbf{q}')a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle\right\rangle_{\omega}\right\},$$

де у статичному випадку

$$\begin{split} &\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \frac{N}{V^2} \sum_{\mathbf{q}'} \frac{w^2(q')S(q')}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'} + i\delta} , \\ &\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \frac{N}{V^2} \sum_{\mathbf{q}'} \frac{w^2(q')S(q')}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + i\delta} . \end{split}$$

Тепер внесок другого порядку у ймовірність переходу електронів між станами містить перенормовані енергії, тобто враховує ефекти четвертого порядку

$$L(\mathbf{k}',\mathbf{k}) = 3 \frac{2\pi N}{V\hbar} \frac{w^2(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)}{\varepsilon^2(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)} S(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|) \frac{1}{\pi} \frac{\Sigma''(k,k')}{[\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}'}+\Sigma'(k,k')]^2 + [\Sigma''(k,k')]^2},$$

де

$$\begin{split} \Sigma'(k,k') &= -\frac{N}{V^2} P \sum_{\mathbf{q}}' w^2(q) S(q) \left\{ \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}} + \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}} \right\}, \\ \Sigma''(k,k') &= \pi \frac{N}{V^2} \sum_{\mathbf{q}}' w^2(q) S(q) \left\{ \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}) + \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}) \right\}. \end{split}$$

У сферичних координатах кратність інтегрування можна зменшити

$$\Sigma'(k,k') = \frac{m}{v_0 2\pi^2 \hbar^2} \int_0^\infty dq q^2 w^2(q) S(q) \times \left[\ln \left| \frac{q^2 + 2kq + k^2 - k'^2}{q^2 - 2kq + k^2 - k'^2} \right| + \ln \left| \frac{q^2 - 2k'q - k^2 + k'^2}{q^2 + 2k'q - k^2 + k'^2} \right| \right].$$

Аналогічно,

$$\Sigma''(k,k') = \frac{m}{4\pi\hbar^2 v_0} \int_0^\infty dq q^2 w^2(q) S(q) \times \\ \times \Big[\Theta(q^2 - 2kq + k^2 - k'^2) + \Theta(q^2 - 2k'q - k^2 + k'^2) \Big]$$

Внесок третього порядку у ймовірність переходу електронів між станами також міститиме перенормовані енергії вільних електронів, тобто враховує ефекти п'ятого порядку тощо.

§ 2. 8. Функція розподілу електронів провідності

Розглянемо тепер польовий член кінетичного рівняння

$$(\Phi, X_{1,1}) = \frac{e\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k}} k^2 \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) \right\rangle \left\langle a_{\mathbf{k}}^-(0) a_{\mathbf{k}}^+(0) \right\rangle \right\rangle E,$$

Функцію розподілу електронів запишемо через відповідну загаяну антикомутаторну функцію Гріна

$$\left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(0)a_{\mathbf{k}}(0)\right\rangle = n(k) = -\frac{\hbar}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathrm{Im}\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t), a_{\mathbf{k}}(0)\right\rangle \right\rangle_{\omega}}{1 + \exp(-\hbar\omega/k_{B}T)} d\omega , \qquad (2)$$

Рівняння руху для цієї функції Гріна має вигляд

$$\left(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \hbar \omega \right) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t), a_{\mathbf{k}}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \left\langle \left[a_{\mathbf{k}}^{+}(0), a_{\mathbf{k}}(0) \right]_{+} \right\rangle - - V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} w(q) \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{+}(t), a_{\mathbf{k}}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}.$$

Наступне рівняння ланцюга буде мати подібний вигляд

$$\left(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \mu + \hbar \omega \right) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{+}(t), a_{\mathbf{k}}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \left\langle \left[a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{+}(0), a_{\mathbf{k}}(0) \right]_{+} \right\rangle - V^{-1} w(q) \left\langle \left\langle \rho\left(\mathbf{q}\right) \rho\left(-\mathbf{q}\right) a_{\mathbf{k}}^{+}(t), a_{\mathbf{k}}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - V^{-1} \sum_{\mathbf{q}'} w(q') \left\langle \left\langle \rho\left(\mathbf{q}\right) \rho\left(\mathbf{q}'\right) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'}^{+}(t), a_{\mathbf{k}}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}$$

Якщо обмежитися двома рівняннями ланцюга, то перенормування енергії вільного електрона відбудеться у другому порядку теорії збурень. У цьому разі система рівнянь матиме вигляд

$$\left(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \hbar\omega\right) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t), a_{\mathbf{k}}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = 1 - V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} w(q) \left\langle \left\langle \rho\left(\mathbf{q}\right) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{+}(t), a_{\mathbf{k}}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega},$$

$$\left(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \mu + \hbar\omega\right) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{+}(t), a_{\mathbf{k}}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = -V^{-1} w(q) \left\langle \left\langle \rho\left(\mathbf{q}\right) \rho\left(-\mathbf{q}\right) a_{\mathbf{k}}^{+}(t), a_{\mathbf{k}}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}.$$

Об'єднуючи ці рівняння, отримуємо

$$\left(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \hbar\omega\right) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t), a_{\mathbf{k}}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = 1 + \frac{N}{V^{2}} \sum_{\mathbf{q}} \frac{w^{2}(q)S(q)}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \mu + \hbar\omega} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t), a_{\mathbf{k}}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}$$

або

$$\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t), a_{\mathbf{k}}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \frac{1}{\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} - \mu + \hbar\omega}$$

де

$$\begin{split} \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} &= \varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma(k, \mu, \omega) , \\ \Sigma(k, \mu, \omega) &= \Sigma'(k, \mu, \omega) + i\Sigma''(k, \mu, \omega) , \\ \Sigma'(k, \mu, \omega) &= -\frac{N}{V^2} P \sum_{\mathbf{q}} \frac{w^2(q)S(q)}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \mu + \hbar \omega} , \\ \Sigma''(k, \mu, \omega) &= \pi \frac{N}{V^2} \sum_{\mathbf{q}} w^2(q)S(q)\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \mu + \hbar \omega) , \end{split}$$

Звідкіля

$$\operatorname{Im}\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t), a_{\mathbf{k}}(0)\right\rangle\right\rangle_{\omega} = -\frac{\Sigma''(k, \mu, \omega)}{\left[\varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma'(k, \mu, \omega) - \mu + \hbar\omega\right]^{2} + \left[\Sigma''(k, \mu, \omega)\right]^{2}},$$

тепер

$$n(k) = \frac{\hbar}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Sigma''(k,\mu,\omega)}{\left[\varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma'(k,\mu,\omega) - \mu + \hbar\omega\right]^{2} + \left[\Sigma''(k,\mu,\omega)\right]^{2}} \frac{1}{1 + \exp(-\hbar\omega/k_{B}T)} d\omega,$$

Легко бачити, що у разі відсутності взаємодії електронів з іонами, інтегранда містить дельта-функцію і інтеграл просто дорівнює функції Фермі-Дірака. Якщо взаємодію враховувати, то інтеграл можна обчислити за допомогою теореми про лишки. Перші дві особливі точки ми знайдемо з розв'язку рівняння

$$\hbar\omega = \mu - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma'(k,\mu,\omega) \pm i\Sigma''(k,\mu,\omega)$$

методом ітерацій. У нульовому наближенні

$$\hbar\omega^{(0)} = \mu - \varepsilon_{\mathbf{k}}.$$

В першому наближенні

$$\hbar\omega_{-} = \mu - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma'(k) - i\Sigma''(k),$$

$$\hbar \omega_{\!\scriptscriptstyle +} = \mu - \varepsilon_{\!\scriptscriptstyle \mathbf{k}} - \Sigma'(k) + i \Sigma''(k) \,.$$

Тут

$$\Sigma(k) = -\frac{N}{V^2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{w^2(q)S(q)}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\delta}$$

Інші особливі точки наступні

$$\hbar \omega_n = i\pi k_B T (2n+1), \ n \in \mathbb{Z}$$
.

Якщо в якості замкненого контуру взяти контур, складений з дійсної осі та півкола нескінченно великого радіуса, що лежить у верхній півплощині з центром у початку координат, то інтеграл буде дорівнювати

$$n(k) = \frac{1}{1 + \exp[(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma'(k) - i\Sigma''(k) - \mu) / k_{B}T]} + 2ik_{B}T \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Sigma''(\mu, \omega_{n})}{[\varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma'(\mu, \omega_{n}) - \mu + \hbar\omega_{n}]^{2} + [\Sigma''(\mu, \omega_{n})]^{2}}.$$

Тут ми врахували, що інтеграл за півколом нескінченно великого радіуса дорівнює нулю. Вважаючи масовий оператор малою величиною, другий доданок у правій частині останнього виразу можна істотно спростити, вважаючи що $\Sigma(\mu, \omega_n) = \Sigma(k)$. Тоді

$$n(k) = \frac{1}{1 + \exp[(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma'(k) - i\Sigma''(k) - \mu) / k_{B}T]} + 2ik_{B}T \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Sigma''(k)}{[\varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma'(k) - \mu + \hbar\omega_{n}]^{2} + [\Sigma''(k)]^{2}}.$$

Якщо контур інтегрування замкнути у нижній півплощині, то результат буде наступним

$$n(k) = \frac{1}{1 + \exp[(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma'(k) + i\Sigma''(k) - \mu) / k_{B}T]} - 2ik_{B}T \sum_{n=-\infty}^{-1} \frac{\Sigma''(k)}{[\varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma'(k) - \mu + \hbar\omega_{n}]^{2} + [\Sigma''(k)]^{2}}.$$

Провівши у другій сумі заміну індексу підсумовування $n \rightarrow -n$, отримаємо

$$n(k) = \frac{1}{1 + \exp[(\varepsilon_{k} + \Sigma'(k) + i\Sigma''(k) - \mu) / k_{B}T]} - \frac{1}{2ik_{B}T\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Sigma''(k)}{[\varepsilon_{k} + \Sigma'(k) - \mu - \hbar\omega_{n}]^{2} + [\Sigma''(k)]^{2}}}.$$

Для зручності візьмемо півсуму обох результатів і остаточно запишемо

$$n(k) = \operatorname{Re} \frac{1}{1 + \exp[(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma'(k) - i\Sigma''(k) - \mu) / k_{B}T]} - 2k_{B}T \sum_{n=0}^{\infty} \operatorname{Im} \frac{\Sigma''(k)}{[\varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma'(k) - \mu + \hbar\omega_{n}]^{2} + [\Sigma''(k)]^{2}}.$$

Видно, що другий доданок для виродженого електронного газу має порядок величини $(k_B T / \varepsilon_F)^2$. У граничному випадку низьких температур ним можна знехтувати. Зазначимо, що з точки зору параметра $(k_B T / \varepsilon_F)^2$, малими можна вважати навіть температури плавлення металів. Таким чином, з високою точністю при низьких температурах можна вважати

$$n(k) = \operatorname{Re} \frac{1}{1 + \exp[(\varepsilon_{k} + \Sigma'(k) - i\Sigma''(k) - \mu)/k_{B}T]}.$$

Зауважимо, що при $T \rightarrow 0$ функція розподілу електронів провідності і при врахуванні взаємодії електронів з іонами має вигляд сходинки. При цьому

$$\frac{n(k)[1-n(k)]}{k_{B}T} = \delta[\varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma'(k) - \mu].$$

У сферичних координатах можна істотно спростити вираз для масового оператора електронів, що взаємодіють з іонами. Дійсно

$$\Sigma'(k) = \frac{m}{2\pi^2 \hbar^2 v_0} \int_0^\infty dq q w^2(q) S(q) \ln \left| \frac{2k - q}{2k + q} \right|.$$

$$\Sigma''(k) = \frac{m}{4\pi \hbar^2 v_0} \int_0^{2k} w^2(q) S(q) q dq.$$

§ 2. 9. Густина станів електронів

Згідно означення, густина станів електронів провідності наступним чином виражається через загаяну двочасову функцію Гріна

$$G(\omega) = \frac{1}{\pi} \sum_{\mathbf{k}} \operatorname{Im} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}(t), a_{\mathbf{k}}^{+}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega + i\delta}.$$

Рівняння руху для такої функції Гріна має вид

$$\left(-\varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega \right) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}(t), a_{\mathbf{k}}^{+}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \left\langle \left[a_{\mathbf{k}}(0), a_{\mathbf{k}}^{+}(0) \right]_{+} \right\rangle + V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} w(q) \left\langle \left\langle \rho\left(\mathbf{q}\right) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t), a_{\mathbf{k}}^{+}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}$$

Тут ми використали оператор Гамільтона для системи з фіксованою кількістю частинок. Наступне рівняння ланцюга матиме подібний вид

$$\left(-\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}+\hbar\omega\right)\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t),a_{\mathbf{k}}^{+}(0)\right\rangle\right\rangle_{\omega}=\left\langle\left[a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(0),a_{\mathbf{k}}^{+}(0)\right]_{+}\right\rangle+ +V^{-1}w(q)\left\langle\left\langle\rho\left(\mathbf{q}\right)\rho\left(-\mathbf{q}\right)a_{\mathbf{k}}^{+}(t),a_{\mathbf{k}}(0)\right\rangle\right\rangle_{\omega}+ +V^{-1}\sum_{\mathbf{q}'}w(q')\left\langle\left\langle\rho\left(\mathbf{q}\right)\rho\left(\mathbf{q}'\right)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'}(t),a_{\mathbf{k}}^{+}(0)\right\rangle\right\rangle_{\omega} \right\}$$

Якщо обмежитися двома рівняннями ланцюга, то перенормування енергії вільного електрона буде здійснене у другому порядку теорії збурень. У цьому разі система рівнянь матиме вигляд

$$(-\varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}(t), a_{\mathbf{k}}^{+}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = 1 + V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} w(q) \left\langle \left\langle \rho\left(\mathbf{q}\right) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t), a_{\mathbf{k}}^{+}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega},$$

$$(-\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t), a_{\mathbf{k}}^{+}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = V^{-1} w(q) \left\langle \left\langle \rho\left(\mathbf{q}\right) \rho\left(-\mathbf{q}\right) a_{\mathbf{k}}(t), a_{\mathbf{k}}^{+}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}.$$

Об'єднуючи ці рівняння, отримаємо

$$\left(-\varepsilon_{\mathbf{k}}+\hbar\omega\right)\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}(t),a_{\mathbf{k}}^{+}(0)\right\rangle\right\rangle_{\omega}=1+\frac{N}{V^{2}}\sum_{\mathbf{q}}\frac{w^{2}(q)S(q)}{-\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}+\hbar\omega}\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^{+}(t),a_{\mathbf{k}}(0)\right\rangle\right\rangle_{\omega}\right\rangle$$

або

$$\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}(t), a_{\mathbf{k}}^{+}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \frac{1}{-\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} + \hbar\omega},$$

де

$$\begin{split} &\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma(k, \omega) \,, \\ &\Sigma(k, \omega) = \Sigma'(k, \omega) + i\Sigma''(k, \omega) \,, \\ &\Sigma'(k, \omega) = \frac{N}{V^2} P \sum_{\mathbf{q}} \frac{w^2(q)S(q)}{-\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar \omega} \,, \\ &\Sigma''(k, \omega) = -\pi \frac{N}{V^2} \sum_{\mathbf{q}} w^2(q)S(q)\delta(-\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar \omega) \,, \end{split}$$

Звідси

$$\operatorname{Im}\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}(t), a_{\mathbf{k}}^{+}(0)\right\rangle\right\rangle_{\omega} = \frac{\Sigma''(k, \omega)}{\left[-\varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma'(k, \omega) + \hbar\omega\right]^{2} + \left[\Sigma''(k, \omega)\right]^{2}},$$

тепер

$$G(\omega) = \frac{V}{\pi^3} \int_0^\infty dk k^2 \frac{\Sigma''(k,\omega)}{\left[-\varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma'(k,\omega) + \hbar\omega\right]^2 + \left[\Sigma''(k,\omega)\right]^2}$$

Легко бачити, що у разі відсутності взаємодії електронів з іонами інтегранда містить дельтафункцію і інтеграл просто дорівнює густині станів ідеального електронного газу

$$G_0(\varepsilon) = \frac{Vm}{\pi^2 \hbar^2} \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}$$
.

Якщо взаємодію враховувати, то інтеграл можна обчислити за допомогою теореми про лишки. Дві особливі точки ми знайдемо з розв'язку рівняння

 $\hbar\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma'(k,\omega) \pm i\Sigma''(k,\omega)$

методом ітерацій. У нульовому наближенні

$$\hbar\omega_{-} = \varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma'(k) + i\Sigma''(k),$$

у першому наближенні

$$\hbar\omega_{+} = \varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma'(k) - i\Sigma''(k) \,.$$

Тут дійсна і уявна частини масового оператора мають такий же вигляд як і у випадку функції розподілу електронного газу

$$\Sigma'(k) = \frac{N}{V^2} P \sum_{\mathbf{q}} \frac{w^2(q)S(q)}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}},$$

$$\Sigma''(k) = -\pi \frac{N}{V^2} \sum_{\mathbf{q}} w^2(q)S(q)\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})$$

У інтегралі, що визначає густину станів, зручно провести наступну заміну змінної інтегрування

$$G(\omega) = \frac{Vm}{\pi^{3}\hbar^{2}} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^{2}}} \int_{0}^{\infty} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon} \frac{\Sigma''(\varepsilon, \omega)}{\left[-\varepsilon + \Sigma'(\varepsilon, \omega) + \hbar\omega\right]^{2} + \left[\Sigma''(\varepsilon, \omega)\right]^{2}}$$

У цьому випадку до особливих точках підінтегральної функції, знайдених раніше, додається ще точка галуження на початку координат. Виконуючи розріз уздовж дійсної додатної півосі, в якості замкненого контуру слід взяти контур, що складається з країв розрізу, кола нескінченно малого радіусу, що охоплює початок координат, та кола нескінченно великого радіуса з центром у початку координат. У цьому разі інтеграл за замкненим контуром дорівнює сумі лишків у двох знайдених особливих точках. Інтеграли вздовж кіл дорівнюють нулю, інтеграли вздовж верхньої і нижньої границь розрізу рівні. Таким чином,

$$G(\varepsilon_k) = \frac{Vm}{\pi^2 \hbar^2} \operatorname{Re} \sqrt{\frac{2m\tilde{\varepsilon_k}}{\hbar^2}}.$$

§ 2. 10. Четвертий порядок теорії збуджень

Врахування членів четвертого порядку теорії збурень вимагає використання функції розподілу взаємодіючого електронного газу. Скористаємося отриманим вище виразом при $T \rightarrow 0$

$$\frac{n(k)[1-n(k)]}{k_{B}T} = \delta[\varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma'(k) - \mu],$$

де $\Sigma'(k)$ - дійсна частина масового оператора електронів провідності. Тепер кінетичне рівняння матиме вигляд

$$\frac{e\hbar}{mk_BT}\mathbf{k}n(\mathbf{k})[1-n(\mathbf{k})]\mathbf{E} = \frac{1}{k_BT}\sum_{\mathbf{k}'} \left[\Phi(\mathbf{k}) - \Phi(\mathbf{k}')\right]n(\mathbf{k}')[1-n(\mathbf{k})]L(\mathbf{k}',\mathbf{k})$$

Тут для електропровідності ми опустили внесок від перехресних процесів, оскільки їх роль для електричного опору в четвертому порядку теорії збурень виявилась незначною. Тепер польовий внесок у коефіцієнт електричного опору запишеться так

$$\frac{(\Phi, X_{1,1})}{k_B T} = \frac{e\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k}} k^2 \delta[\varepsilon_k + \Sigma'(k) - \mu] E,$$

Ввівши нову змінну - енергію електрона $\varepsilon = \varepsilon_k + \Sigma'(k)$ і переходячи від суми за хвильовим вектором до інтегрування за енергією, отримаємо

$$\frac{(\Phi, X_{1,1})}{k_B T} = E \frac{e\hbar}{m} \int_0^\infty \delta(\varepsilon - \mu) k^2(\varepsilon) G(\varepsilon) d\varepsilon$$

Тут $G(\varepsilon)$ - густина станів взаємодіючого електронного газу. Враховуючи, що при нульовій температурі $\mu = \varepsilon_F$, маємо

$$\frac{(\Phi, X_{1,1})}{k_{\scriptscriptstyle B}T} = E \frac{e\hbar}{m} k_{\scriptscriptstyle F}^2 G(\varepsilon_{\scriptscriptstyle F}) \,.$$

Ймовірність переходів між станами тепер має вигляд

$$L(\mathbf{k}',\mathbf{k}) = 3 \frac{2\pi N}{V\hbar} \frac{w^2(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)}{\varepsilon^2(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)} S(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|) \frac{1}{\pi} \frac{\Sigma''(k,k')}{[\varepsilon_k - \varepsilon_{k'} + \Sigma'(k,k')]^2 + [\Sigma''(k,k')]^2} \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}) + 3 \frac{4\pi N}{V\hbar^3} \sum_{\mathbf{k}''} \frac{w(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)}{\varepsilon(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)} \frac{w(|\mathbf{k}'-\mathbf{k}''|)}{\varepsilon(|\mathbf{k}'-\mathbf{k}''|)} \frac{w(|\mathbf{k}''-\mathbf{k}|)}{\varepsilon(|\mathbf{k}'-\mathbf{k}'|)} S(|\mathbf{k}-\mathbf{k}',\mathbf{k}'-\mathbf{k}'',\mathbf{k}''-\mathbf{k}) \times \frac{1}{\pi} \frac{\Sigma''(k,k')}{[\varepsilon_k - \varepsilon_{k'} + \Sigma'(k,k')]^2 + [\Sigma''(k,k')]^2} \frac{\varepsilon_k - \varepsilon_{k''} + \Sigma'(k,k'')}{[\varepsilon_k - \varepsilon_{k''} + \Sigma'(k,k'')]^2 + [\Sigma''(k,k'')]^2} + \dots$$

Тут, для спрощення, ми не виписали явно перенормований член четвертого порядку. Зауважимо, що при врахування ефектів четвертого порядку перенормування енергій досить враховувати лише в члені другого порядку. Відповідно,

$$\frac{1}{k_B T} (\Phi, \hat{L} \Phi) = \frac{1}{2k_B T} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} (k^2 + k'^2 - 2\mathbf{k}\mathbf{k}') n(\mathbf{k}') [1 - n(\mathbf{k})] L(\mathbf{k}', \mathbf{k}).$$

Враховуючи, що ймовірність переходу пропорційна дельта-функції для різниці модулів своїх аргументів, останній вираз можна записати наступним чином

$$\frac{1}{k_B T} (\Phi, \hat{L} \Phi) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{n(\mathbf{k})[1 - n(\mathbf{k})]}{k_B T} k^2 \sum_{\mathbf{k}'} [1 - \cos(\mathbf{k}^{\mathbf{k}} \mathbf{k}')] L(\mathbf{k}', \mathbf{k}).$$

Зауважимо, що саме поняття часу релаксації має сенс тільки при виконанні останнього співвідношення. Переходячи в першій сумі до інтегрування за енергією, отримаємо

$$\frac{1}{k_B T} (\Phi, \hat{L} \Phi) = k_F^2 G(\varepsilon_F) \sum_{\mathbf{k}'} [1 - \cos(\mathbf{k}^{\mathbf{k}} \mathbf{k}')] L(\mathbf{k}', \mathbf{k})$$

Тепер вираз для коефіцієнту електричного опору буде таким

$$\rho = \frac{m}{e^2 n_e} \frac{G_0(\varepsilon_F)}{G(\varepsilon_F)} \frac{1}{\tau(\varepsilon_F)}$$

де ми ввели густину станів вільних електронів

$$G_0(\varepsilon_F) = V \frac{m}{\pi^2 \hbar^2} k_F$$

Та обернений час релаксації

$$\frac{1}{\tau(\varepsilon_F)} = \frac{1}{3V} \sum_{\mathbf{k}'} L(\mathbf{k}', \mathbf{k}) [1 - \cos(\mathbf{k}^{\wedge} \mathbf{k}')],$$

Тут вектор Фермі слід обчислювати для взаємодіючого електронного газу. Загальний вираз для внеску четвертого порядку в обернений час релаксації був отриманий ще в роботах [13, 14]. Він не має практичної цінності через свою громіздкість. Тому тут ми його не наводимо. Актуальною залишається задача наближеного підсумовування всього ряду теорії збурень для оберненого часу релаксації.

Висновки:

Нами на основі варіаційного принципу отриманий вираз для коефіцієнту електричного опору простих невпорядкованих металів з точністю не нижче четвертого порядку теорії збурень за електрон-іонною взаємодією. Фактично мова йде про врахування всіх можливих поправок порядку $\hbar/\varepsilon_F \tau$ в рамках дифракційної моделі металу. При цьому іонна підсистема вважається статичною, а температурні поправки не враховуються. Попередній аналіз показує, що явне врахування електрон-електронної взаємодії, тобто вихід за рамки дифракційної моделі металу, може давати внесок у четвертому порядку теорії збурень, якщо вважати також і його малим параметром системи.

Коефіцієнт електропровідності визначається не тільки часом релаксації, але і густиною станів електронів провідності. Цей факт надзвичайно важливий для пояснення експериментально встановлених відхилень сталої Холла рідких металів від сталої Холла ідеального електронного газу. Залежність коефіцієнта електричного опору від густини станів відіграє істотну роль і при поясненні поведінки опору невпорядкованих металів поблизу переходу метал-діелектрик. Саме введення часу релаксації можливо лише у другому та третьому порядках теорії збурень. При врахуванні членів четвертого порядку таке введення є вже наближенням, яке працює тим гірше, чим більше безрозмірний параметр $\hbar/\varepsilon_F \tau$.

Виявилося, що перехресні процеси розсіяння електронів провідності при гранично низьких температурах у четвертому порядку теорії збурень не дають внеску в електричний опір простих невпорядкованих металів, на відміну від випадку повністю іонізованої плазми. При відмінних від нуля температурах вони призводять до порушення закону Відемана - Франца.

Параметри розчеплення функцій Гріна старших порядків, що виникають при отриманні квантового кінетичного рівняння, вибрані з умови повного збігу рівняння Больцмана та квантового кінетичного рівняння в нижчому порядку теорії збурень. Це дозволяє надати ясний фізичний зміст процедурі розчеплення, а саме: виконання рівняння детального балансу, і максимально зблизити структури цих рівняння при врахуванні членів вищих порядків теорії збурень у квантовому кінетичному рівнянні.

Список використаної літератури

- 1. Shvets T.V., Shvets V.T., Theoretical and Mathematical Physics 166, 243 (2011).
- 2. Shvets T.V., Shvets V.T., The Physics of Metals and Metallography 111, 339 (2011).
- 3. Ziman J. M. A., Phil. Mag. 6, 1013 (1961).
- 4. Швець В. Т. Метод функцій Гріна в теорії металів. Одеса: Латстар, 2002. 400 с.
- 5. Springer B., Phys. Rev. 136, 115 (1964).
- 1. Neal T., Phys. Rev. 169, 508 (1968).
- 2. Neal T., Phys. Fluid 13, 249 (1970).
- 3. Ashcroft N. W., Schaich W., Phys. Rev. B 1, 1370 (1970).
- 4. Ashcroft N .W., Schaich W., Phys. Rev. B 3, 1511 (1971).
- 5. Bringer A., Wagner D., Z. Phys. 241, 295 (1971).
- 6. Popielawski J., Physica 78, 97 (1974).
- 7. Gorecki J., Popielawski J., J. Phys. F 13, 2107 (1983).
- 8. Швец В.Т., Теор. и мат. физ. 86, 111 (1991).
- 9. Shvets V.T., Materials Science and Engineering B, 26, 141 (1994).
- 10. Швец В.Т., Белов Э.В., Кущак А.В., Металлофиз. новейшие технол. 20, 3 (1998).
- 11. Швец В. Т., Белов Э.В., Укр. фіз. журн. 44, 1408 (1999).
- 12. Shvets V. T., Belov E. V., Acta Physica Polonica A 96, 403 (1999).

13. Швец В.Т., Металлофиз. новейшие технол. 23, 745 (2001).

14. Shvets V., Savenko S., Datsko S., Condensed Matter Physics 5 (31), 511 (2002).

15. Швец В. Т., Физ. металлов и металловедение 103, 346 (2007).

16. Швец В. Т., Журн. эксперим. и теор. физ. 131, 743 (2007).

17. Швец В. Т., Власенко А. Г., Буханенко А. Д., Письма в Жур.эксперим.и теор.физ. **86**, 625 (2007).

18. Зубарев Д. Н., Морозов В. Г., Рёпке Г. Статистическая механика неравновесных процессов. Т. 2, Физматлит, М., 2002.

19. Плакида Н.М., Журн. эксперим. и теор. физ. 53, 2041 (1967).

20. Тябликов С. В. Методы квантовой теории магнетизма, Наука, М., 1975.

21. Займан Дж., Электроны и фононы. Теория явлений переноса в твердых телах, Иностранная литература, М., 1962.

Додаткова література

1. Якібчук П.М., Швець В.Т. Моделі фізики металів. Львів: Львівський національний університет, 2012, 650 с.

2. Швець В.Т. Фізика невпорядкованих металів. Одеса: Маяк, 2007, 512 с.

РОЗДІЛ З. Ефективна взаємодія іонів в металах

§ 3. 1. Перехід водню у металічний стан

Водень є найпоширенішим елементом у всесвіті. Наше Сонце в основному складається з водню, який знаходиться у стані повністю іонізованої класичної плазми. На водень в металічному стані припадає основна частина маси планет сонячної системи. Зокрема, центральна область Юпитера, радіус якої дорівнює 0.8 радіуса планети, складається з водню у металічному стані, який знаходиться під тиском 1.5 - 60 Мбар та температурі 10000 – 20000 *К*. З практичної точки зору металічний водень цікавий тим, що очікується його надпровідність при кімнатних температурах, одночасна надпровідність і надплинність, його безпрецедентна ефективність в якості ракетного палива нового покоління.

Можливість існування металічного водню була вперше передбачена Вігнером і Хантінгтоном [1] у 1935 році. Очікувалось, що при високих тисках водень має перейти з двоатомного молекулярного стану ізолятора в одноатомними стан з металічною провідністю. У наступні роки теоретичному опису його властивостей було присвячено ряд робіт [2, 3].

Якісний прорив у дослідженні металічному водню стався після низки експериментальних робіт по ударному стиску як молекулярного водню в рідкому стані, так і водневої і дейтерієвої плазми, де виявлене різке зростання електропровідності при певних значеннях густини, тиску та температури [4, 5]. Конкретні значення цих параметрів залежали від початкового стану водню (до стиснення). Також вони розрізнялися і у різних груп експериментаторів.

Згідно даних роботи [4] молекулярний водень у рідкому стані піддавався ударному стиску до тисків у діапазоні 0.93 - 1.80 Мбар при температурах 2200 - 4400 К і густинах 0.56 - 0.72 г/см³. При підвищенні тиску до 1.4 Мбар, температури до 3000 К і густини до 0.64 г/см³ спостерігався перехід метал-діелектрик з коефіцієнтом електричного опору металічної фази 500 мкОм см. Далі, в діапазоні тисків 1.4 - 1.8 Мбар і температур 3000-4400~K, опір практично не змінювався. Фактично, мова йшла про перехід діелектрик-напівпровідник. При цьому заборонена зона в молекулярному водні не зникла, а зменшилася з 15 еВ до 0.3 еВ і практично зрівнялася з температурою зразка (3000 К). Точка фазової діаграми, що характеризується температурою 3000 К і густиною 0.64 г/см³ і вважалась авторами роботи [4] точкою переходу молекулярного водню в металічний стан, хоча і в цьому випадку водень все ще залишався напівпровідником. При подальшому збільшенні густини водню ширина забороненої зони швидко прямує до нуля [4] і вже при густині 0.7 г/ см³ її можна не враховувати. Питомий опір при переході водню в металічний стан досягав значень 500 мкОм см в роботі [4] і 1000 мкОм см в роботі [6], характерних для рідких металів.

Слід зауважити, що експериментальні та теоретичні дослідження передбачуваного металічного стану водню проводилися і раніше. До 1978 року відноситься перше повідомлення про відкриття металічного водню [7]. Автори роботи повідомили про відкриття металічного водню при тиску 2 Мбар з електричним опором 1000 мкОм см. А в роботі [8] електричний опір молекулярного водню був виміряний при істотно менших тисках і виявлено експоненційну залежність від температури, яка характерна для напівпровідників з широкою забороненою зоною. Отже, на підставі результатів багатьох експериментів зараз існування водню в металічному стані можна вважати надійно встановленим експериментальним фактом. Прогрес експериментів з ударного стискання речовини потім привів до експериментального відкриття переходу до металічного стану дейтерію [6], а потім і кисню [9]. Теоретично така можливість підтверджується квантово-механічними розрахунками методом Монте–Карло [10].

Після вражаючого прориву в експериментальних дослідженнях водню в металічному стані все більш актуальним є теоретичне дослідження різних його властивостей в широкому діапазоні зміни густини та тиску [11, 12]. Зокрема, це стосується умов, характерних для центральних частин планет гігантів Сонячної системи: Юпітера, Сатурна, Урана і Нептуна, та переважної більшості відкритих на сьогодні екзопланет. Потужним стимулом для теоретичних досліджень може служити і той факт, що застосовані в земних умовах методи ударного стиснення речовини практично не мають обмежень по тиску, дозволяючи отримувати тиски гігабарного діапазону [12]. Цікавою є поведінка водню і в околі точки переходу метал-діелектрик, де тільки частина атомів водню втрачає свої електрони. Найбільше це відбивається на електропровідності але важлива також і при аналізі рівноважних властивостей металічного водню [13].

Існуючі в даний час розрахунки питомого опору використовують як формулу Займана [14], так і комп'ютерне моделювання [15] і засновані на уявленні про металічний водень як про двокомпонентну систему, що складається тільки з протонів та електронів. В обох випадках величина питомого опору виявилася рівною приблизно 20 мкОм см.

До ефектів, які суттєві при розгляді електронних явищ переносу в невпорядкованих металах, відноситься врахування членів старших порядків теорії збурень за електрон-іонною взаємодією. Останній ефект є досить істотним у всьому діапазоні існування металічної фази і досить добре вивчений для простих рідких металів [16 - 25]. Розпочато його вивчення і для металічного водню в широкому діапазоні температур і густин [26]. З урахуванням членів старших порядків теорії збурень питомий опір металічного водню в припущенні про повну іонізацію атомів водню при густині 0.7 г/см³ та температурі 3000 К, що відповідає умовам експерименту з отримання металічного водню, питомий опір вже виявляється приблизно 50 мкОм·см. Однак таке значення питомого опору все ще на порядок менше експериментального його значення. На таку невідповідність експериментального і теоретичного значень питомого опору звернули увагу ще автори роботи [4]. Згідно з їх припущенням основним чинником, що пояснює таку невідповідність, є наявність в металічній фазі нейтральних атомів або молекул водню. Частка ж протонів, тобто іонізованих атомів водню повинна, на їх думку, складати близько 5 % маси системи. Однак, до теперішнього часу теоретичного розрахунку питомого опору металічного водню як складної багатокомпонентної системи проведені не були

Отже, багато аспектів металічного стану водню досі досліджені недостатньо. До них належить проблема стабільності металічного водню в нормальних умовах. Оскільки густина водню в металічному стані, отриманому в роботі [4], не була виміряною, а обчисленою величиною, то цікавість представляє і незалежне обчислення густини в точці переходу в металічний стан. Важливою характеристикою металічного водню, яка може допомогти в дослідженні перерахованих проблем, є парна ефективна міжпротонна взаємодія.

З теоретичної точки зору металічний водень є унікальним об'єктом, оскільки це єдина речовина, для якої електрон-іонна взаємодія відома точно. Ця обставина дозволяє виконувати розрахунки всіх властивостей з використанням мінімальної кількості спрощувальних припущень і, тим самим, з максимальною точністю. Однак є й ускладнююча обставина. Вона полягає у тому, що Кулонівська взаємодія не є слабкою. Цей факт добре відомий в теорії електронного газу. Одне з фундаментальних наближень теорії електронного газу - наближення випадкових фаз відповідає наближеному підсумовуванню всього ряду теорії збурень за Кулонівською електрон-електронною взаємодією. Відомо, що всі властивості металічного водню пов'язані з наявністю у нього електронної підсистеми, яку можна розглядати в рамках теорії збурень за електрон-протонною взаємодією [27]. При цьому, члени старшого порядку поблизу точки переходу в металічний стан дуже істотні [2, 28] при дослідженні і рівноважних, і кінетичних властивостей металічного водню.

Важливою характеристикою металічного водню, яка може допомогти в дослідженні перерахованих проблем, є парна ефективна міжпротонна взаємодія. Парна ефективна міжпротонна взаємодія також може бути розглянута в рамках теорії збурень за електрон-протонною взаємодією [17]. При цьому, особливу цікавість становить член третього порядку. На жаль, є лише одна робота [19] з цього питання. Авторам цієї роботи нічого не було відомо про відкриття металічного водню і проведені в ній розрахунки не прив'язані до конкретних відомим параметрів точки переходу у металічний стан.

У даний час дослідження рівноважних властивостей металічного водню йде широким фронтом [29-33]. Електронні явища переносу в металічному водні теоретично досліджені в меншому ступеню. Так в роботі [3] опір металічного водню розраховано в широкому діапазоні температур і густин, але при фіксованому значенні параметра густини пакування, характерному для рідких металів поблизу температури плавлення і при врахуванні лише першого члена розвинення опору в ряд за електрон-протонною взаємодією. Велику цікавість представляє комп'ютерне моделювання різних властивостей металічного водню, включаючи і опір [34]. На жаль, і при комп'ютерному моделюванні опору металічного водню експериментальні та теоретичні значення опору відрізняються більше ніж на порядок.

До ефектів, що є суттєвими при розгляді електронних явищ переносу в невпорядкованих металах, належать:

врахування членів старшого порядку теорії збурень за електрон-іонною взаємодією; врахування динаміки іонної підсистеми.

Перший ефект є досить істотним у всьому діапазоні існування металічної фази і досить добре вивчений для простих рідких металів [16, 35, 23-25]. Розпочато його вивчення і для металічного водню в широкому діапазоні температур і густин [26].

Вплив динаміки іонної підсистеми на процеси переносу у металічній фазі описаний давно [36]. Для металів поблизу їх температури плавлення її внесок незначний. Для аморфних металів він уже стає вагомим. При температурах і густинах, характерних для металічного водню, динаміка іонної підсистеми відіграє суттєву роль у електронних явищах переносу і це питання вимагає детального дослідження.

Щодо металічного гелію невідомо майже нічого. Так що наші розрахунки матимуть лише прогностичну цінність.

У даному розділі ми розглянемо лише двочастинкову і тричастинкову ефективні взаємодії в металічному водні, гелії та інших речовин у металічному стані.

§ 3. 2. Парна ефективна міжпротонна взаємодія

Серед різноманітних характеристик водню у металічному стані особливе місце займають багаточастинкові взаємодії між протонами. Саме вони відповідають за існування конденсованої фази металічного водню і структуру його кристалічної гратки. Існування металічного водню у стійкому стані за нормальних умов є принциповим моментом досліджень. Широке практичне використання металічного водню можливе лише у разі можливості його реалізації саме у стійкому стані при досить високих температурах. Перевага міжчастинкових взаємодій перед іншими характеристиками металів полягає у тому, що при обчисленні цих взаємодій потрібно використовувати найменшу кількість різноманітних модельних міркувань, що різко підвищує ступінь достовірності отриманих результатів.

У цьому параграфі буде досліджена парна ефективна міжпротонна взаємодія в металічному водні в широкому діапазоні густин, включаючи густину в околі переходу напівпровідник-метал. Метою досліджень є оцінка густини у точці переходу водню у металічний стан і стабільність металічного водню у цьому стані.

Вище для парної ефективної міжіонної взаємодії були отримані наступні вирази:

$$V_2^{(0)}(R) = z^2 e^2 / R$$

у нульовому порядку теорії збурень – пряма кулонівська взаємодія між протонами,

$$V_2^{(1)}(R) = 0$$

у першому порядку теорії збурень,

$$V_{2}^{(2)}(R) = -\frac{e^{2}}{2\pi^{2}R} \int_{0}^{\infty} w^{2}(q) \frac{\pi_{0}(q)}{\varepsilon(q)} \sin(qR) q dq$$

у другому порядку теорії збурень,

$$V_2^{(2)}(R) = \frac{3e^2}{4\pi^4 R} \int_0^\infty dq_1 q_1 \sin(q_1 R) \int_0^\infty dq_2 q_2^2 \int_{|q_1 - q_2|}^{q_1 + q_2} dq_3 \frac{w(q_1)w(q_2)w(q_3)}{\varepsilon(q_1)\varepsilon(q_2)\varepsilon(q_3)} \Lambda_0^{(3)}(q_1, q_2, q_3)$$

у третьому порядку теорії збурень. Тут R- відстань між протонами. Отримати загальний вираз для членів четвертого і старших порядків теорії збурень на теперішній час не вдалося, так що доводиться обмежуватись тим, що ϵ . Тобто парну ефективну взаємодію між протонами можна представити так

$$V_2(R) = V_2^{(0)}(R) + V_2^{(2)}(R) + V_2^{(3)}(R)$$

Зазначимо, що електронний газ є сильно виродженим. Якщо орієнтуватися на значення густини водню в точці переходу в металічну фазу, яке наведене в роботі [4], то енергія Фермі, виражена в градусах Кельвіна складе $\varepsilon_F = 224000 K$. Для металу це надзвичайно висока енергія, навіть з урахуванням тієї обставини, що іонізованими може бути тільки частина молекул водню у точці переходу, тобто приблизно 40 % [37, 38]. Температурні поправки до термодинамічних характеристик електронного газу мають порядок величини $(k_B T / \varepsilon_F)^2$. Водень нами розглядається при температурах в декілька тисяч градусів (у точці переходу в металічний стан - T = 3000 K 3000 K), тому температурні поправки до отриманих результатів будуть порядку одного відсотків. Тому далі ми будемо розглядати електронний газ при нульовій температурі, нехтуючи відповідними температурними поправками. Температурні поправки в термодинамічні характеристики металів, лінійні за температурою, виникають завдяки іонній підсистемі. Вони суттєві і надалі нами будуть враховуватись.

Нижче наведені графіки залежності парного ефективного потенціалу в залежності від відстані між протонами. На всіх графіках потенціал наведений в градусах Кельвін, а відстань - в атомних одиницях.



Мал. 30. Парна ефективна взаємодія між протонами при густині 0.448 г/см³.

Як видно на цьому малюнку, член третього порядку суттєво впливає на поведінку парної ефективної взаємодії між протонами. При його врахуванні змінюється як глибина потенційної ями, так і її положення. Найближча до початку координат потенційна яма, що виникає в другому порядку теорії збурень, стає в кілька разів глибшою, а положення її мінімуму зміщується у бік менший відстаней між протонами. Мінімум цієї потенційної ями відповідає рівноважній відстані між протонами в металічному водні. При густині системи 0.448 г/см³ рівноважна відстань становить $R_1 = 4.1$ а.о. Глибина цієї потенційної ями дорівнює 997 К.

Найцікавішою особливістю, що виникає при врахуванні члена третього порядку теорії збурень, є виникнення ще однієї потенційної ями, що розташована набагато ближче до початку координат. Мінімум цієї потенційної ями знаходиться на відстані $R_2 = 1.6$ а.о. від початку координат. Ця відстань трохи більше відстані між протонами в молекулі водню (1.4 а.о.) і дещо менша відстані між протонами в позитивному іоні водню (2 а.о.). Наявність такої потенційної ями вказує на конкуренцію між можливістю існування водню в молекулярному та металічному станах. Такий висновок добре узгоджується з результатами роботи [42], де показано, що в ударно хвильовому експерименті іонізація водню повинна відбуватися в молекулярній фазі з утворенням молекулярного іона. Глибина цієї потенційної ями у кілька разів більша, ніж потенційної ями, яка відповідає металічному зв'язку між протонами, і становить 3947 К. При такому співвідношенні глибин зазначених двох потенційних ям, логічно припустити, що енергетично вигіднішим є існування водню в молекулярному стані. При дещо більшій густині 0.53 г/см³ (див. наступний малюнок) глибини потенційних ям, які відповідають молекулярному та металічному стану водню, вирівнюються, що говорить про близькість по енергіях молекулярного і металічного станів. Швидше за все, наведена густина 0.53 г/ г/см³ знаходиться в безпосередній близькості від точки переходу водню в металічний стан. Цілком реалістичним є припущення, що точка переходу водню з молекулярного стану в металічний здійснюється, ймовірно, в інтервалі густин [0.5 г/ г/см³, 0.6 г/ г/см³].



Мал. 31. Парна ефективна взаємодія між протонами при густині 0.53 г/см³.

При ще більшій густині 0.64 г/см³ потенційна яма, яка відповідає молекулярному стану водню, при від'ємних енергіях зникає (див. наступний малюнок). Цей факт можна інтерпретувати як повну металізацію водню. Це значення густини цікаве тим, що саме воно було заявлено авторами відкриття металічного водню [4] як густина водню в точці переходу метал - напівпровідник. Насправді, до цього значення густини, як вже говорилося вище, потрібно ставитися з деякою обережністю, оскільки воно було розрахунковим, а не визначеним експериментально.



Мал. 32. Парна ефективна взаємодія між протонами при густині 0.64 г/см³.

Нарешті, при ще більшій густині 0.784 г/см³ парна ефективна взаємодія приймає традиційний для типових металів вигляд (див. наступний малюнок).



Мал. 33. Парна ефективна взаємодія між протонам при густині 0.784 г/см³.

При подальшому збільшенні густини глибина потенційної ями повільно зменшуються, а її мінімум несуттєво зміщується до початку координат, і при густині 2 г/см³ глибина становить приблизно 100 К.

Таким чином, лише врахування старших порядків теорії збурень при знаходженні парного ефективного потенціалу міжпротонної взаємодії дозволяє простежити поведінку цієї взаємодії в безпосередній околиці точки переходу водню у металічний стан. Він також є, з нашої точки зору, важливим при обговоренні питання про стійкість водню в металічному стані. Згідно з проведеними розрахунками, в широкому інтервалі густин глибина потенційної ями, що відповідає металічному зв'язку протонів, становить близько 1000 К. Вище цієї температури водень, швидше за все, не може перебувати у стабільному рідкому стані, а є, скоріше, повністю іонізованою водневою плазмою. Нагадаємо, що експериментально металічний стан водню було отримано при температурі 3000 К (це значення температури також розрахункове, а не виміряне [4]). Нижче температури 1000 К , у тому числі при кімнатній температурі, водень цілком міг би знаходиться в стабільному рідкому металічному стані. У всякому разі, це не суперечить результатами наших розрахунків. Існують переконливі докази того, що існування металічного водню в твердому стані неможливе [39]. Відповідно до цієї роботи, єдиною твердою фазою водню є його молекулярна фаза. Перехід водню в металічний стан означає перехід в стан квантової рідини завдяки квантовим нульовим коливань атомів.

На закінчення відзначимо, що до отриманих результатів слід відноситися як до корисних оцінок. Залишається відкритим питання про роль членів вищого, ніж третій, порядок теорії збурень при розрахунку парної ефективної міжпротонної взаємодії. Певну невизначеність в отримані результати вносить і наближення локального поля, яке використане нами при врахуванні обмінної взаємодії і кореляцій електронів провідності. У даній роботі для останнього взято наближення Гелдарта-Воско [40], яке вже використовувалося раніше в класичних роботах [2, 41], де вивчалась проблеми металічного водню.

§ 3. 3. Тричастинкова взаємодія між протонами

Відповідно до наведених вище викладок, потенціал тричастинкової міжіонної взаємодії в металі визначається наступною формулою

$$V_{3}^{(3)}(\mathbf{R}_{13}, \mathbf{R}_{23}) = \frac{1}{(2\pi)^{4}} \int_{0}^{\infty} dq_{1}q_{1}^{2} \int_{0}^{\infty} dq_{2}q_{2}^{2} \times \\ \times \int_{0}^{\pi} d\theta_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{R}_{23}} \sin(\theta_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{R}_{23}}) \times \\ \times J_{0}[q_{1}R_{13}\sin(\theta_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{R}_{23}})\sin(\theta_{\mathbf{R}_{13}, \mathbf{R}_{23}})] \exp[iq_{1}R_{13}\cos(\theta_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{R}_{23}})\cos(\theta_{\mathbf{R}_{13}, \mathbf{R}_{23}})] \times \\ \times \int_{0}^{\pi} d\theta_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}}\sin(\theta_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}}) \times \\ \times J_{0}[q_{2}R_{23}\sin(\theta_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}})\sin(\theta_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{R}_{23}})] \exp[iq_{2}R_{23}\cos(\theta_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{q}_{2}})\cos(\theta_{\mathbf{q}_{1}, \mathbf{R}_{23}})] \times \\ \times f[q_{1}, q_{2}, \cos(\mathbf{q}_{1}^{\wedge}\mathbf{q}_{2})],$$

де

$$f[q_1, q_2, \cos(\theta)] = 6 \frac{V^3}{N^3} \Gamma^{(3)}(q_1, q_2, q_3) w(q_1) w(q_2) w(q_3) \,.$$

Нижче будуть викладені результати робіт [42, 43].

Результати числових розрахунків тричастинкової міжпротонної взаємодії наведені на наступних шести малюнках. На першому з них наведена залежність тричастинкової взаємодії протонів від відстані між ними у разі, коли вони розташовані у вершинах правильного трикутника. Саме така конфігурація протонів є типовою при аналізі тричастинкової взаємодії в металах [44, 45]. Графік тричастинкової взаємодії нагадує графік парної ефективної взаємодії між іонами в металах. Проте глибина потенційної ями в точці переходу досягає лише сотні градусів і далі швидко спадає при зростанні густини металічного водню. При перевищенні густини водню його густини в точці переходу у металічний стан всього на 30% потенційна яма взагалі зникає. Крім того, рівноважна відстань між протонами, що відповідає тричастинковій взаємодії набагато менша відстані, що відповідає парній взаємодії. Саме парна взаємодія і формує в основному характерні відстані між протонами у металічній фазі водню. Отже, тричастинкова взаємодія прагне додатково стиснути систему.

На наступному малюнку наведена залежність парної ефективної взаємодії між протонами від відстані між ними. Видно, що глибина потенційної ями у декілька разів перевищує глибину потенційної ями для тричастинкової взаємодії для розглянутої вище конфігурації протонів. Якщо врахувати, що металічний водень був отриманий при температурі 3000 К, то розглянуту конфігурацію трьох протонів, розташованих у вершинах правильного трикутника, можна не брати до уваги. Цей результат не є універсальних і для деяких конфігурацій протонів результат щодо глибини потенційної ями може бути зовсім іншим. Проте закономірності поведінки тричастинкової і двочастинкової взаємодій в залежності від густини залишаться такими ж.

Порівнюючи перші два малюнки можна помітити, що глибина потенційної ями для тричастинкової взаємодії значно швидше спадає із збільшенням густини для тричастинкової взаємодії, ніж для двочастинкової.

Зазначимо, що на одній з кривих на другому малюнку при малих відстанях між протонами видно початкову фазу формування мінімуму потенційної енергії взаємодії, що відповідає утворенню молекулярної фази водню [45].



Мал. 34. Тричастинкова взаємодія для протонів з урахуванням члена третього порядку теорії збурень, розташованих у вершинах правильного трикутника, як функція відстані між вершинами для різних значень густини металічного водню.



Мал. 35. Парна ефективна взаємодія для протонів з урахуванням членів другого і третього порядків теорії збурень як функція відстані між ними для різних значень густини металічного водню.

На наступному малюнку наведена залежність тричастинкової взаємодії від відстані між протонами у разі, коли протони розташовані у вершинах рівнобедреного трикутника. Видно, що глибина потенційної ями суттєво збільшується при збільшенні кута при вершині. У разі наближення цього кута до розгорнутого, глибина потенційної ями значно перевищує тисячу градусів і, відповідно, значно перевищує глибину потенційної ями для ефективної парної взаємодії.

Ефективна парна взаємодія між протонами є сферично симетричною, а отже нечутливою до конкретної конфігурації протонів. При певних умовах вона здатна сформувати лише конденсовану невпорядковану фазу водню. Натомість тричастинкова взаємодія між протонами є суттєво не сферично симетричною. Саме вона відповідає за формування конкретних конфігурацій розташування протонів, зокрема - кристалічного стану металічного водню. З цього малюнку видно, що потенційна яма є найглибшою, коли протони розташовані на одній прямій. При цьому потенційна яма настільки глибока, що дозволяє не тільки існування водню у стабільному металічному стані але і його кристалічний стан при температурах, що суттєво перевищують кімнатні. З цього випливає ще один висновок, а саме, що металічний водень при помірковано високих температурах прагне сформувати кубічну кристалічну гратку. Цей результат цілком узгоджується з універсалізацією поведінки речовини в екстремальних умовах [1]. Проте існують вагомі застереження щодо можливості існування у водня кристалічної гратки у металічному стані [39]. Причина цих застережень - надзвичайно висока амплітуда нульових коливань протонів через їх малу масу.



Мал. 36. *Тричастинкова взаємодія для протонів як функція довжини сторони трикутника, для різних значеннях кута при вершині.*

На наступному малюнку для аналізу обране розташування трьох протонів на одній прямій. Видно, що, на відміну від ефективної парної взаємодії протонів, тричастинкова взаємодія надзвичайно сильно залежить від густини і вже при не дуже великих густинах глибини потенційних ям для обох взаємодій зрівнюються.



Мал. 37. Тричастинкова взаємодія протонів у третьому порядку теорії збурень при їх розташуванні вздовж прямої лінії в залежності від відстані між ними для різних густин металічного водню.

Якщо три протони розташувати на одній прямій, то тричастинкову взаємодію можна розглядати як внесок третього порядку за електрон-протонною взаємодією у ефективну двочастинкову взаємодію двох протонів у разі взаємодії двох крайніх протонів, коли третій протон розташований посередині між ними. Така комбінована ефективна двочастинкова взаємодія наведена на наступному малюнку при густині, заявленій як густина переходу водню у металічний стан. Видно, що на відстанях між протонами, характерних для металічної фази водню (мінімум потенційної ями на відстані приблизно 3.5 а.u.) внесок тричастинкової взаємодії лише дещо модифікує парну ефективну взаємодію між протонами, роблячи відповідну потенційну яму не такою глибокою. Проте привертає увагу глибока потенційна яма, цілком зумовлена внеском тричастинкової взаємодії у двочастинкову, на відстані 1.5 а.и. між протонами. Такого типу мінімуми на кривих парної ефективної взаємодії між протонами звичайно інтерпретують як потенційну яму, що відповідає утворенню молекулярної фази водню. Оскільки відстань в 1.5 а.u. між крайніми протонами для трійки протонів, розташованих на одній прямій, відповідає відстані в 0.75 а.и. для сусідніх протонів трійки, то таку потенційну яму, зумовлену потрійною взаємодією, логічно інтерпретувати як потенційну яму, що відповідає утворенню атомарної фази водню. В той час як потенційна яма, що відповідає формуванню молекулярної фази водню, лише починає формуватись (пунктирна крива), яма, що відповідає формуванню атомарної фази водню, вже цілком сформована і досить глибока. Отже, наявність двох зазначених потенційних ям закриває дискусію про варіанти переходу водню у металічний стан: через проміжну атомарну фазу, чи безпосередньо в металічну фазу з молекулярної. Наші результати свідчать на користь варіанту з існуванням саме атомарної фази, як проміжної. при переході водню з молекулярного стану у металічний.



Мал. 38. Внесок тричастинкової взаємодії протонів у двочастинкову. Густина металічного водню 0.64 г/см³.



Мал. 39. Внесок тричастинкової взаємодії протонів у двочастинкову. Густина металічного водню 0.9 г/см³.

Як видно з останнього малюнка, при збільшенні густини металічного водню у півтора рази проти його густини у точці переходу в металічний стан, потенційна яма, що відповідає переходу водню в атомарний стан, стає швидше віртуальною, оскільки її мінімуму відповідають вже додатні енергії.

Висновки:

1. Тричастинкова взаємодія протонів є суттєво не сферично симетричною. Для більшості конфігурацій протонів вона мала порівняно з ефективною парною взаємодією але для деяких конфігурацій вона значно перевищує останню.

2. Тричастинкова взаємодія намагається стиснути водень до більших густин, ніж це спроможна зробити парна ефективна двочастинкова взаємодія.

3. Найбільша глибина потенційної ями для тричастинкової взаємодії протонів відповідає розташуванню протонів на одній прямій, що можна інтерпретувати як тенденцію до створення кубічної гратки для водню у металічному стані.

4. Кристалічний стан металічного водню має бути стійким при температурах, що значно перевищують кімнатні.

5. Тричастинкова взаємодія формує можливість переходу водню в атомарний стан, як проміжний, при переході водню з молекулярної фази в металічну.

§ 3. 4. Парна ефективна взаємодія ядер гелію

У 1996 – 1999 роках у металічному стані були отримані водень і дейтерій [4, 6], у 2001 – кисень [9], у 2003 році - азот [54]. Однак, незважаючи на численні намагання, гелій у металічному стані так і не отримали. На тепер існує лише декілька теоретичних робіт, присвячених металізації гелію. Відповідно до однієї з перших робіт [55], для металізації гелію при низьких температурах потрібен тиск у 100 Мбар. Такого тиску не існує навіть у центральних частинах планет-гігантів сонячної системи. Використовуючи метод молекулярної динаміки, автори роботи [56] отримали досить дивний результат: перехід метал-діелектрик для рідкого гелію має спостерігатись вже при густині 1 г/см³. Автори роботи [57] отримали рівняння стану твердого гелію використовуючи квантовий метод Монте-Карло і прийшли до висновку, що перехід метал-діелектрик у гелії має спостерігатись для густини 21.3 г/см³ і тиску 25.7 Мбар. Автори роботи [58] отримали рівняння стану і коефіцієнт електричної провідності гелію, використовуючи методи молекулярної динаміки для іонної підсистеми і функціоналу густини для електронної підсистеми. При цьому з'ясувалось, що зонна структура гелію надзвичайно сильно залежить від температури. При нульовій температурі заборонена зона зникає при густині 13 г/см³, у той час як при температурі 20 000 К вона зникає при густині 6.6 г/см³. Таким чином, комп'ютерні експерименти, виконані різними авторами погано узгоджуються між собою. Вперше термодинамічні властивості двічі іонізованого металічного гелію вивчались у роботі [59]. Метою даної роботи є розгляд в рамках такого ж мікроскопічного підходу різних властивостей одноразово іонізованого металічного гелію. Зокрема, вперше буде отримане і проаналізоване рівняння стану металічного одновалентного гелію. Для знаходження діаметру твердих сфер – одного з двох підгінних параметрів даної теорії – буде використаний аналіз парної ефективної міжіонної, аналогічно тому як це робилось для металічного водню та двовалентного металічного гелію [2, 3, 47, 59].

Розгляд парної ефективної міжіонної взаємодії для гелію почнемо з достатньо високих густин електронного газу, при яких гелій правдоподібно дворазово іонізований. Тоді потенціал електрон-іонної взаємодії є Кулонівським.

Нижче наведені графіки залежності парної ефективної взаємодії в залежності від відстані між іонами. На всіх графіках потенціал наведений в градусах Кельвіна, а відстань – в атомних одиницях. На першому малюнку потенціал виглядає подібно для типового простого металу. Локалізація першого мінімуму відповідає рівноважній відстані між найближчими сусідами в металічній фазі гелію. Член третього порядку у формуванні цього мінімуму має більше значення від член другого порядку. Така ситуація характерна і для металічного водню [46, 47]. Зауважимо, що при цьому внесок членів третього порядку у внутрішню енергію металів становить лише декілька відсотків і значно менший внеску члену другого порядку.



Мал. 40. Парна ефективна взаємодія між ядрами гелію при густині 6.7 г/см³.

На наступному малюнку ми бачимо початковий процес формування потенційної ями при значно менших міжіонних відстанях. В металічному водні також спостерігається така поведінка міжіонного потенціалу і звичайно інтерпретується як початок формування молекулярної фази водню [45, 48]. Очевидно, і у даному разі мова також йде про перебудову електронної підсистеми металу, що відповідає одноразово іонізованим атомам гелію.



Мал. 41. Парна ефективна взаємодія між ядрами гелію при густині 5.8 г/см³.

Характерною густиною металу, що розділяє ці дві металічні фази гелію, є, з нашої точки зору, густина 5.3 г/см³, при якій глибини двох зазначених потенційних ям зрівнюються. Цей момент еволюції системи представлений на наступному малюнку.



Мал. 42. Парна ефективна взаємодія між ядрами гелію при густині 5.3 г/см³.

Таким чином, врахування старших порядків теорії збурень при знаходженні парного ефективного потенціалу міжіонної взаємодії дозволяє прослідкувати поведінку цієї взаємодії у безпосередньому околі точки переходу гелію між одноразово і дворазово іонізованими атомами гелію. Воно також є, з нашої точки зору, важливим при обговоренні стійкості гелію в металічному стані. Відповідно даним розрахункам, в широкому інтервалі густин глибина потенційної ями, що відповідає металічному іонів гелію, становить декілька тисяч градусів. При вищих температурах гелій не може знаходитись в стабільному рідкому стані, а є повністю іонізованою плазмою.

Так, наприклад, при кімнатній температурі гелій цілком міг би знаходитись у стабільному рідкому металічному стані. У всякому разі, це не вступає у протиріччя з результатам наших розрахунків. Питання про можливе існування гелію в металічному твердому стані залишається відкритим. Так, для водню існують переконливі докази того, що існування металічного водню в твердому стані неможливе [39]. Відповідно цій роботі, єдиною твердою фазою водню є його молекулярна фаза, а перехід водню в металічний стан означає перехід в стан квантової рідини завдяки нульовим коливанням атомів.

Зазначимо, що до використання отриманих результатів для знаходження діаметру твердих сфер слід відноситись як до корисних оцінок. Залишається відкритим питання про роль членів теорії збурень вищого порядку за третій при розрахунках парної ефективної міжпротонної взаємодії. Так розрахунок діаметру при використанні парної ефективно міжпротонної взаємодії у другому порядку теорії збурень при температурі 10000 К і густині 5.3 г/см³ дає величину 2.101а.о. При врахуванні члену третього порядку це значення буде 1.778 а.о. Член четвертого порядку врахувати вже видається неможливим. В результаті питання про достатньо точне значення діаметру твердих сфер розв'язати не вдається. Можна лише припустити, що врахування членів старшого порядку призводить до подальшого зменшення діаметру. Якщо далі припустити, що темп цих змін утворює геометричну прогресію, то значення діаметру твердих сфер, отримане у другому порядку теорії збурень слід помножити на α=0.5. У цьому разі діаметр залишається близьким до діаметру першої Борівської орбіти одноразово іонізованого атому гелію. На щастя, знайдене таким чином а досить слабко залежить і від густини, і від температури. З цієї причини ми у подальшому будемо вважати цей коефіцієнт сталою величиною, а залежність діаметру твердих сфер від густини і температури такою ж, як і у разі його знаходження у другому порядку теорії збурень за електроніонною взаємодією.

§ 3. 5. Псевдопотенціал електрон-іонної взаємодії

Головна складність розрахунків всіх без виключення характеристик металів полягає у необхідності використання при цьому потенціалу електрон-іонної взаємодії. Цей потенціал точно відомий лише для металічного водню і для ядер інших металів – це Кулонівський потенціал. Наявність у іонів електронів внутрішніх оболонок робить такі розрахунки вкрай наближеними. Головна неточність таких розрахунків зумовлена неточністю розрахунків електрон-іонної взаємодії. Але є ще одна обставина. Побудова ефективних теорій збурень по електрон-іонній взаємодії можлива лише у разі переходу від потенціалу електрон-іонної взаємодії до псевдопотенціалу електроніонної взаємодії, який дійсно може бути ефективним малим параметром теорії [49 - 52]. Тобто при такому переході збіжність рядів теорій збурення різко підсилюється і у кінцевому рахунку в більшості випадків можна обмежитись першими декількома членами рядів теорії збурень. Псевдопотенціал є на порядок складніший об'єкт ніж потенціал. На відміну від останнього він є нелінійним і нелокальним та залежить від конфігурації всіх іонів системи. Навіть для кристалічних металів останню обставину врахувати досить складно, а для невпорядкованих – в принципі неможливо. Прийнятним вирішенням проблеми побудови псевдопотенціалу є використання модельного псевдопотенціалу. Це певна функція, яка передає основні закономірності поведінки псевдопотенціалу але містить підгінні параметри, що знаходяться при використанні експериментальної інформації, не пов'язаної безпосередньо з досліджуваними у даному разі характеристиками металу.

В якості псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії ми використали модельний псевдопотенціал. Його характерною рисою є наявність підгінних параметрів. У разі псевдопотенціалу Ашкрофта такий псевдопотенціал має лише один підгінний параметр *r*

$$w(q) = -\frac{4\pi e^2 z}{q^2} \cos(rq) \,.$$

Цей формфактор має правильну асимптотику для $q \to 0$, якісно правильну поведінку для проміжних значень q і незадовільну асимптотичну поведінку для $q \to \infty$, оскільки формфактор досить повільно спадає із зростанням хвильового вектору. Остання обставина обумовлена тим фактом, що псевдопотенціал Ашкрофта повністю ігнорує детальну поведінку взаємодії електронів провідності з електронами іонного остова. Асимптотична поведінка формфактора для $q \to \infty$ є вкрай важливою для більшості характеристик металів, оскільки містять інтеграли з нескінченою верхньою межею за q [23].

З іншого боку, якщо використати водородоподібні хвильові функції для опису основного стану одновалентного стану іону гелію, ми отримаємо наступний електростатичний потенціал такого іону

$$v(q) = -\frac{4\pi e^2}{q^2} \left[z - \frac{16z^4}{(4z^2 + q^2)^2} \right].$$



Мал. 43. Формфактори Н, Не, Li (r = 0.8 для Не, r = 1 для Li).
Такий формфактор має коректну асимптотичну поведінку для $q \rightarrow 0$, якісно коректну поведінку для проміжних значень q і коректну асимптотичну поведінку для $q \rightarrow \infty$.

Ми пропонуємо наступний комбінований формфактор, що зберігає однопараметричний характер псевдопотенціалу Ашкрофта але має кращу ніж у нього короткохвильову поведінку, зберігаючи правильну довгохвильову поведінку і задовільну поведінку для проміжних значень хвильового вектору

$$w(q) = -\frac{4\pi e^2}{q^2} \left[z - \frac{16z^4}{(4z^2 + q^2)^2} \right] \cos(rq) \, .$$

Для гелію заряд ядра e z = 2e.

Наведений вище малюнок показує поведінку формфакторів H, He, and Li для густини, характерної для переходу водню в металічний стан. З малюнку видно подібну поведінку формфакторів гелію і літію і їх відмінність від поведінки формфактору водню.

Звичайно, для знаходження підгінного параметру використовується експериментальна інформація але у разі металічного гелію така інформація відсутня. Можливе використання лише якісних міркувань. Зрозуміло, що значення ефективного радіусу іону гелію r_{He} має бути меншим за радіус атома водню $r_{H} = 1$. В наших розрахунках ми використали $r_{He} = 0.8$. Тільки у цьому разі результати розрахунків широкого набору властивостей металічного гелію є фізично несуперечливі. Наш висновок такий: чим ширшим є коло розрахованих властивостей, тим меншим є інтервал можливих значень ефективного радіусу.

§ 3. 6. Ефективна парна іон-іонна взаємодія в гелії

Розглянемо спочатку міжіонну взаємодію для високих густин електронного газу. Наступні два малюнки містять залежність парної ефективної взаємодії від відстані між іонами. Потенціали на першому з них для металічного гелію і водню мають таку ж форму що і для типових простих металів. Глибина потенційної ями для гелію є значно більшою, ніж для водню але обидві є малими порівняно з характерними для їх існування температурами. Рівноважні ж відстані між іонами практично однаковими.



Мал. 44. Ефективна парна взаємодія для Не, густина 2.56 г/см³, для Н густина 0.64 г



Мал. 45. Ефективна парна взаємодія для гелію у другому і третьому порядках теорії збурень для густини 2.56 г/см³.

/*см*³.

Парний потенціал для металічного гелію, розрахований у другому і третьому порядках теорії збурень і поданий на Малюнку 3, подібний відповідному потенціалу для металічного водню. Член третього порядку для гелію є надзвичайно важливим для формування мінімуму потенційної енергії. Ця ситуація також характерна і для металічного водню [47]. Глибини і положення мінімумів потенціальної енергії для гелію і водню надзвичайно близькі у разі врахування членів третього порядку. Мала глибина потенціальної ями навіть при врахуванні члена третього порядку теорії збурень робить мало ймовірною можливість існування одновалентного металічного гелію у вільному стані без зовнішнього тиску. Внесок члена третього порядку у вільну енергію металічного гелію становить лише декілька відсотків і набагато менший, ніж члену другого порядку. Зауважимо, що для двовалентного металічного гелію глибина потенціальної ями парного потенціалу поблизу точки переходу між двовалентним і одновалентним станами досягає декількох тисяч градусів [53]. У цьому разі існування металічного гелію у вільному стані стає цілком ймовірним.



Мал. 46. Ефективна парна взаємодія для іонів гелію для різних густин.

З останнього малюнку видно, що для густин одновалентного металічного гелію, що дещо перевищує 5 г/см³, у системі спостерігається нестабільність. Для цієї ж густини спостерігається нестабільність і для двовалентного гелію [53]. Ця обставина дозволяє припустити, що перехід між одновалентним і двовалентним станами металічного гелію відбувається саме при даній густині.

§ 3. 7. Ефективна парна іон-іонна взаємодія в літії

Наступним за складністю елементом періодичної таблиці після гелію є літій. Він має одну заповнену s-оболонку з двома електронами і один електрон p-оболонки. За рахунок цього останнього електрона і утворюється металічний зв'язок в літії. Важливість літію у нашому розгляді полягає в тому, що властивості рідкого металічного літію поблизу температури плавлення добре вивчені. Ця обставина дуже важлива для теоретичних розрахунків його характеристик у широкому діапазоні температур і густин. Останнє важливе для порівняння властивостей літію і властивостей, наприклад, металічного гелію з огляду на відсутність хоча б якоїсь експериментальної інформації про нього. В якості псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії візьмемо псевдопотенціал, використаний нами для металічного гелію. Змінимо у ньому лише кількість електронів остову

$$w(q) = -\frac{4\pi e^2}{q^2} \left[z - (z-1)\frac{16z^4}{(4z^2 + q^2)^2} \right] \cos(rq)$$

Тут заряд ядра z = 3. Такий вибір модельного псевдопотенціалу дозволить нам протестувати його на теоретичних розрахунках властивостей речовини, достатньо добре вивченої експериментально. Такі розрахунки почнемо з найпростішої розрахункової характеристики літію — парного ефективного потенціалу іон-іонної взаємодії. При густині, що відповідає плавленню літію, ця взаємодія наведена на наступному малюнку



Мал. 47. Парна ефективна взаємодія в металічному літії при густині 0.512 г/см³.

Тут, як і завжди, відстань між іонами подана в атомних одиницях, а потенціал в градусах Кельвіна. Враховуючи, що температура плавлення літію є 453.69 К, ми отримали цілком слушний результат.

Він узгоджується з високою стабільністю літію у металічному стані. Дійсно, отримана нами глибина потенційної ями приблизно втричі перевищує температуру плавлення літію. Вона також, приблизно утричі перевищує глибину потенційної ями для металічного одноразово іонізованого гелію. Остання обставина не заперечує можливість існування стабільного металічного стану гелію але зміщує його в область температур, значно нижчих за температуру плавлення літію. Приблизно така ж картина спостерігається і для металічного стану водню. Як і у всіх попередніх випадках, член третього порядку спричиняє головну роль у формуванні потенційної ями. Саме він визначає її глибину і положення її мінімуму в залежності від відстані між іонами.

Наступний малюнок подає ефективну міжіонну взаємодію у літії для густини, що вчетверо перевищує густину при його плавленні.



Мал. 48. Парна ефективна густина в металічному літії при густині 2.5 г/см³.

З малюнка видно, що рівноважна відстань між іонами зменшується, так само як і глибина потенційної ями. Остання зменшується більше як удвічі, залишаючись достатньо великою і при великих густинах. Це дозволяє припустити, що металічний літій може існувати і у надзвичайно стиснутому стані при не надто низьких температурах. На жаль нам невідомі результати стиснення літію при мегабарних тисках. Тому отриманий результат має прогностичну цінність.

Щодо існування літію для густин набагато менших за густину плавлення, то тут відомі лише властивості аміачних розчинів літію [60]. Концентровані розчини літію в аміаку ведуть себе як типові прості метали. Металічні властивості таких розчинів залишаються при зменшенні концентрації літію вдесятеро. При цьому при достатньо малих концентраціях літію міняється механізм провідності. Якщо при великих концентраціях літію він має балістичний характер і для обчислення провідності прийнятною є модель майже вільних електронів, то при малих концентраціях літію механізм провідності стає дифузійним. Для опису такого механізму провідності адекватною є модель сильного зв'язку. З точки зору поведінки парної міжіонної взаємодії, ми повинні очікувати суттєве збільшення густини потенційної ями без помітної перебудови електронної підсистеми. Тобто без появи додаткової потенційної ями при менших густинах. На наступному малюнку наведена парна міжіонна взаємодія



Мал. 49. Парна ефективна густина в металічному літії при густині 0.25 г/см³.

При зменшенні густини вдвічі ми дійсно спостерігаємо, відповідно до очікувань суттєве зростання глибини потенційної ями без зміни структури самого графіку. Така тенденція зберігатиметься і надалі але надто великі глибини потенційної ями будуть свідчити в першу чергу вихід за рамки наближення майже вільних електронів. Але саме це наближення і покладене в основу даних розрахунків парної ефективної міжіонної взаємодії. Вказане міркування реалізує обмеження на використання моделі майже вільних електронів при розрахунках парної ефективної міжіонної взаємодії у рідкому металічному літії.

Нам видається, що тестування запропонованого нами модельного псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії на прикладі літію є цілком успішним. Такий псевдопотенціал ми спробуємо застосувати і до інших елементів другого періоду періодичної таблиці. Єдиний параметр модельного потенціалу ми знайшли з умови, що електроопорі рідкого літію при температурі плавлення дорівнює електроопору, отриманому за формулою Займана. Такий прийом є традиційним в теорії металів.

§ 3. 8. Ефективна парна іон-іонна взаємодія у кисні

Властивості металічного кисню досі в моделі майже вільних електронів не розраховувались. Проте така можливість з'явилась, як тільки кисень був отриманим у металічному стані [9]. Основні характеристики цього стану в точці переходу метал-діелектрик такі: температура 4500 К, густина 4.1 г/см³, тиск 1.2 Мбар. При цьому, як і у разі водню, тиск вимірювався з високою точністю (до 1%). Інші характеристики є обчислюваними і точність їх обчислення невідома. Опір в точці переходу становив 1205 Ом⁻¹см⁻¹. Для розрахунків різних характеристик металічного кисню в моделі майже вільних електронів ми використаємо псевдопотенціал того ж типу, що і для гелію та літію

$$w(q) = -\frac{4\pi e^2}{q^2} \left[z - (z-2) \frac{16z^4}{(4z^2 + q^2)^2} \right] \cos(rq) \, .$$

При цьому ми розглядаємо кисень як двовалентний метал, а металічна провідність має дірковий характер. При цьому z = 4.

В точці переходу метал-діелектрик парна ефективна міжіонна взаємодія у металічному кисні має вигляд



Мал. 50. Парна ефективна густина в металічному кисні при густині 4.1 г/см³.

Глибина потенційної ями для металічного кисню, як видно з останнього малюнку, цілком співставна з глибиною потенційної ями для металічного літію в точці плавлення. Цей факт гово-

рить про можливість існування металічного кисню у стійкому стані у тому ж температурному інтервалі, що і металічний літій. На наступному малюнку парна ефективна міжіонна взаємодія наведена для значно більших густин.



Мал. 51. Парна ефективна густина в металічному кисні при густині 6 г/см³.

З малюнка видно, що глибина потенційної ями швидко зменшується із зростанням глибини. Рівноважна відстань при цьому дещо зменшується. Жодної перебудови електронної підсистеми також не спостерігається. Це знаходиться у разючому контрасті з випадком, коли ми, навпаки, зменшимо густину металічного кисню відносно точки переходу метал-діелектрик. Як видно з наступного малюнку, починає формуватись ще одна потенційна яма на відстанях, що відповідають відстані між ядрами в молекулі кисню. Така поведінка парної потенційної енергії взаємодії у металічному кисні цілком узгоджується з аналогічною поведінкою цієї взаємодії у металічному водні та металічному гелії і свідчить про перебудову у електронної підсистеми кисню. Ця перебудова пов'язана, з нашої точки зору, з утворенням молекулярного водню замість атомарного водню. Тобто свідчить про реалізацію переходу метал-діелектрик.



Мал. 52. Парна ефективна густина в металічному кисні при густині 3.3 г/см³.

На наступному малюнку ми бачимо уже факт завершення формування потенційної ями на відстанях, характерних для молекулярного кисню.



Мал. 53. Парна ефективна густина в металічному кисні при густині 2.5 г/см³.

Єдиний параметр модельного псевдопотенціалу для металічного кисню ми знаходили також із порівняння формули Займана для електроопору і максимального металічного опору в моделі майже вільних електронів 200 мкОм см. Більший електроопір відповідає дифузійному механізму провідності і не може знаходитись теоретично за допомогою формули Займана. До речі, виміряний опір в точці переходу метал-діелектрик відповідає саме такому механізму провідності.

§ 3. 9. Ефективна парна іон-іонна взаємодія в азоті

Властивості металічного азоту досі в моделі майже вільних електронів не розраховувались. Проте така можливість з'явилась, як тільки азот був отриманим у металічному стані [54]. Основні характеристики цього стану в точці переходу метал-діелектрик такі: температура 7000 К, густина 4.2 г/см³, тиск 1.8 Мбар. При цьому, як і у разі водню, тиск вимірювався з високою точністю (до 1%). Інші характеристики є обчислюваними і точність їх обчислення невідома. Опір в точці переходу становив 1000 Ом⁻¹см⁻¹. Для розрахунків різних характеристик металічного азоту в моделі майже вільних електронів ми використаємо псевдопотенціал такий, як і для гелію, літію та кисню

$$w(q) = -\frac{4\pi e^2}{q^2} \left[z - (z-2)\frac{16z^4}{(4z^2 + q^2)^2} \right] \cos(rq) \, .$$

Ми розглядаємо азот як тривалентний метал з дірковою металічною провідністю. При цьому *z* = 5 . В точці переходу метал-діелектрик парна міжіонна взаємодія в азоті має вигляд.



Мал. 54. Парна ефективна густина в металічному азоті при густині 4.2 г/см³.

Наведений вище малюнок явно відповідає молекулярній фазі рідкого азоту, оскільки найглибша потенційна яма відповідає саме відстані між ядрами азоту в молекулі азоту. Проте вже невелике підвищення густини азоту дає графік, характерний для металічного азоту з залишками потенційної ями, що відповідає молекулярному азоту.



Мал. 55. Парна ефективна густина в металічному азоті при густині 4.6 г/см³.

Потенційна яма, що відповідає металічному стану азоту має незрівнянно більшу глибину, порівняно з вже розглянутими воднем, гелієм, літієм і киснем. З нашої точки зору це свідчить про найвищі шанси саме для азоту існувати у стабільному металічному стані при кімнатних температурах. При подальшому зростанні густини графік потенційної енергії вже цілком нагадує відповідний графік для типового простого металу з достатньо глибокою потенційною ямою.

Єдиний параметр модельного псевдопотенціалу для металічного азоту ми знаходили також із порівняння формули Займана для електроопору і максимального металічного опору в моделі майже вільних електронів 200 мкОм см. Більший електроопір відповідає дифузійному механізму провідності і не може знаходитись теоретично за допомогою формули Займана. До речі, виміряний опір в точці переходу метал-діелектрик відповідає саме такому механізму провідності.



Мал. 56. Парна ефективна густина в металічному азоті при густині 5 г/см³.

Отже, у всіх розглянутих випадках парна ефективна іон-іонна взаємодія виявляє одній і ті самі характерні риси. Перебудову електронної підсистеми поблизу точки переходу металдіелектрик. Досить глибокі потенційні ями. Зменшення їх глибини при зростанні густини. Зменшення рівноважної відстані між іонами при зростанні густини металу.

Всі розглянуті метали однаково добре піддаються опису за допомогою запропонованого нами модельного одно параметричного псевдопотенціалу. Ми вважаємо, що останній придатний для опису властивостей всіх елементів другого періоду у металічному стані. Проблема полягає лише у відсутності експериментальних даних для знаходження підгінних параметрів теорії: тиску, густини, температури і електроопору хоча б у одній точці фазової діаграми для інших елементів.

Список використаної літератури

- 22. Wigner E., Huntington H.B., J. Chem. Phys. 3, 764 (1935).
- 23. Бровман Е. Г., Каган Ю.М., Холас А., Журн. эксперт.и теор.физ. 61, 2429 (1971).
- 24. Stevenson D. J., Ashcroft N. W., Phys.Rev. A 9, 782 (1974).
- 25. Weir S. T., Mitchell A. C., Nellis W. J., Phys. Rev. Lett. 76, 1860 (1996).
- 5. Nellis W. J., Rep. Prog. Phys. 69, 1479 (2006).
- 26. Ternovoi V. Ya., Filimonov A.S., Fortov V.E., Kvitov S.V., Nikolaev D.N., PyalingA.A.,

Physica B **265**, 6 (1999).

7. Hawke P. S., Burgess T. J., Duerre D. E., Huebel J.G., Keeler R. N., Klapper H., and Wallace

W. C., Phys. Rev. Lett. 41, 994 (1978).

8. Nellis W .J., Mitchell A. C., McCandless P.C., Erskine D. J., and Weir S. T., Phys. Rev. Lett.
68, 2937 (1992).

9. Bastea M., Mitchell A. C., Nellis W.J., Phys. Rev.Lett., 86, 3108 (2001).

27. Filinov V. S., Fortov V. E., Bonitz M., Levashov P. R., Письма в Журн. эксперим. и теор.

физ. 74, 422 (2001).

- 28. Максимов Е. Г., Шилов Ю. Т., Успехи физ.наук 169, 1223 (1999).
- 29. Фортов В. Е., Успехи физ.наук 177, 347 (2007).
- 30. Кечин В. В., Письма в Журн. эксперим. и теор. физ. 79, 46 (2004).
- 31. Ziman J. M., Phil. Mag. 6, 1013 (1961).
- 32. Kwon I., Collins L., Kress J., Troullier N., Phys. Rev. E 54, 2844 (1996).
- 33. Springer B., Phys. Rev. 136, 115 (1964).
- 34. Rubio J., J. Phys. C 2, 288 (1969).
- 35. Neal T., Phys. Fluid. 13, 249 (1970).
- 36. Ashcroft N. W., Schaich W., Phys. Rev. B 1, 1370 (1970).
- 37. Bringer A., Wagner D., Z. Phys. 241, 295 (1971).
- 38. Popielawski J., Physica. 78, 97 (1974).
- 39. Gorecki J., Popielawski J., J. Phys. F 13, 2107 (1983).
- 40. Shvets V. T., Belov E. V., Acta Physica Polonica A 96, 741 (1999).
- 41. Швец В. Т., Метод функций Грина в теории металлов,. Латстар, Одесса (2002).
- 42. Швець В. Т., Физика неупорядоченных металлов, Маяк, Одесса (2007).
- 43. Shvets V. T., Savenko S. V., Malynovski Ye. K., Condensed Matter Physics 9, 127 (2006).
- 27. Бровман Е. Г., Каган Ю. М., Успехи физ. наук 112, 369 (1974).
- 28. Швец В.Т., Физ.металов и метоловедение 103, 346 (2007).

29. Bonev S. A. and Ashcroft N. W., Phys. Rev. B 64, 224112-1 (2001).

- 30. Nagao K., Bonev S. A. and Ashcroft N. W., Phys. Rev. B 64, 224111-1 (2001).
- 31. Richardson C. F. and Ashcroft N. W., Phys. Rev. Lett. 78, 118 (1997).
- 32. Pierleoni C., Ceperley D. M., Holzmann M., Phys.Rev.Lett. 93, 146402-1 (2004).

33. Filinov V. S., Bonitz M., Fortov V. E., Ebeling W., Levashov P., Schlanges M., Contrib.

Plasma Phys. 44, 388 (2004).

- 34. Kwon I., Collins L., and Kress J., Troullier N., Phys. Rev. E 54, 2844 (1996).
- 35. Springer B., Phys. Rev. 154, 320 (1967).
- 36. Faber T. E., Ziman J. M., Phil. Mag. 11, 153 (1965).
- 37. Фортов В. Е., Терновой В. Я., Квитов С. В., Минцев В. Б., Николаев Д. Н., Пяллинг А.

А., Филимонов А. С., Письма в Журн. эксперт.и теор.фіз. 69, 874 (1999).

38. Швец В. Т., Власенко А. С., Буханенко А. Д., Письма в Журн. эксперим. и теор. физ. **86**, 625 (2007).

39. Кечин В. В., Письма в Журн. эксперим. и теор.физ. 79, 46 (2004).

40. Вакарчук И. А. Введение в проблему многих тел, Львовский национальный универси-

тет имени Ивана Франка, Львов, 1999.

41. Бровман Е. Г., Каган Ю. М., Успехи физ. наук 112, 369 (1974).

42. Швець В.Т., Металлофиз. Новейшие технолог. 36, 1287 (2014).

43. Shvets V.T., The Physics of Metals and Metallography 116, 328 (2015).

44. M. Hasegawa, J.Phys. F: Metal Phys., 6, № 5:. 649 (1976).

45. S.D. Kaim, N.P. Kovalenko, E.V. Vasiliu, Journal of Physical Studies, 1, № 4: 589 (1997).

46. Швець В.Т., Козицький С.В., Металізація водню і гелію, Одеська національна морська академія, Одеса, 2013.

47. Швец В. Т., Журн. эксперим. и теор. физ. 131, 743 (2007).

48. Швец В. Т., Письма в Журн. эксперим. и теор. физ. 95, 34 (2012).

49. Харрисон У., Псевдопотенциалы в теории металлов, Мир, Москва, 1968.

50. Харрисон У., Теория твердого тела, Мир, Москва, 1972.

51. Харьков Е.И., Лысов В.И., Федоров В.Е., Термодинамика металлов, Вища школа, Киев, 1982.

52. Юхновский И.Р., Гурский З.А., Квантовостатистическа теория неупорядоченных систем, Наукова думка, Киев, 1991.

53. Shvets V.T., Phys. Met. Metallogr., 2012, 113 (10), 977.

54. Chau R., Mitchell A. C., Minich R. W., and Nellis W. J., Phys. Rev. Lett., 2003, 90, 245501.

55. Young D. A., McMahan A. K., and Ross M., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1981, 24, 5119.

56. Kietzmann A., Holst B., Redmer R., Desjarfais M. P., and Mattsson T. R., Phys. Rev. Lett.,

2007, **98**, 190602.

57. Kharallah S. A. and Militzer B., Phys. Rev. Lett., 2008, 101, 106407.

58. Stixrude L., and Jeanloz R., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2008, 105, 11071.

59. Shvets V.T., JETP, 2013, 143 (1), 159.

60. Томсон Дж., Электроны в жидком амиаке, Мир, Москва, 1979.

Додаткова література

1. Якібчук П.М., Швець В.Т. Моделі фізики металів. Львів: Львівський національний університет, 2012, 650 с.

РОЗДІЛ 4. Кінетичні властивості Н, Не, Li, N, O у металічному стані

Теорія кінетичних властивостей металів є одночасно і простішою, і складнішою за теорію їх рівноважних властивостей. Складнішою, тому що побудувати теорію збурень для кінетичних коефіцієнтів металів значно складніше, ніж побудувати теорію збурень для термодинамічних потенціалів. Простішою, тому що структура рядів теорії збурень для кінетичних коефіцієнтів, що починаються з членів другого порядку за електрон-іонною взаємодією, є однотипнішою. Кожний наступний член ряду теорії збурень в значній мірі подібний до попереднього за своєю структурою. Крім того, температурні ефекти для кінетичних ефектів, за виключенням термо-е.р.с, є другорядними. Єдиний термодинамічний параметр, що дійсно суттєво впливає на кінетичні коефіцієнти – це густина. З цієї точки зору ситуація щодо кінетичних коефіцієнтів подібна до парної ефективної міжіонної взаємодії. Якщо ж оцінювати структурну залежність кінетичних коефіцієнтів, то тут подібність буде вже до тричастинкової міжіонної взаємодії. Причому, так як і у разі міжіонної взаємодії, ключовим фактором, що впливає на якість розрахунків, їх фізичність або реалістичність, є псевдопотенціал електрон-іонної взаємодії. Ми тут, як і раніше, використовуватимемо, запропонований нами однопараметричний модельний псевдопотенціал електрон-іонної взаємодії. Базовою моделлю для розрахунків буде модель майже вільних електронів. Для іонної підсистеми використовуватимемо модель твердих сфер. Для електронної підсистеми скористаємось наближення випадкових фаз із врахуванням обмінної взаємодії і кореляцій у наближенні локального поля. Підгонку єдиного параметру модельного псевдопотенціалу здійснюватимемо за відомим значенням еклектичного опору при температурі плавлення або його критичного значення для балістичного характеру електричної провідності. Підгонка псевдопотенціалу по значенню електроопору в одній точці дозволить отримати залежність електроопору від густини і температурі в широкому діапазоні густин і температур, та проаналізувати збіжність ряду теорії збурень для електроопору в околі точки переходу метал-діелектрик на предмет адекватності теорії і експерименту. З загальних міркувань зрозуміло, що за аналізом парної міжіонної взаємодії і за аналізом поведінки ряду теорії збурень для електроопору ми маємо отримати одну і ту саму густину переходу. Де важливий елемент перевірки адекватності всієї запропонованої нами теорії. Ще один підгінний параметр теорії кінетичних коефіцієнтів – це діаметр твердих сфер. Його знаходитимемо за використанням парної ефективної міжіонної взаємодії. Остання, таким чином, стає ключовим елементом теорії кінетичних коефіцієнтів.

§ 4. 1. Електронні явища переносу в металічному водні

У теперішній час дослідження рівноважних властивостей металічного водню йде широким фронтом [1-6]. Електронні явища переносу в металічному водні теоретично досліджені в меншому ступені. Так в роботі [7] опір металічного водню розрахований в широкому діапазоні температур і густин але при фіксованому значенні параметра щільності пакування, яка характерна для рідких металів поблизу температури плавлення і при врахуванні лише першого члену розвинення опору в ряд за електрон-протонною взаємодією. У даному параграфі ми розрахуємо електричний опір металічного водню з використанням теорії збурень за електрон-протонною взаємодією для оберненого часу релаксації, що характеризує електропровідність.

Наведемо розрахункові формули, отримані у першому розділі. Для простих невпорядкованих металів з відносно високою провідністю коефіцієнт електричного опору визначається відомою формулою Друде, що є безпосереднім наслідком моделі майже вільних електронів

$$R=\frac{m}{ne^2}\tau^{-1},$$

тут n - густина електронного газу, τ - час релаксації для процесу електропровідності. Так само будемо визначати і коефіцієнт електричного опору металічного водню. Побудови теорії збурень для електропровідності рідких металів присвячена велика кількість робіт [8 - 22]. Їх сукупний результат можна подати наступним чином.

Обернений час релаксації можна представити у вигляді наступного ряду за електронпротонною взаємодією

$$\tau^{-1} = \sum_{n=2}^{\infty} \tau_n^{-1} \,.$$

Загальний член цього розвинення має вид

$$\tau_n^{-1} = \frac{N}{V^n} \sum_{\mathbf{q}_1,...,\mathbf{q}_n} \frac{w(\mathbf{q}_1)}{\varepsilon(\mathbf{q}_1)} \dots \frac{w(\mathbf{q}_n)}{\varepsilon(\mathbf{q}_n)} S(\mathbf{q}_1,...,\mathbf{q}_n) \Gamma(\mathbf{q}_1,...,\mathbf{q}_n) .$$

Ідея такого представлення, а також відповідні позначення нами запозичені з розвинення енергії основного стану електронного газу в простих кристалічних металах в ряд за електрон - іонною взаємодією [23], де $S(\mathbf{q}_1,...,\mathbf{q}_n)$ - *n*-частинковий структурний фактор іонної підсистеми, *N* - кількість іонів в системі, $\Gamma(\mathbf{q}_1,...,\mathbf{q}_n)$ - електронний багатополюсників для процесу електропровідності. Внесок другого порядку до оберненого часу релаксації для простих неупорядкованих металів, має вигляд

$$\tau_2^{-1} = \frac{m}{12\pi^3\hbar^3} \int_0^{2k_F} \frac{w^2(q)}{\varepsilon^2(q)}(x)S(x)x^3dx,$$

де S(q) - парний статичний структурний фактор іонної підсистеми. Для структурного фактору ми використовуватимемо вираз, отриманий для моделі твердих сфер. Цей вираз містить параметр діаметр твердих сфер, що не визначається самою теорією. Цей діаметр або мінімальна відстань, на яку при даній температурі можуть наближатися протони, знаходитимемо з умови рівності кінетичної і потенційної енергій протонів при їх максимальному зближенні

$$V_{ef}(\sigma) = 3k_BT/2 \; .$$

Значення кінетичної енергії відраховується від дна потенційної ями. Знайдений таким чином діаметр твердих сфер є функцією густини та температури, а тому всі величини, що залежать від цього діаметра, також будуть функціями густини та температури. Внесок третього порядку має вигляд

$$\tau_3^{-1} = \frac{N}{V^3} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} \frac{w(\mathbf{q}_1)}{\varepsilon(\mathbf{q}_1)} \frac{w(\mathbf{q}_2)}{\varepsilon(\mathbf{q}_2)} \frac{w(\mathbf{q}_3)}{\varepsilon(\mathbf{q}_3)} S(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) \Gamma(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) \,.$$

Для невзаємодіючого електронного газу електронний трехполюсник, отриманий методом кінетичного рівняння (дивись перший розділ), що характеризує процес електропровідності, має вигляд

$$\Gamma(\mathbf{k}_{1}-\mathbf{k}_{2},\mathbf{k}_{2}-\mathbf{k}_{3},\mathbf{k}_{3}-\mathbf{k}_{1}) = \frac{\pi\hbar}{3mNk_{B}T}(\mathbf{k}_{1}-\mathbf{k}_{2})^{2}n(\mathbf{k}_{1})[1-n(\mathbf{k}_{1})]\frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}_{2}}-\varepsilon_{\mathbf{k}_{1}})}{\varepsilon_{\mathbf{k}_{2}}-\varepsilon_{\mathbf{k}_{3}}},$$

де T - абсолютна температура, k_в - стала Больцмана, n(k) - функція Фермі-Дірака.

Після низки перетворень вираз для внеску третього порядку можна привести до наступного інтегралу в сенсі головного значення

$$\tau_3^{-1} = \frac{m^2}{24\pi^5 \hbar^5 k_F^2} \int_0^\infty \frac{f(k)}{k_F - k} dk$$

Оскільки електрон-протонна взаємодія відома точно, то найсуттєвішим наближенням, що використовується нами надалі, залишається геометричне наближення для тричастинкового структурного фактора [16, 24-26]

 $S(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = S(\mathbf{q}_1)S(\mathbf{q}_2)S(\mathbf{q}_3)$.

Наслідком цієї апроксимації є такий вираз для інтегранди

$$f(k) = \frac{1}{k_F + k} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)A_n B_n^2(k)$$

де

$$A_n = \int_0^{2k_F} \frac{w(q)}{\varepsilon(q)} S(q) P_n\left(\frac{2k_F^2 - q^2}{2k_F^2}\right) q^3 dq ,$$

$$B_n(k) = \int_{|k-k_F|}^{k+k_F} \frac{w(q)}{\varepsilon(q)} S(q) P_n\left(\frac{k^2 + k_F^2 - q^2}{2kk_F}\right) q dq,$$

де $P_n(x)$ - поліном Лежандра *n* -го степеню.

Для рідких металів роль динаміки іонної підсистеми для електронних явищ переносу несуттєва. Основним механізмом розсіювання електронів провідності є їх розсіювання на структурній невпорядкованості іонної підсистеми. Лише для рідкого водню цей внесок може становити декілька відсотків. Для решти металів ним можна знехтувати. Тому електронний внесок в теплопровідність визначається, з великою точністю, тим самим часом релаксації, що і для електропровідності

$$\kappa = \frac{\pi^2 k_B^2 T n}{3m} \tau$$

I не потребує окремого обчислення.

Термо-е.р.с. рідких металів (безрозмірна) у наближенні майже вільних електронів визначається так

$$\xi = -\frac{k_F}{2R} \left[\frac{d}{dk} R(k) \right]_{k=k_F}$$

де

$$R(k) = \frac{3\pi^2 m}{e^2 k^3} \tau^{-1}(k),$$

 $\tau^{-1} = \tau^{-1}(k_{F})$ Абсолютна термо-е.р.с визначається так

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e\varepsilon_F} \xi \,.$$

Тобто і термо-е.р.с. в кінцевому підсумку визначається тим самим часом релаксації, точніше його похідною за енергією.

Абсолютна термо-е.р.с, на відміну від безрозмірної, залежить від знаку заряду носіїв струму. Якщо перенос заряду здійснюється електронами, точ числовий коефіцієнт в останньому виразі є додатним, у протилежному випадку – від'ємним.

Для сталої Холла в моделі майже вільних електронів ми вживатимемо характерний для цієї моделі вираз

$$R=\frac{1}{nec}.$$

Тут с - швидкість світла.

На наступному малюнку видно залежність електричного опору металічного водню від густини при різних температурах. Опір наведений у мкОм см, густина в г/см³. Вертикальна лінія на графіку відповідає густині металічного водню, заявленій авторами його відкриття. У загальних рисах наведені залежності мають вигляд, властивий для більшості простих металів. Праві кінці кривих обриваються при густинах, за яких рідкий металічний водень переходить у кристалічний стан. Контроль за цим переходом здійснюється за поведінкою ентропії рідкого водню, яка із збільшенням температури прямує до нуля. Досягнення нею нульового значення відповідає переходу у кристалічний стан. Характерною рисою наведених графіків є низький опір металічного водню, розрахований у другому порядку теорії збурень за псевдопотенціалом електрон-іонної взаємодії. Він свідчить про виключно добру придатність моделі майже вільних електронів для даних розрахунків. Температурна залежність електричного опору також є типовою для одновалентних простих металів. Опір зростає при зростанні температури.



Мал. 57. Електроопір металічного водню у другому порядку теорії збурень в залежності від густини і температури.

Разом з тим, наш теоретичний результат погано узгоджується з експериментальними даними, що свідчать про наявність у металічного водню опору у 500 мкОм см. при густині 0.64 і температурі 3000 К. Три фактори можуть впливати на отриманий у другому порядку кількісний результат: псевдопотенціал, структурний фактор і нехтування старшими членами ряду теорії збурень. Для водню псевдопотенціал відомий точно, оскільки він збігається з Кулонівським потенціалом, створюваним протоном. Отже, перший фактор виключається. Модель твердих сфер є добре апробованою для рідких металів і також не спричиняє жодних сумнівів у своїй адекватності. Так що виключається і другий фактор. Залишається третій фактор –члени теорії збурень старших порядків. На наступному малюнку якраз і наведений опір з урахуванням члену третього порядку і оцінка ролі членів старших порядків. З малюнка видно, що член третього порядку є доволі суттєвим. При густині 0.4 г/см³ він становить близько 70%. Із збільшенням густини металу цей відсоток спадає і при густині Але вже при густині 1 г/см³, що відповідає точці переходу металу з рідкого у кристалічний стан, він становить 55%. Тобто залишається суттєвим у всьому інтервалі існування рідкої фази металічного водню. Оцінку внесків старших порядків теорії збурень ми зробили, виходячи з припущення, що ряд теорії збурень утворює геометричну прогресію із знаменником R_3/R_2 . Ця оцінка показує, що еклектичний опір металічного водню досягає максимально можливого у 200 мкОм см значення для балістичного механізму провідності лише при густині 0.4 г/см³. Для пояснення цієї розбіжності можливі такі варіанти. Авторами відкриття металічного водню вимірювався лише тиск в точці переходу водню у металічний стан і то, з дуже високою точністю порядку 1%. Густина і температура є обчислюваними величинами в рамках певної теоретичної моделі, основаної на методі молекулярної динаміки. Отже, модельне значення густини може не відповідати дійсності.



Мал. 58. Електричний опір металічного водню при врахуванні членів третього порядку.

Другий варіант пояснення полягає у тому, що не весь водень у точці переходу метал-діелектрик перейшов у атомарний стан з молекулярного, а лише приблизно 40%. Саме таке пояснення нами було запропоноване вперше на основі теоретичних розрахунків [27] для пояснення експериментально визначеного значення густини атомарного водню в точці переходу метал-діелектрик саме у ці 40% [3, 4].

Якщо розглянути безрозмірний параметр $\alpha = \hbar / \varepsilon_F \tau_2$, як функцію густини і температури, то легко бачити, що в усьому розглянутому діапазоні густин і температур у другому порядку теорії збурень він залишається менше від одиниці. Зазначимо, що цей параметр характеризує затухання станів вільних електронів провідності. Локалізація цих станів наступає тоді, коли цей параметр досягає значення одиниці. При цьому довжина вільного пробігу електронів досягає значення середньої відстані між іонами, а електричний опір свого максимального значення для балістичного механізму провідності.



Мал. 59. Залежність параметру, що характеризує затухання станів електронів провідності, в залежності від густини і температури.

Ще одним параметром, який необхідно контролювати, є параметр, що характеризує ступінь виродження електронного газу ($\beta = k_B T / \varepsilon_F$).



Мал. 60. Параметр виродження електронного газу як функція густини і температури.

Цей параметр характеризує виродженість електронного газу. Якщо це параметр близький до нуля, то електронний газ є виродженим, квантовим. Якщо цей параметр більший за одиницю, то електронний газ є класичним. Як видно з малюнку, цей параметр є надзвичайно малим для тих температур, які виникали на експерименті по отриманню металічного водню, або могли б виникнути. Отже, електронний газ в металічному водні є квантовим, а наближення майже вільних електронів є добрим.

Безрозмірна термо-е.р.с. має вигляд, зображений на наступному малюнку. Її величина поблизу точки переходу метал-діелектрик є дещо меншою, ніж у більшості елементів першої групи періодичної системи, до якої належить і водень.



Мал. 61. *Термо-е.р.с. металічного водню як функція густини і температури. Вертикальна лінія відповідає відомому з експерименту значенні густини в околі точки переходу метал-діелектрик.*

У нас немає підстав вважати, що перенос заряду в металічному водні здійснюється дірками хоча б у якомусь діапазоні густин, характерних для рідкої металічної фази. Зміна знаку термо-е.р.с пов'язана із зміною характеру розсіювання електронів провідності на іонах і вимагає детальнішого вивчення.

Стала Холла для металічного водню має бути від'ємною, оскільки її знак також залежить від знаку заряду носіїв заряду. Величина сталої Холла має визначатись простим співвідношенням, характерним для наближення майже вільних електронів.

Зауважимо, що навряд чи варто очікувати доброго збігу з експериментальними даними для електричного опору в точці переходу водню у металічний стан. Це пов'язано з наявністю в енергетичному спектрі електронів забороненої зони з шириною у 3000 К, яка не враховується в даних розрахунках. У той же час ми очікуємо, що при густинах більших за 0.64 г/см³, або температурах, вищих 3000 К, результати теоретичних розрахунків досить точно прогнозують реальну фізичну ситуацію.

§ 4. 2. Електронні явища переносу в металічному гелії

Про спроби отримати гелій у металічному стані нічого не відомо. Тому, на відміну від водню, кисню і азоту у нас відсутні відомі з експерименту точки фазової діаграми. Цей факт не дозволяє нам здійснити прив'язку обчислювальних характеристик до будь-якої експериментальної інформації. Всі отримані нами результати носять евристичний характер. З аналізу парної взаємодії ми встановили, приблизно, межі існування рідкої фази одновалентного рідкого металічного гелію.



Мал. 62. Залежність електричного опору одновалентного металічного гелію, обчисленого уд другому порядку теорії збурень, від густини і температури. Вертикальні лінії визначають область існування рідкої одновалентної фази.

На наведеному вище малюнку видно, що у другому порядку теорії збурень електричний опір має приблизно ті ж значення, що і для металічного водню, лише для значно більших густин. Для досягнення тої ж концентрації електронів провідності, що і для водню, густина іонної підсистеми має бути вчетверо більшою. Залежність опору від температури також має вигляд, характерний як для водню, так і для інших одновалентних простих рідких металів. Тобто опір зростає при збільшенні густини. На наступному малюнку можна побачити поведінку ряду теорії збурень для електроопору. Видно, що електроопір досягає критичного для балістичного механізму провідності значення при густина електронної підсистеми вдвічі менших, ніж випливає з наведених вище міркувань щодо густини електронів провідності. Тут є два варіанти пояснення. Або точкою переходу металдіелектрик слід вважати значення густини 1.2 г/см³, або, аналогічно до металічного водню, потрібно погодитись з тим, відсутнім поки що експериментальним фактом, що при переході металдіелектрик відбувається на початках не повна іонізація атомів гелію. Якщо грунтуватись на цій другій точці зору, то ми отримаємо знову число у 40%, характерне у відповідній ситуації для металічного рідкого водню. Збіжність ряду теорії збурень для електроопору у всьому розглянутому діапазоні добра скрізь, крім безпосереднього околу точки переходу метал-діелектрик. Зі збільшенням густини ця збіжність лише покращується, що цілком узгоджується з загальними уявленнями теорії металів.



Мал. 63. Залежність опору від густини і температури із врахування члена третього порядку теорії злбурень для одновалентного металічного гелію. Вертикальні лінії визначають цмовірні межі існування одновалентної металічної фази.

На наступному малюнку наведена залежність термо-е.р.с. одновалентного рідкого металічного гелію, обчисленого у другому порядку теорії збурень, від густини і температури. Вона є додатною і має приблизно такі ж значення, що і для інших одновалентних простих рідких металів поблизу їх температури плавлення. Носіями струму в рідкому металічному гелії, за нашим припущенням. є електрони і додатною при цьому буде і абсолютна термо-е.р.с. Тенденція для її зростання при збільшенні густини також цілком характерна для більшості зазначених металів і свідчить про кращу виконуваність наближення майже вільних електронів при більших густинах металу. Металічний гелій залишається у рідкому стані для всіх запропонованих нами густин існування одновалентної його фази. Врахування членів третього порядку при обчисленні термо-е.р.с. нами проводилось але суттєво на картину поведінки термо-е.р.с. від густини і температури не впливає. Зазначимо, що, оскільки термо-е.р.с. є часткою двох виразів, кожний з яких можна розвинути в ряд теорії збурень, то оцінювати роль членів старшого порядку у цьому разі проблематично.

У нас немає жодних експериментальних даних для знаходження єдиного параметру псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії для одновалентного гелію. Здавалося б його можна обрати довільним чином. Насправді це не так. Якщо розраховувати лише одну характеристику такого металу, то діапазон можливих значень цього єдиного параметру досить широкий. Якщо розраховувати дві різні характеристики, то діапазон буде значно вужчим. Якщо розраховувати велику кількість таких характеристик, до діапазон можливих значень цього єдиного параметру буде надзвичайно вузьким. Теоретично можлива ситуація, коли такого одного значення взагалі знайти не вдасться. В нашій роботі ми розрахували максимально повний набір властивостей металічного гелію, що містить і термодинамічні, і кінетичні його властивості. Діапазон можливих значень виявився надзвичайно малим. Для одного з цих значень і наведені всі результати для одновалентного гелію.



Мал. 64. Залежність від густини і температури термо-е.р.с. одновалентного металічного гелію, обчислена у другому порядку теорії збурень.

Для сталої Холла ми маємо результат, характерний для моделі майже вільних електронів. Знак сталої буде від'ємним, що цілком відповідає нашому припущенню про електронний механізм переносу заряду в рідкому одновалентному металічному гелії.

На наступному малюнку показана залежність від густини і температури електричного опору двовалентного рідкого металічного гелію. Вона має характерну для двовалентних металів температурну залежність. Тобто при підвищенні температури електроопір зменшується. Його значення також дещо вищі за значення, характерні для одновалентних металів і цілком узгоджуються з відповідними значеннями для інших двовалентних простих металів типу лужноземельних. Діапазон існування двовалентної рідкої металічної фази для гелію виявився дуже вузьким. При підвищенні густини він швидко переходить у кристалічний стан. Надійність такого результату надзвичайно висока, оскільки для двовалентного гелію, як і для водню, псевдопотенціал і потенціал збігаються. А останній є чисто Кулонівським. Як вже зазначалось вище, точку переходу між одновалентним і двовалентним станами ми визначили з аналізу парної ефективної міжіонної взаємодії.



Мал. 65. Залежність від густини електроопору двовалентного мтеалічного гелію в залежності від густини і температури, обчислена у другому порядку теорії збурень.

З наступного малюнка можна оцінити роль членів старшого порядку теорії збурень для електричного опору рідкого металічного двовалентного гелію. Видно, що ряд теорії збурень погано збігається у вузькому інтервалі існування рідкої металічної фази. Проте ця збіжність значно покращується при зростанні густини металу. Близькість величин члену другого і третього порядків найбільша серед усіх розглянутих нами металів. Це призводить до близькості оцінки суми ряда до максимально можливого електроопору двовалентного гелію при балістичному механізмі провідності у 200 г/см³. З точки зору цього показника, двовалентний гелій є найгіршим провідником з розглянутих нами металів: водню, гелію, літію, кисню і азоту. Разом з тим, він надзвичайно перспективний с точки зору стійкості металічного стану. Хоча він поступається металічному водню з точки зору всіх важливих для практичного застосування характеристик, проте він кращий в цьому аспекті за всі інші елементи періодичної таблиці хімічних елементів. На тепер він є найважчим для отримання у металічному стані, проте найперспективнішим з точки зору можливих практичних застосувань: ракетне паливо, вибухівка, високотемпературний надпровідник, високотемпературна надтекуча речовина тощо.



Мал. 66. Залежність електроопору двовалентного металічного гелію від густини і температури при врахуванні членів старшого порядку теорії збурень. Вертикальна лінія відповідає густині переходу гелію з одновалентного у двовалентний стан.

На наступному малюнку наведена залежність термо-е.р.с. двовалентного рідкого металічного гелію від густини і температури. Обчислення виконані у другому порядку теорії збурень. Оскільки провідність має електронний характер, то додатними є і нерозмірна термо-е.р.с., і абсолютна термо-е.р.с. Її величина цілком узгоджується з відповідними значеннями для інших простих рідких металів біля температури їх плавлення. Також спостерігається тенденція зростання термое.р.с при збільшенні густини металу. Це пов'язано з кращою застосовністю моделі майже вільних електронів при вищих густинах порівняно з нижчими.

Всі результати, отримані для одновалентного і двовалентного металічного гелію жодним чином не прив'язані до яких-небуть експериментальних даних через відсутність останніх. Тобто вони носять евристичний характер. Саме вони надали нам можливість проаналізувати внутрішньо будову планет-гігантів сонячної системи і відповісти на питання: чи є в центральній частині, наприклад, Юпітера в металічному стані лише водень, а чи і гелій? Яка там концентрація гелію, якщо він знаходиться у металічному стані? Крім того ми змогли запропонувати оцінки густин для певних характерних точок фазової діаграми металічного гелію. Цей процес, на тепер ще далекий від завершення але перші його результати дуже обнадійливі.



Мал. 67. Залежність від густини і температури термо-е.р.с. двовалентного рідкого металічного гелію, обчисленої у другому порядку теорії збурень. Вертикальна лінія відповідає густині переходу гелію між одновалентним і двовалентним станами.

Результати для двовалентного металічного гелію є значно достовірнішими через відсутність в теорії підгінних параметрів. Результати для одновалентного металічного гелію залежать від одного такого параметру і є менш достовірними. Проте можливість описати широке коло властивостей при використанні запропонованого нами модельного псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії без використання будь-яких експериментальних даних є дивовижною. Вона свідчить і про самоузгодженість теорії, основаної на моделі майже вільних електронів, і про вдалий вибір форми псевдопотенціалу.

§ 4. 3. Електронні явища переносу в металічному літії

Нашою метою є розрахунки властивостей таких речовин у металічному стані як H, He, O, N. У періодичній таблиці хімічних елементів літій розташований якраз поряд з воднем і гелієм. Властивості літію у рідкому стані добре вивчені. Властивості водню і гелію – ні. Гелій, попри багато спроб, поки що так і не отримали у металічному стані. Найвразливішим місцем наших теоретичних розрахунків є модельний псевдопотенціал електрон-іонної взаємодії. Від його якості в значній мірі залежить і якість теоретичних розрахунків. Якість же псевдопотенціалу найкраще перевірити на добре дослідженому експериментально і максимально близькому за розташуванням у періодичній таблиці елементів. Найкращий кандидат для такого тестування це якраз літій. На наступному малюнку наведена залежність електричного опору рідкого літію від густини і температури. Найнижча температура відповідає температурі плавлення, опір вимірюється в мкОм см, а густина в г/см³.



Мал. 68. Електричний опір рідкого літію в залежності від густини і температури у другому порядку теорії збурень. Вертикальна лінія визначає густину плавлення, горизонтальна – експериментальне значення електроопору.

Підгонка єдино параметру псевдопотенціалу здійснена по значення електричного опору при плавленні металу. Загальний хід кривих в залежності від густини добре узгоджується як з експериментальними даними, так і загальними фізичними міркуваннями щодо поведінки електроопору простих рідких металів поблизу температури плавлення. Температурна залежність електроопору також відповідає стандартній поведінці електроопору одновалентного рідкого металу. Тобто він зростає при зростанні температури. Точки закінчення кривих відповідають переходу літію з рідкого у кристалічний стан. Оскільки експериментальні значення електроопору і густини при такому переході за рахунок стиснення металу відсутні, то наші результати мають ще і евристичну цінність. Наші розрахунки можуть покривати з точки зору густини і температури весь діапазон існування рідкої фази металічного літію.

Наступний малюнок дає уявлення про можливі значення густини і температури при переході метал-діелектрик. Для цього доцільно проаналізувати збіжність ряду теорії збурень для електроопору.



Мал. 69. Електроопір рідкого літію в третьому порядку теорії збурень при температурі плавлення. Вертикальна лінія визначає густину плавлення, горизонтальна – експериментальне значення електроопору.

З малюнка видно, що при густині 0.3 г/см³ електроопір досягає критичного для моделі майже вільних електронів значення у 200 мкОм см. Цей результат має також евристичне значення через відсутність відповідних експериментальних даних Певне уявлення такий перехід дає поведінка розчинів літію в аміаку. Знайдене критичне значення не обов'язково відповідає переходу металдіелектрик. Нижче отриманого значення ще може спостерігатись певний діапазон густин з металічною провідністю але дифузійним її механізмом. В усякому разі, про таку можливість свідчать властивості аміачних розчинів літію. При температурі і густині плавлені член третього порядку теорії дурень становить 56% від члену другого порядку. Це свідчить про цілком прийнятну збіжність ряду теорії збурень для електроопору. При густині 0.78 г/см³ має відбутись перехід літію з рідкого у кристалічний стан.

На наступному малюнку наведена залежність термо-е.р.с. рідкого літію в залежності від густини і температури. Загальна величина термо-е.р.с. літію цілком відповідає її значенню для всіх лужних рідких металів. Про точне значення говорити важко, оскільки термо-е.р.с. рідких металів є складною для експериментального вимірювання величиною і результати різних авторів сильно різняться. При високих температурах характерна поведінка термо-е.р.с. подібна до поведінки термо-е.р.с. рідкого металічного водню, що також є цікавим результатом наших обчислень.



Мал. 70. *Термо-е.р.с. у другому порядку теорії збурень. Вертикальна лінія відповідає густині літію при плавленні.*

Підсумовуючи результати, отримані для літію, можна сказати, що вони узгоджуються з відомими експериментальними даними і, додатково, мають значну евристичну цінність. Головне їх значення полягає в тому, що запропонований нами модельний псевдопотенціал виявився абсолютно адекватним складній проблемі розрахунку кінетичних властивостей рідкого літію в широкому діапазоні існування його рідкої фази. Можна сподіватись, що і для інших елементів першого і другого періодів періодичної таблиці він буде такою успішним.

§ 4. 4. Електронні явища переносу в металічному кисні

Металічний кисень є одним з найменш вивченим матеріалом. Його відкриття здійснено в тому ж самому дослідному центрі, що і металічного водню [28]/ Репутація дослідників і рівень їх технічного забезпечення настільки високий, що жодних сумнівів в факті цього відкриття не виникає. Кількість теоретичних досліджень кисню у металічному стані також невелика [29 – 33]. Кисень становить інтерес з тих самих міркувань, що і металічний водень. Це і перспективне ракетне паливо нового покоління, це і вибухівка нового покоління, це і високотемпературний провідник. З загальних міркувань випливає, що критична температура для надпровідного кисню має бути значно нижчою [31], ніж для водню. Проте отриманий нами вище при аналізі парної міжіонної взаємодії результат щодо стійкості металічного стану робить його значно перспективнішим з практичної точки зору. В усіх аспектах водень є кращим за кисень, крім одного – стійкості. І ця властивість кисню може стати вирішальною в його практичному використанні. На разі можна стверджувати, що теоретичні дослідження металічного кисню не вийшла за межі моделювання його властивостей методами молекулярної динаміки або Монте-Карло. Наша робота є першою спробою описати його властивості в рамках мікроскопічного підходу, базованого на моделі майже вільних електронів.

На наступному малюнку зображена залежність електричного опору металічного кисню в залежності від густини і температури. Загальний хід кривих цілком характерний для простих рідких металів. Температурна залежність електроопору така ж як і у інших двовалентних металів.



Мал. 71. Електричний опір рідкого кисню у другому порядку теорії збурень в залежності від густини і температури. Вертикальна лінія відповідає відомій густині металічного водню.

Тобто електроопір спадає при зростанні температури. Величина електроопору у другому порядку теорії збурень також цілком відповідає електроопору двовалентних металів другої групи періодичної системи і значно вища за електропровідність лужних рідких металів першої групи.

Роль членів старшого порядку теорії збурень для електроопору можна побачити на наступному малюнку. Ряд теорії збурень для кисню веде себе подібно до ряду теорії збурень для водню, гелію і літію. При відомих з експеримента значеннях густини і температури частка члена другого порядку теорії збурень від члена другого порядку становить 61%, поблизу переходу з рідкого у кристалічний стан 48%. Тобто при зростанні густини збіжність ряду покращується. Характерною особливістю наших теоретичних результатів щодо металічного кисню є те, що ряд теорії збурень для електроопору розбігається при тому ж значені густини, при якому відбувається перебудова електронної підсистеми при переході метал-діелектрик. Останній результат випливає із співставлення даного графіку з поведінкою парної ефективної міжіонної взаємодії. Така узгодженість поведінки різних характеристик металу є додатковим свідченням адекватності теорії.



Мал. 72. Електропровідність металічного кисню з урахуванням членів третього порядку. Вертикальна лінія відповідає відомій густині металічного кисню. Горизонтальна лінія – максимальному електроопору при балістичному механізмі провідності.

При цьому слід пам'ятати, що єдиний параметр псевдопотенціалу знайдений якраз з умови досягнення теоретичного значення електроопору свого максимального значення при отриманих експериментально густині і температурі. Сукупності термодинамічних параметрів в одній точці фазової діаграми виявилось достатньо для задовільного опису всієї сукупності кінетичних і термодинамічних властивостей рідкого металічного кисню. Ще раз зазначимо, що теорія містить лише один підгінний параметр – параметр псевдопотенціалу. Ліворуч від вертикальної лінії теорія вже непридатна для опису електропровідності через перевищення мінімальної провідності при її балістичному механізмі. В області великих густин криві закінчуються в околі переходу металічного кисню з рідкого у кристалічний стан.

На наступному малюнку наведена залежність нерозмірної термо-е.р.с. металічного кисню в залежності від густини і температури. Її характерні значення такі ж як і для багатьох простих металів, таких як лужні. При зростанні густини термо-е.р.с. зростає в міру покращення умов застосовності моделі майже вільних електронів. Вона позитивна. Проте позитивною буде і абсолютна термо-е.р.с., оскільки перенос заряду в металічному кисні за нашою моделлю здійснюється дірками, а не електронами. В цьому спостерігається принципова відмінність у поведінці термо-е.р.с. для водню, гелію, літію з одного боку і кисню з іншого.



Мал. 73. Термо-е.р.с. рідкого кисню як функція густини і температури.

Стала Холла для металічного кисню також має бути додатною за знаком і відповідною за величиною моделі майже вільних електронів. Цей результат також протилежний з точки зору знаку відповідному результату для водню, гелію і літію.

§ 4. 5. Електронні явища переносу в металічному азоті

Азот для своєї металізації вимагає вищих тисків і температур і на сьогодні вивчений значно гірше ніж, навіть, металічний кисень. Єдина експериментальна робота [34] виконана в тій же науковій установі, що і інші експериментальні роботи, присвячені водню і кисню. Теоретичних робіт також невелика кількість. Всі вони присвячені вивченню структурних і рівноважний електронних властивостей азоту переважно в твердому стані [35 – 37]. Теоретичні розрахунки кінетичних і термодинамічних властивостей металічного азоту на сьогодні відсутні. Наша робота є першою спробою теоретично обчислити зазначені властивості металічного азоту в рамках моделі майже вільних електронів. На наступному малюнку наведена залежність електричного опору металічного азоту, обчислена у другому порядку теорії збурень як функція густини і температури. Найменша температура відповідає температурі переходу метал-діелектрик при відповідному значенні густини металічного азоту. Залежність від густини має характерний для простих металів вигляд. Її відмінністю від випадку вже розглянутих нами металів є значно вище значення електроопору в точці переходу метал-діелектрик. Дещо незвичною для простих металів є температурна залежність електроопору. Замість зростати із збільшенням температури, як то характерно для тривалентних металів, він зменшується, подібно до випадку двовалентних металів.



Мал. 74. Електроопір металічного азоту у другому порядку теорії збурень як функція густини і температури. Вертикальна лінія відповідає відомому значенню густини, характерної для металічної фази металічного азоту..

Збіжність ряду теорії збурень можна оцінити з наступного малюнку. Член третього порядку в точці переходу метал-діелектрик складає менше 50% від члену другого порядку. І ця частка швидко зменшується із збільшенням густини. Тобто можна стверджувати, що збіжність є цілком задовільною. Єдиний параметр псевдопотенціалу визначався з умови рівності оцінки суми ряду теорії збурень, для якої ми використали геометричну прогресію, з максимально можливим в рамках балістичного механізму провідності значенням 200 мкОм см. Надзвичайно важливим є той факт, що використання такого модельного потенціалу електрон-іонної взаємодії для розрахунків парної ефективної міжіонної взаємодії привело до характерної поведінки цієї взаємодії в околі точки переходу метал-діелектрик. Вище вже зазначалось, що у цьому разі починається процес утворення молекулярної діелектричної фази азоту з його атомарної металічної фази. Така узгодженість різних властивостей, обчислених в межах одного і того ж наближення, є додатковим свідченням самодостатності, самоузгодженості і адекватності запропонованої теорії. Правим кінцям кривих відповідає окіл точки переходу металічного азоту з рідкого у кристалічний стан.



Мал. 75. Електроопір металічного азоту з урахуванням третього порядку теорії збурень. Горизонтальна лінія відповідає максимальному значенню опору, досяжному при балістичному механізмі провідності. Вертикальна лінія відповідає відомому значенню густини.

На наступному малюнку наведена залежність нерозмірної термо-е.р.с. від густини і температури. Термо-е.р.с. рідкого металічного азоту веде себе подібно до такої для рідкого металічного кисню. Тобто вона додатна і із зростанням густини зростає. Це є свідченням все кращого виконання при більших густинах умов наближення майже вільних електронів. Жодної аномалії, на відміну від металічного водню, не спостерігається. Оскільки, в рамках запропонованого нами механізму провідності, перенос заряду в рідкому металічному азоті здійснюється дірками, до абсолютна термо-е.р.с. також буде додатною. У цьому її відмінність від поведінки термо-е.р.с. розглянутих нами водню, гелію і літію.

Щодо сталої Холла можна сказати те саме, що і у випадку металічного кисню. Вона додатна і за величиною цілком відповідна значенню, що виникає в моделі майже вільних електронів. До речі, це результат збігається із значенням сталої в моделі вільних електронів.


Мал. 76. Термо-е.р.с. металічного азоту як функція густини і температури. Вертикальна лінія відповідає відомому значенню густини.

Розглянуті нами властивості рідкого металічного азоту знаходяться у добрій якісній відповідності з відповідними властивостями інших розглянутих металів. Кількісна відмінність полягає у більших значеннях всіх характерних параметрів таких як глибина потенційної ями та електроопору. І ще один практично важливий висновок полягає у тому, що запропонований нами модельний псевдопотенціал і у разі металічного азоту успішно працює.

Список використаної літератури

1. Weir S. T., Mitchell A. C., Nellis W. J., Phys. Rev. Lett. 76, 1860 (1996).

2. Фортов В. Е., Терновой В. Я., Квитов С. В., Минцев В. Б., Николаев Д. Н., Пяллинг А. А., Филимонов А. С., Письма в Журн. эксперт.и теор.фіз. **69**, 874 (1999).

3. Ternovoi V. Ya., Filimonov A.S., Fortov V.E., Kvitov S.V., Nikolaev D.N., PyalingA.A., Physica B **265**, 6 (1999).

4. Фортов В. Е., Терновой В. Я., Жерноклетов М. В., Мочалов М. А., Михайлов А. А., Филимонов А.С., Пяллинг А.А., Минцев В.Б., Грязнов В.К., Иоселевский И.Л., Журн. экспер. и теор. физ. **124**, 288 (2003).

5. _Гришечкин С. К., Груздев С. К., Грязнов В. К. и др.,_Письма в Журн. эксперим. и теор. физ. **80**, 452 (2004).

6. Nellis W. J., Rep. Prog. Phys. 69, 1479 (2006).

7. Filinov V. S., Fortov V. E., Bonitz M., Levashov P. R., Письма в Журн. эксперим. и теор. физ. **74**, 422 (2001).

- 8. Springer B., Phys. Rev. 136, 115 (1964).
- 9. Rubio J., J. Phys. C 2, 288 (1969).
- 10. Neal T., Phys. Fluid. 13, 249 (1970).
- 11. Ashcroft N. W., Schaich W., Phys. Rev. B 1, 1370 (1970).
- 12. Bringer A., Wagner D., Z. Phys. 241, 295 (1971).
- 13. Popielawski J., Physica. 78, 97 (1974).
- 14. Gorecki J., Popielawski J., J. Phys. F 13, 2107 (1983).
- 15. Shvets V. T., Belov E. V., Acta Physica Polonica A 96, 741 (1999).
- 16. Швец В. Т., Метод функций Грина в теории металлов,. Латстар, Одесса (2002).
- 17. Швець В. Т., Физика неупорядоченных металлов, Маяк, Одесса (2007).
- 18. Shvets V. T., Savenko S. V., Malynovski Ye. K., Condensed Matter Physics 9, 127 (2006).

19. Якібчук П.М., Швець В.Т. Моделі фізики металів. Львів: Львівський національний університет, 2012, 650 с.

- 20. Neal T., Phys. Rev. 169, 508 (1968).21.
- 21. Ashcroft N. W., Schaich W. Errata, Phys. Rev. B 3, 1511 (1971).
- 22. Швец В. Т., Физ. металов и метоловедение 89, 5 (2000).
- 23. Бровман Е. Г., Каган Ю. М., Успехи физ. наук 112, 369 (1974).
- 24. Швец В. Т., Физ. металов и метоловедение 89, 5 (2000).
- 25. Stevenson D. J., Phys. Rev. B 12, 3999 (1975).
- 26. Shih W. H. and Stroud D., Phys. Rev. B 31, 3715 (1985).
- 27. Швець В.Т., Власенко А.С., Буханенко А.Д., Письма в ЖЄТФ. 86, 625 (2007).
- 28. Bastea M., Mitchell A,C., Nellis W.J., Phys. Rev. Lett. 86, 3108 (2001).
- 29. Ma Y., Oganov A.R., Glass C.W., Phys. Rev. B 76, 064101 (2007).
- 30. Militzer B., Gygi F., Galli G., Phys. Rev. Lett. 91, 265503 (2003).
- 31. Weck G., Loubeyre P., LeToullec R., Phys. Rev. Lett. 88, 035504 (2002).
- 31. Halley J. W., Shore H.B., Phys. Rev. B 37, 525 (1988).
- 32. Weck G., Desgreniers S., Loubeyre P., Mezouar M., Phys. Rev. Lett. 102, 255503 (2009).
- 33. Goncharov A.F., Gregoryanz E., Hemley, R.J., Mao H., Phys. Rev. B 68, 100102(R) (2003).

34. Chau R,. Mitchell A.C., Minich R.W., and Nellis W.J., Phys. Rev. Lett. 90, 245501-1 (2003).

35. Boates B., Bonev S.A., Phys. Rev. B 83, 174114 (2011).

36. Kotakoski J., Albe K., Phys. Rev. B 77, 144109 (2008).

37. Mattson W.D., Sanchez-Portal D., Chiesa S., Martin R.M., Phys. Rev. Lett. 93, 125501 (2004).

Додаткова література

1. Якібчук П.М., Швець В.Т. Моделі фізики металів. Львів: Львівський національний університет, 2012, 650 с.

РОЗДІЛ 5. Термодинамічні властивості водню, гелію, літію, кисню і азоту

Проблема металізації речовин, що за нормальних умов є у газоподібному стані, давно привертала увагу фізиків. Прогрес експериментів з ударного стискання речовини, нарешті, зробив можливою металізацію деяких з них [1, 2]. Так у 1996 – 1999 роках отримані в металічному стані водень і дейтерій [3 - 5], у 2001 році – кисень [6], у 2003 році – азот [7]. Гелій експериментально в земних умовах отримати в металічному стані так і не вдалось. Існує надія на можливе його існування в природних лабораторіях, якими є планети-гіганти. Взагалі питання про можливе існування гелію в металічному стані і його концентрації в центральних областях планет-гігантів є одним з цікавих і досі нерозв'язаних питань астрофізики.

Теоретичне вивчення процесу можливої металізації гелію відбувається більш результативно, хоча загальна кількість праць з цього питання порівняно невелика. Відповідно до однієї з перших праць [8], для металізації гелію при низьких температурах потрібний тиск у 100 Мбар, що робить його існування в металічному стані навіть у центральних областях планет-гігантів сонячної системи нереальним. Використовуючи квантовий метод молекулярної динаміки, автор праці [9] отримав досить неочікуваний результат, що перехід метал-діелектрик в рідкому гелії може відбуватись вже при густині 1 г/см³. Автори праці [10] для отримання рівняння стану твердого гелію використовувався квантовий метод Монте-Карло. Результати авторів полягають у тому, що перехід метал-діелектрик має відбуватись при густині 21.3 г/см³ і тиску 25.7 Мбар. В праці [11] рівняння стану і коефіцієнт електропровідності гелію були обчислені в рамках методу молекулярної динаміки із використанням для електронної підсистеми методу функціонала густини. Автори стверджують, що температура критичним чином впливає на електронну структуру гелію. Якщо при нульовій температурі заборонена зона зникає при густині в 13 г/см³, то при температурі в 20000 К вона зникає при густині у 6.6 г/см³. Останнє значення густини і температури вже цілком досяжне в центральній області Юпітеру.

Як випливає із наведеного вище, всі розрахунки різних властивостей металічного гелію виконані методами комп'ютерного моделювання і не цілком узгоджуються між собою. Зазначене спонукало нас до вивчення різних властивостей металічного гелію аналітичними методами.

§ 5. 1. Термодинамічні функції водню

На наступному малюнку наведена залежність тиску металічного водню, обчисленого у другому порядку теорії збурень, від густини і температури. Надійність цього результату надзвичайно висока, оскільки псевдопотенціал електрон-іонної взаємодії відомий точно. Єдиний же вільний параметр теорії – діаметр твердих сфер знайдений за допомогою аналізу парної ефективної взаємодії, обчисленої в межах цієї ж теорії. При густині, заявленій авторами відкриття металічного водню [3] обчислений нами у другому порядку теорії збурень тиск металічного водню становить лише 0.65 Мбар. Нагадаємо, що авторами відкриття був заявлений тиск у 1.4 Мбар. Тут спостерігається та ж ситуація, що і у разі електричного опору. Причому пропорція невідповідності тиску і електроопору приблизно та сама. Цю невідповідність щодо тиску можна пояснити у той же спосіб, що і щодо електроопору: Густина електронного газу може бути більше, ніж удвічі меншою порівняно з випадком, коли б усі молекули водню розпались на протони і електрони. Інше ж пояснення полягає у тому, що заявлена густина металічного водню, яка у авторів відкриття була не вимірюваною, а обчислюваною з модельних міркувань величиною, насправді дещо занижена. Вже при густині 0.75 г/см³ навіть без врахування членів вищого порядку теорії збурень обчислений тиск як раз і дорівнює 1.4 Мбар.



Мал. 77. Залежність тиску металічного водню, обчисленого у другому порядку теорії збурень, від густини і температури.

Кожна ізотерма закінчується в околі точки переходу металічного водню з рідкого у кристалічний стан. В наших розрахунках такий перехід є єдиним обмеженням застосовності запропонованої теорії. Загальний хід ізотерм цілком відповідає загально теоретичним уявленням про рівняння стану простих рідких металів.

На наступному малюнку наведена залежність вільної енергії, обчисленої у другому і третьому порядках теорії збурень від густини. Густина наведена в г/см³, енергія в атомних одиницях. Видно, що внесок члену третього порядку $F_3 \epsilon$ зовсім невеликим, порівняно з сумою членів нульового і другого порядків F_2 . При густині 0.64 г/см³ частка внеску третього порядку від суми внесків нульового і другого порядків становить лише 3%. В околі точки переходу металічного водню з рідкого у кристалічний стан – кінці наведених кривих ця частка становить вже 2%. Тобто із зростанням густини водню збіжність ряду теорії збурень суттєво покращується. Це знову ж таки цілком узгоджується з загальними уявленнями про металічний стан. Оцінити всю суму ряду теорії збурень для вільної енергії не видається можливим, оскільки структура перших трьох членів цього ряду є доволі унікальною і не дозволяє припустити про наявність простих закономірностей щодо членів вищого порядку.



Мал. 78. Залежність вільної енергії металічного водню, обчисленої у другому і третьому порядках теорії збурень, від густини при температурі 3000 К.

На наступному малюнку наведена залежність тиску металічного водню, обчисленого у другому і третьому порядках теорії збурень від густини. Тиск виражений в Марах, густина в г/см³. Цікавою особливістю такої залежності є те, що роль членів старшого порядку для тиску є значно вищою, ніж у разі вільної енергії. Так при густині 0.64 г/см³ частка внеску третього порядку у тиск P_3 становить майже 44% від суми членів нульового і другого порядків P_2 . Тоді як поблизу точки переходу з рідкого у кристалічний стан ця частка становить лише 6%. При густині 0.56 г/см³ і температурі 3000 К ці внески збігаються і можна впевнено говорити про розбіжність ряду теорії збурень для тиску. Приблизно в околі цієї ж точки аналогічно себе веде і ряд теорії збурень для електроопору. Проте можливе і інше пояснення такої поведінки ряду теорії збурень для тиску. Можливо вона пов'язана і з переоцінкою залежності внеску третього порядку від густини за рахунок наближеного представлення тричастинкового структурного фактору як добутку трьох двочастинкових структурних факторів.

Проте ми пропонуємо наступний загальний висновок. Поведінка парної ефективної міжпротонної взаємодії – утворення нової потенційної ями на відстанях, характерних для відстані між протонами в молекулі водню при густинах дещо менших за 0.64 г/см³; розбіжність ряду теорії збурень для електроопору металічного водню і ряду теорії збурень для тиску при тих самих густинах не є випадковими. Вони, з нашої точки зору, свідчать про високу самоузгодженість запропонованої нами теорії і високий ступінь достовірності отриманих нами результатів.



Мал. 79. Залежність тиску від густини при врахуванні членів другого і третього порядків теорії збурень при температурі 3000 К.

Ступінь достовірності цих результатів найвищий серед усіх розглянутих нами металів через простоту псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії. В околі самої точки переходу, з нашої точки зору, не слід занадто покладатись на отримані результати, оскільки вони основані на наближенні майже вільних електронів. Розбіжність відповідних рядів теорії збурень свідчить про потребу в такій області температур і густин базуватись на наближенні сильного зв'язку. Це є одна з найважливіших задач теорії конденсованої речовини в околі точки переходу метал-діелектрик, однак ще далека від свого розв'язання.

§ 5. 2. Термодинамічні функції гелію

Почнемо розгляд з одновалентного металічного гелію. Оскільки іонний остів гелію тепер має один електрон, то псевдопотенціал і потенціал тепер відрізнятимуться. Використання модельного псевдопотенціалу тепер практично невідворотне. Проте жодних експериментальних даних щодо металічної фази гелію у нас немає і в якості умови, що має виконуватись, ми використовуємо весь набір фізичних характеристик, обчислюваних нами для інших металів. Ці характеристики мають буги подібними до таких, наприклад, для металічного водню і літію. Така умова практично знімає довільність у виборі єдиного параметру модельного псевдопотенціалу і щодо термодинамічних властивостей матимемо наступну картину. Наявність у Фур'є-образу псевдопотенціалу не-кулонівської нульової компоненти призводить до появи в енергії основного стану електронного газу члену першого порядку, що є відмінним від випадку металічного водню, де така компонента відсутня

$$\lim_{q \to 0} [w(q) - 4\pi e^2 / q^2] = 2\pi (z - 1)r^2 - 4\pi / z^2,$$

де заряд ядра атома гелію z = 2.

Залежність тиску, обчисленого у другому порядку теорії збурень, від густини і температури можна побачити на наступному малюнку.



Мал. 80. Залежність тиску одноразово іонізованого металічного гелію, обчисленого у другому порядку теорії збурень, від густини і температури.

Загальна поведінка ізотерм така ж як і для металічного водню, проте значення тиску в розглянутому діапазоні є більше ніж на порядок більшими. Сам діапазон густин ми обрали з наступних міркувань. Максимальне значення тиску існування одновалентного металічного гелію має дорівнювати приблизно 5.5 г/см³. Саме при таких густинах спостерігається перебудова електронної підсистеми щодо утворення двовалентного стану металічного гелію. Це випливає з поведінки парної ефективної міжіонної взаємодії в одновалентному гелії. Такий же результат виникає і при розгляді парної ефективної між'ядерної взаємодії у двовалентному металічному гелії. Мінімальну можливу електронну густину ми візьмемо такою ж як у разі металічного водню. Для густини іонної підсистеми це буде приблизно в четверо більше ніж відповідна густина протонів для металічного водню, тобто 2.55 г/см³. При густині 2.55 г/см³ тиск дворазово іонізованого металічного гелію становить в наших розрахунках 13 Мбар. При густині у 5.5 г/см³ – 62 Мбар. Такі значення тиску пояснюють причину того, що гелій і досі ще не отриманий у металічному стані. Такі тиски поки що не освоєні в наземних лабораторіях. Щодо температури, то жодних міркувань з цього приводу наші розрахунки не містять. Єдина експериментальна робота з цього приводу присвячена [12] металізації гелію констатує, що при густині 1.5 г/см³, температурі 60000 К і невідомому тиску металічний гелій все ще не був отриманий. Хоча напівпровідникову фазу з типовою для напівпровідників провідністю отримати вдалось. Припускається при цьому, що характерна густина гелію для його металізації має перевищувати 1.9 г/см³. Відповідні експерименти провадились шляхом ударного стискання твердого гелію за допомогою його опромінення потужними лазерними

променями. Проте ми вважаємо температури у 5000 – 15000 К цілком реалістичними для металізації гелію при зазначеній нами вище густині. Кожна з ізотерм закінчується в околі точки переходу металічного гелію з рідкого у кристалічний стан. Цікавою особливістю отриманих ізотерм є їх надзвичайна близькість при малих значеннях густини. Тобто температурні ефекти не є аж такими важливими в околі точки переходу метал-діелектрик.

З наступного малюнку видно, що внесок у вільну енергію члену третього порядку за псевдопотенціалом є надзвичайно малим скрізь, крім безпосереднього околу точки переходу метал-діелектрик. Так



Мал. 81. Залежність вільної енергії одноразово іонізованого металічного гелію у другому і третьому порядках теорії збурень від густини при температурі у 5000 К.

при густині 2.55 г/см³ частка внеску третього порядку від суми внесків нульового, першого і другого порядків становить 2%. При густині 5.5 г/см³ – вже лише 0.2%.

Майже таким же малим є і частка внеску третього порядку у тис металічного одновалентного гелію від суми внесків нульового, першого і другого порядків. Для тих же густин значення тиску є відповідно 1% і 0.5%. Це свідчить про добру збіжність ряду теорії збурень, а також і про те, що перехід метал-діелектрик має здійснюватися при значно менших густинах гелію, ніж 2.55 г/см³. Перспективним способом металізації гелію, з нашої точки зору, є розгляд сумішей водню і гелію з поступовим збільшенням в міру здійснення металізації концентрації гелію. Так в роботі [13] методом молекулярної динаміки досліджена суміш водню і гелію в пропорціях, характерних для центральної частини Юпітера – тобто 90% і 10%. При густині, що перевищувала 4 Мбар нібито ця суміш переходила у металічний стан. В іншій теоретичній роботі [14] методом функціонала густини для густини переходу було отримане значення у 10 г/см³. Саме при цьому значенні зникає заборонена зона у напівпровідниковому гелії. Так що надійні орієнтири щодо металічного гелію все ще відсутні.



Мал. 82. Залежність тиску одновалентного металічного гелію від густини, обчисленого у другому і третьому порядках теорії збурень.

Термодинамічні властивості двовалентного металічного гелію в моделі майже вільних електронів є можливість розрахувати значно надійніше, оскільки псевдопотенціал електрон-іонної взаємодії знову збігається з Кулонівським потенціалом ядра і відомий точно. На наступному малюнку наведена залежність тиску, обчисленого у другому порядку теорії збурень в залежності від густини і температури. Ця залежність нагадує відповідну залежність для одновалентного металічного гелію і має такі ж характерні за величиною значення самого тиску. В околі густини 5.5 г/см³ тиски одновалентного і двовалентного металічного гелію помітно розрізняються, хоча і мають один порядок величини. Про детально відповідність або невідповідність говорити важко, оскільки точка переходу між цими двома станами відома надто наближено.



Мал. 83. Залежність від густини і температури тиску металічного дворазово іонізованого металічного гелію у другому порядку теорії збурень.

З наступного малюнку видно, що внесок члену третього порядку у вільну енергію є невеликим, як і для інших, розглянутих нами металів.



Мал. 84. Залежність від густини вільної енергії дворазово іонізованого металічного гелію у другому і третьому порядках теорії збурень.

Так само невеликим ϵ і внесок члена третього порядку у тиск, що видно з наступного малюнку.



Мал. 85. Залежність від густини тиску одновалентного металічного гелію, обчисленого у другому і третьому порядках теорії збурень при температурі 5000 К.

В якості резюме цього параграфу зазначимо, що у нас не викликає жодних сумнівів, що тиск, необхідний для переходу гелію в металічний стан має бути не нижче 10 Мбар. Про це свідчить рівняння стану, отримане нами як для одновалентного, так і двовалентного гелію. Перехід між одновалентним і двовалентним станами має здійснюватись між 5 г/см³ і 6 г/см³. Температура тут грає другорядну і доволі складну роль. Якщо перехід металі-діелектрик здійснюється ще при наявності певної забороненої зони в спектрі електронів, як то відбувається у разі водню, то температура має бути доволі високою. Якщо порівнювати потенціали іонізації водню і гелію, то оцінкою для такої температури має бути температура гелію, вдвічі більша за відповідну температуру для водню. Не менше, ніж 6000 К. Цілком реалістичною нам видається температура у 10000 К. Здавалося б, чим вища температура, тим легше перевести гелій у металічний стан. Проте наші результати однозначно свідчать, що із збільшенням температури зростатиме і потрібний для цього тиск.

§ 5. 3. Термодинамічні функції літію

Термодинамічні властивості літію якісно на диво схожі з термодинамічними властивостями всіх інших, розглянутих нами металів. Проте, на відміну від водню, гелію, кисню і азоту, літій гарантовано існує у стабільному стані при нормальних умовах. Це дозволяє визначити параметри псевдопотенціалу з гарантованої умови, що при нульовій температурі тиск літію також має бути нульо-

вим. Ця умова є універсальною для всіх відомих металів періодичної таблиці елементів. При цьому, при використанні однопараметричного модельного псевдопотенціалу не існує такого єдиного значення підгінного параметру яке задовольняло б відразу двом або більшій кількості умов. Якщо взяти параметр псевдопотенціалу з умови рівності нулю тиску літію при нульовій температурі, то гарантовано формула Займан для електроопору не дасть експериментального значення опору при температурі плавлення. Вихід лише один. Кожній додатковій умові має відповідати хоча б ще один підгінний параметр модельного псевдопотенціалу. Найпростіший спосіб використати запропонований нами модельний псевдопотенціал суттєво не ускладнюючи його структуру – це, наприклад, параметр псевдопотенціалу, що входить у нульову компоненту Фур'є його формфактору вважати ще одним підгінним параметром теорії. Тоді рівняння стану у другому порядку теорії збурень матиме вигляд, зафіксований на наступному малюнку.



Мал. 86. Рівняння стану для літію у другому порядку теорії збурень як функція густини і температури.

При цьому всі кінетичні властивості літію, знайдені вище, повністю збережуться, а термодинамічні властивості будуть максимально правдоподібними для широкого інтервалу густин і температур. Кожна з кривих починається при густині плавлення при температурі 454 К і закінчується в околі точки переходу літію з рідкого у кристалічний стан. Жодних обмежень в межах рідкої фази в наших розрахунках немає. Так що і для літію ми не лише відтворюємо відомі теоретичні результати але і даємо певний прогноз на той діапазон густин і температур, для яких експериментальні данні відсутні.

На наступному малюнку можна побачити роль члена третього порядку теорії збурень у вільній енергії металічного літію. Починаючи від густини плавлення і аж до кристалізації ця роль залишається вкрай малою, як і для більшості простих рідких металів.



Мал. 87. Вільна енергія у другому порядку і третьому порядках теорії збурень, як функція густини.

Літій є вкрай зручний тестовим металом Він свою роль виконав цілком успішно. Весь комплекс наших розрахунків для літію відтворив всі існуючі експериментальні данні і дає можливість для широкого теоретичного прогнозування цих властивостей у широкому діапазоні густин і температур.

§ 5. 4. Термодинамічні функції кисню

Робота [6] є єдиною експериментальною роботою присвяченою отриманню і експериментальному дослідженню кисню у металічному стані. Кисень залишається унікально перспективним кандидатом, разом з водне, на унікальне ракетне паливо нового покоління і вартий максимальних зусиль теоретиків для осмислення всіх його потенційних можливостей. Оскільки є можливість прив'язки теоретичних ізотерм до експериментально відомих точок фазової діаграми металічного кисню, то тут ми також використали двопараметричний модельний псевдопотенціал. Схема його використання така ж як і для літію. Залишаючи за дужками обговорення точності заявленої авторами відкриття металічного кисню експериментальної точки фазової діаграми, зосередимось на методиці самих розрахунків. Їх результат, який видно на наступному малюнку, цілком узгоджується якісно з іншими, вже дослідженими металами.



Мал. 88. Залежність тиску рідкого металічного водню, обчисленого у другому порядку теорії збурень від густини і температури. Вертикальна лінія відповідає переходу метал-діелектрик.

Проте роль членів третього порядку у вільній енергії вже набагато суттєвіша, ніж у разі водню і гелію. Це добре видно на наступному малюнку.



Мал. 89. Залежність вільної енергії, обчисленої у другому і третьому порядках теорії збурень, від густини.

Ця роль настільки велика, що ряд теорії збурень для тиску, як видно з наступного малюнку, поблизу точки переходу метал-діелектрик з боку менших густин розбігається. Проте для більших густин він збігається доволі добре, якщо величина члену третього порядку може давати уявлення про поведінку всього ряду.



Мал. 90. Залежність тиску металічного кисню, обчисленого у другому і третьому порядках теорії збурень, від густини при температурі 7000 К.

Важливою обставиною тут є те, що подібним чином веде себе і ряд теорії збурень для електроопору. Про перебудову електронної підсистеми свідчить і поведінка парної ефективної міжіонної взаємодії у металічному кисні. Збіг поведінки цих різних і однаково фундаментальних характеристик металічного кисню, з нашої точки зору, свідчить про високу ефективність, інформативність і самоузгодженість заборонованої нами теорії. При цьому не слід надавати великого значення кількісним результатам наших розрахунків поблизу переходу метал-діелектрик. Тут перспективним було б наближення сильного зв'язку для електронів провідності. Проте вже досить близько від точки фазового переходу наша теорія цілком може претендувати і на кількісні результати високої точності.

§ 5. 5. Термодинамічні функції азоту

Металічному азоту, так само як і металічному кисню, присвячена лише одна експериментальна робота [7]. Жодних теоретичних розрахунків властивостей металічного азоту, базованих на мікроскопічному підході на сьогодні немає. Наша робота є першою в цьому плані. Отримані нами результати для металічного азоту цілком якісно аналогічні результатам для кисню.



Мал. 91. Залежність тиску металічного азоту, обчисленого у другому порядку теорії збурень, від густини і температури. Вертикальна лінія відображає точку переходу метал-діелектрик.



Мал. 92. Залежність вільної енергії металічного азоту, обчисленого у другому і третьому порядках теорії збурень, від густини при температурі 7000 К.



Мал. 93. Залежність тиску, обчисленого у другому і третьому порядку теорії збурень, від густини.

Одна з відмінностей від металічного кисню полягає у тому, що ряд теорії збурень для тиску починає розбігатись для густин дещо вищих за густину переходу метал-діелектрик. Проте узгодженість результатів для тиску, електроопору і парної ефективної взаємодії не дозволяє ставити під сумнів жодний з наших теоретичних результатів. Швидше можна очікувати певну неточність експериментальних даних, використаних нами для визначення параметрів модельного псевдопотенціалу.

§ 5. 6. Металічні водень і гелій в природних умовах

У цьому параграфі проведено дослідженню рівняння стану суміші металічних водню та гелію в діапазоні густин і температур, характерних для планет-гігантів, зокрема для Юпітера, і знаходженню можливої концентрації гелію в його центральній області. В рамках теорії збурень за електрон-іонною взаємодією отримане рівняння стану та проведено порівняння отриманих результатів з відомими моделями планет-гігантів [15 - 19], що базуються на рівнянні механічної рівноваги планети та рівнянні політропи.

Рівняння механічної рівноваги планет має вигляд [18 - 20]

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left[\frac{r^2}{\rho(r)}\frac{dP(r)}{dr}\right] = -4\pi G\rho(r).$$

Тут P(r) і $\rho(r)$ - тиск і густина на планеті як функція відстані від її центру, G - гравітаційна стала. Це рівняння описує планету із сферично симетричним розподілом речовини без врахування її обертання. Зв'язок між тиском і густиною описується рівнянням політропи

$$P(r) = c\rho^{1+1/n}(r),$$

яке базується на уявленні про конвективний перенос тепла між різними прошарками планети. Тут *с* довільна стала, *n* - індекс політропи. Специфіка конкретної планети проявляється через граничні умови в центрі і на її поверхні:

$$\rho(R) = 0,$$

$$\rho(0) = \rho_0,$$

$$c(1+1/n) \lim_{r \to R} \rho^{1/n-1}(r) \frac{d\rho(r)}{dr} = -G \frac{M}{R^2},$$

$$\frac{d\rho(0)}{dr} = 0.$$
(9)

Тут M - маса планети, R - її радіус, ρ_0 - густина речовини планети в її центрі. Маса і радіус планети вважаються відомими, а густина в її центрі є ще одним параметром задачі. Чотири граничні умови дозволяють отримати частинний розв'язок рівняння і визначити сталі ρ_0 і c.

Наступними замінами невідомої функції $u = \rho^{1/n}$, $y = u/u_0$, $x = \lambda r$ рівняння рівноваги можна привести до безрозмірного вигляду

$$\frac{1}{x^2}\frac{d}{dx}\left(x^2\frac{dy}{dx}\right) + y^n = 0$$

Це рівняння відоме як рівняння Емдена. Параметр u_0 визначається співвідношенням $\rho(0) = u_0^n$. Тепер густина і тиск на планеті можна виразити через розв'язок рівняння Емдена y(x) і безрозмірний радіус планети, x_1 - розв'язок рівняння $y(x_1) = 0$.

$$\rho(r) = -\frac{x_1 M}{4\pi R^3 y'(x_1)} y^n \left(\frac{x_1}{R}r\right),$$
$$P(r) = \frac{GM^2}{4\pi (1+n)R^4 [y'(x_1)]^2} y^{1+n} \left(\frac{x_1}{R}r\right)$$

Єдиним невідомим параметром залишається індекс політропи n. У разі n=1 рівняння Емдена є лінійним і має аналітичний розв'язок. Вважається, що воно відповідає частково виродженому електронному газу. Саме це значення індексу політропи є зараз найбільш популярним [15 - 17]. Йому відповідає густина в центрі Юпітера приблизно 4 г/см³ і тиск приблизно 40 Мбар. При n=3/2 густина та тиск в центрі планети близькі до 7 г/см³ та 60 Мбар відповідно. В цій роботі ми вважатимемо n=3/2, що відповідає повністю виродженому ідеальному електронному газу, а також і класичному ідеальному газу. При цьому, сприятливі умови для переходу водню у металічний стан наступають на відстані 0.1 радіусу планети при n=1 і на відстані 0.2 радіусу планети від її поверхні при n=3/2. В цих точках термодинамічні параметри тиск і густина одночасно приймають необхідні значення. Третій термодинамічний параметр температура відповідно рівнянню стану, дослідженого в роботах [21 - 23], також має необхідне значення біля 3000 К. Тому, ці точки і слід вважати точками, що розділяють металічну і молекулярну фази водню.

Оскільки температура в центрі планети за різними оцінками становить приблизно 10000 К – 20000 К, що складає лише декілька відсотків від енергії Фермі, то досить обмежитись при врахуванні температурних ефектів лише лінійними за температурою поправками у внутрішню енергію планети. Саме такою поправкою є кінетична енергія протонів і іонів гелію. Температурна поправка до енергії електронного газу є квадратичною за температурою і для виродженого електронного газу нею можна знехтувати. Таким чином, для виродженого електронного газу рівняння стану фактично збігається з рівнянням політропи. Цей результат вірний і при врахуванні взаємодії електронів провідності між собою і іонами, хоча при цьому не обов'язково n = 3/2. Для класичного газу іонів при врахуванні взаємодії між ними рівняння стану вже відрізнятиметься від рівняння стану політропи у всіх випадках, крім одного. Цим єдиним випадком є модель твердих сфер, що використовується в даній роботі. Легко показати, що при n = 3/2 біля 80% маси Юпітеру зосереджено в області металізації водню. Далі обмежимось розглядом лише цієї частини планети. Остання містить і область металізації гелію.

Гамільтоніан електронної підсистеми можна взяти у вигляді, подібному до простих рідких металів [24, 25]. Внутрішню енергію системи отримаємо усередненням Гамільтоніану за канонічним ансамблем Гіббса

$$E = < H > = E_i + E_e + E_{ie}$$

Для внеску в енергію іонної підсистеми, що містить іони одного гатунку, маємо

$$E_i = \langle \mathbf{H}_i \rangle = \frac{3}{2} k_B T + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} V_{ii}(q) [S(q) - 1],$$

де перший доданок у правій частині є кінетичною енергією іонів, другий - енергією Маделунга, яка враховує Кулонівську взаємодію іонів між собою, та T - абсолютна температура системи, S(q) - статичний структурний фактор іонної підсистеми, $V_{ii}(q)$ - Фур'є-образ Кулонівської потенційної енергії взаємодії двох іонів. Для металічних сумішей енергія Маделунга має вигляд

$$\begin{split} E_{M} &= \frac{(z_{H}c)^{2}}{\pi} \int_{0}^{\infty} \left[S_{H,H}(q) - 1 \right] dq + \\ &+ \frac{(z_{H}(1-c))^{2}}{\pi} \int_{0}^{\infty} \left[S_{He,He}(q) - 1 \right] dq + \\ &+ 2 \frac{z_{H}z_{He}c(1-c)}{\pi} \int_{0}^{\infty} \left[S_{H,He}(q) - 1 \right] dq \,. \end{split}$$

Тут $S_{H,H}(q)$, $S_{H,He}(q)$, $S_{He,He}(q)$ - парціальні структурні фактори [26] воднево-гелієвої суміші, c - концентрація іонів водню.

Енергію електронної підсистеми та енергію взаємодії електронної і іонної підсистем зручно розглянути разом. Їх суму - енергію основного стану електронного газу в полі іонів можна розвинути в ряд за степенями електрон-іонної взаємодії

$$E_e = < \mathbf{H}_e > + < \mathbf{H}_{ie} > = \sum_{n=0}^{\infty} E_n .$$
 (16)

У свою чергу, в кожному порядку за електрон-іонною взаємодією відповідний внесок слід розвинути в ряд за електрон-електронною взаємодією. Для членів нульового порядку за електроніонною взаємодією цей ряд має вигляд

$$E_0 = z \left(\frac{1.105}{r_s^2} - \frac{0.458}{r_s} - 0.058 + 0.016 \ln r_s \right).$$

Тут r. - параметр неідеальності Бракнера, тобто радіус сфери, об'єм якої збігається з об'ємом системи, що припадає на один іон; z - валентність іонів. Для бінарних сумішей, $z = z_H c + z_{He} (1-c)$, де z_{H} і z_{He} - валентності водню і гелію відповідно. Перший доданок - член нульового порядку за електрон-електронною взаємодією відповідає кінетичній енергії електронів, другий - член першого порядку за електрон-електронною взаємодією - енергії Хартрі-Фока. Третій і четвертий доданки - сума решти членів ряду теорії збурень за степенями електрон-електронної взаємодії. Це так звана кореляційна енергія електронного газу, для якої використана інтерполяційна формула Ноз'єра-Пайнса.

Член другого порядку за електрон-іонною взаємодією - так звана енергія зонної структури має вигляд

$$E_2 = -\frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty \frac{\pi(q)}{\varepsilon(q)} V_{ei}^2(q) S(q) q^2 dq.$$

При наявності іонів двох сортів відповідний вираз для енергії зонної структури можна отримати простою заміною

$$\begin{split} &V_{ei}^2(q)S(q) \to c(1-c)[V_H(q) - V_{He}(q)]^2 + \\ &+ c^2 V_H^2(q)S_{H,H}(q) + c(1-c)V_H(q)V_{He}(q)S_{H,He}(q) + (1-c)^2 V_{He}^2(q)S_{He,He}(q) \,, \end{split}$$

де $V_H(q)$, $V_{He}(q)$ - формфактори взаємодії електронів провідності з іонами водню і гелію відповідно.

Член третього порядку за степенями потенціалу електрон-іонної взаємодії, як показано в роботах [21], [23], суттєвий лише в околі точки переходу водню або гелію в металічний стан. При зростанні густини його абсолютна та відносна величина швидко зменшується. Вже при густині водню порядку 1 г/см³ вона становить лише декілька відсотків від члену другого порядку. Для густин 5-7 г/см³, характерних для центральних областей планет-гігантів, цим внеском можна знехтувати.

За означенням вільної енергії

F = E - TS.

~

S - ентропія системи, яку можна взяти у наближенні твердих сфер [26, 27]

$$S = S_{gas} + S(\eta),$$

$$S_{gas} = \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{M_H^C M_{He}^{1-C} k_B T}{2\pi n^{2/3}} \right) - c \ln(c) - (1-c) \ln(1-c)$$

- ентропія ідеального газу з іонів водню і гелію, n - його числова густина,

$$S(\eta)/k_{B} = -2\ln(1-\eta) + 6\left(1-\frac{1}{1-\eta}\right) + 15c(1-c)\eta(1-\lambda)^{1.7}$$

інтерполяційна формула для внеску, зумовленого взаємодією твердих сфер, η - сумарна густина пакування іонів водню і гелію, λ - частка діаметрів твердих сфер для протона і іона гелію.

Єдиними параметрами системи в моделі твердих сфер є густини пакування для іонів водню і гелію, які безпосередньо виражаються через діаметри відповідних твердих сфер. Для їх знаходження використовується парна ефективна взаємодія між іонами [28]. Важливою її особливістю є те, що вона не містить підгінних параметрів і залежить лише від густини системи. Діаметр твердих сфер, тобто мінімальна відстань, на яку при даній температурі можуть наблизитись іони, знаходиться з умови рівності кінетичної і потенційної енергії протонів при їх взаємному зближенні.

На наступних трьох малюнках наведені залежності тиску суміші водню і гелію на Юпітері від відстані до його центру в наступних трьох випадках: протони і дворазово іонізовані атоми гелію, протони і одноразово іонізовані атоми гелію, протони і нейтральні атоми гелію. Вільним параметром вважається концентрація протонів. На поверхні Юпітеру ця концентрація вважалась рівню 0.92 (частка протонів щодо загальної кількості протонів і атомів гелію), що відповідає результатам спостережень. В центрі Юпітеру ця концентрація підбиралась таким чином, щоби тиск в рамках нашої мікроскопічної моделі і тиск в рамках моделі політропних шарів збігались. Між цими крайніми значеннями використовувалась лінійна інтерполяція за відстанню від центру Юпітера. Насправді, підбором концентрації в довільній кількості проміжних точок можна отримати ідеальний збіг цих двох кривих. При цьому, концентрація вже не буде лінійною функцією, хоча і залишиться монотонно зростаючою функцією відстані.

Для випадку дворазово іонізованих атомів гелію збіг досягається в центрі при концентрації протонів 0.37. Тобто в такій моделі ядро Юпітеру складається, в основному з гелію в металічному стані.

У разі одноразово іонізованих атомів гелію збіг досягається при концентрації 0.7. У цьому разі концентрація гелію у металічному стані також надзвичайно велика.

У разі нейтральних атомів гелію збіг досягається при концентрації протонів 0.825. Це лише дещо більша концентрації гелію в атмосфері Юпітера.

На всіх трьох графіках відповідність між мікроскопічним і макроскопічним рівнянням стану досить добра. У цьому немає нічого дивного, оскільки для довільного складу суміші мікроскопічне рівняння стану з точністю до малих температурних поправок збігається з рівнянням політропи. Цікаво, що ця відповідність спостерігається при показнику політропи 3/2, хоча ми маємо справу не з ідеальним електронним газом, а досить сильно взаємодіючою системою частинок. Найточнішою теоретичною кривою є крива, що відбиває поведінку тиску для суміші і дворазово іонізованих атомів гелію, оскільки саме в цьому разі потенціали електрон-іонної взаємодії відомі точно. Це потенціали Кулонівської взаємодії. Для суміші протонів і одноразово іонізованих атомів гелію ми також вважали електрон-іонну взаємодію Кулонівською, так я к це часто робиться в теорії плазми. Такій підхід знижує точність наших результатів в цьому випадку. Точніше слід було б описувати електрон-іонну взаємодію в рамках методу псевдопотенціалів із введенням певної кількості підгінних параметрів, що визначаються з тих, чи інших експериментальних даних для металічного гелію. Із зрозумілих причин такі дані у даний час відсутні.

У разі атомарного гелію ми знехтували взаємодією електронів провідності з нейтральними атомами гелію порівняно з їх взаємодією з протонами. Це наближення не принципове і може бути

знятим, як це було зроблено в роботі [29]. Згідно цій роботі відповідна поправка в дійсності є невеликою.

Окремого обговорення потребують температурні ефекти. Енергія Фермі в центральній області Юпітера досягає 500000 К, в той час як температура іонів не перевищує 20000 К. Це робить мікроскопічне рівняння стану мало застосовним для знаходження температури Юпітеру. Температурні ефекти просто втрачаються на фоні інших наближень, які використовувалися в моделях. Для простоти, ми поклали температуру в мікроскопічному рівнянні стану рівню її середньому значенню по планеті. На основі існуючих оцінок це приблизно 10000 К.



Мал. 94. Залежність тиску на Юпітері від відстані від його центру:

1 - модель політропних шарів; 2 - чистий металічний водень c =1; 3 - чистий металічний дворазово іонізований гелій c = 0; 4 - суміш водню і гелію c = 0.37 + (r/R)(0.92-0.37).



Мал. 95. Залежність тиску на Юпітері від відстані до його центру:

1 - модель політропних шарів; 2 - чистий металічний водень c =1; 3 - чистий металічний одноразово іонізований гелій c = 0; 4 - суміш водню і гелію c = 0.7 + r / R(0.92-0.7).



Мал. 96. Залежність тиску на Юпітері від відстані до його центру:

1 - модель політропних шарів; 2 - чистий металічний водень c=1; 3 - чистий атомарний гелій c=0; 4 - суміш водню і гелію c=0.825 + r/R(0.92 - 0.825).

Зауважимо, що конкретні значення температури в широких межах практично не впливають на результати числових розрахунків. Суттєвішим фактором, що вносить додаткову невизначеність в отримані кількісні результати, є можливість наявності у Юпітера невеликого ядра із скальних порід.

На основі аналізу парних ефективних міжіонних взаємодій ми пропонуємо наступні три характерні області Юпітера:

(0, 0.27 г/R) - область існування дворазово іонізованих атомів гелію в металічному стані,

(0.27 г/R, 0.54 г/R) - область існування одноразово іонізованих атомів гелію в металічному стані,

(0.54 г/R, 0.8 г/R) - область існування нейтральних атомів гелію на фоні водню у металічному стані.

Висновки:

Центральна область Юпітеру швидше за все містить гелій у металічному стані. Радіус цієї області досягає половині відстані від поверхні Юпітера до його центру.

У всіх розглянутих випадках концентрація гелію у внутрішніх областях Юпітеру перевищує його концентрацію в атмосфері. Найзначнішою вона є у разі наявності в центральній області планети дворазово іонізованого гелію. У цьому разі маса гелію значно перевищує масу водню.

Політропна модель Юпітеру з індексом політропи 3/2 надзвичайно добре узгоджується з мікроскопічним рівнянням стану. При цьому густина і тиск в центрі планети близькі до значень 7 г/см³ і 60 Мбар відповідно, а не до часто використовуваних значень 4 г/см³ і 40 Мбар відповідно.

Список використаної літератури

1. Максимов Е. Г., Шилов Ю. Т., Успехи физ. наук **169**, 1223 (1999).

2. Фортов В. Е., Успехи физ. наук 177, 347 (2007).

3. Weir S. T., Mitchell A. C., Nellis W. J., Phys. Rev. Lett. 76, 1860 (1996).

4. Фортов В. Е., Терновой В. Я., Квитов С. В., Минцев В. Б., Николаев Д. Н., Пяллинг А. А., Филимонов А. С., Письма Журн. экспер. и теор. физ. **69**, 874 (1999).

5. Ternovoi V. Ya., Filimonov A. S., Fortov V. E., Kvitov S. V., Nikolaev D. N., Pyalling A. A., Physica B **265**, 6 (1999).

6. Bastea M., Mitchell A. C., Nellis W. J., Phys. Rev. Lett. 86, 3108 (2001).

7. Chau R., Mitchell A. C., Minich R. W., Nellis W. J., Phys. Rev. Lett. 90, 245501 (2003).

8. Young. D. A., McMahan A. K., Ross M., Phys. Rev. B 24, 5119 (1981).

9. Kietzmann A., Holst B., Redmer R., Desjarfais M.P., Mattsson T.R., Phys. Rev. Lett. 98, 190602 (2007).

10. Kharallah S. A., Militzer B., Phys. Rev. Lett. 101, 106407 (2008).

11. Stixrude L., Jeanloz R., PNAS (Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America) **105**, 11071 (2008).

12. Celliers P. M., Loubeyre P., Eggert J. H., Brygoo S., McWilliams R. S., Hicks D. G., Boehly T. R., Jeanloz R., and Collins G. W., Phys. Rev. Lett. 104, 184503 (2010).

13. Lorenzen W., Holst B., and Redmer R., Phys. Rev. B 84, 235109 (2011).

14. Soubiran F, Mazevet S., Winisdoerffer C., and Chabrier G., Phys. Rev. B 86, 115102 (2012).

15. Stevenson D. J., Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 10, 257 (1982).

16. Guillot T., zrXiv: astro-ph/0502068 2005, v.1.

17. Fortney J. J., Astrophys. Space Sci. 307, 279 (2006).

18. Соболев В. В. Курс теоретической астрофизики. Москва: Наука, 1985.

19. Зельдович Я. Б., Блинников С. И., Шакура Н. И. Физические основы строения и эволюции звезд. Москва: МГУ, 1981.

20. Швець В.Т., Козицький С.В., Металізація водню і гелію, Одеса, Одеська національна морська академія, 2013.

21. Швец В. Т., Журн. эксперим. и теор. физ. 131, 743 (2007).

22. Shvets V. T., Vlasenko A. S., Acta Physica Polonica A 114, 851 (2008).

23. Швець В. Т., Дацько С. В., Малиновський Є. К., Укр. фіз. журнал 52, 72 (2007).

24. Бровман Е. Г., Каган Ю. М., Успехи физ. наук 112, 369 (1974).

25. Швець В. Т. Метод функцій Гріна в теорії металів. Одеса: Латстар, 2002.

26. Харьков Е. И., Лысов В. И., Федоров В. Е. Термодинамика металлов. Київ: Вища школа, 1982.

27. Юхновский И. Р., Головко М. Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. Київ: Наукова думка, 1980.

28. Shvets V. T, Savenko S. V., Malinovskij Ye. K., Condensed Matter Physics 9, 1 (2006).

29. Швец В. Т., Швец Т. В., Рачинский С. Е., Укр. фіз. журнал 55, 251 (2010).

Додаткова література

1. Якібчук П.М., Швець В.Т. Моделі фізики металів. Львів: Львівський національний університет, 2012, 650 с.

2. Швець В.Т. Фізика невпорядкованих металів. Одеса: Маяк, 2007, 512 с.

ВИСНОВКИ:

- 1. Вперше запропонована мікроскопічна теорія кінетичних і термодинамічних властивостей металічних водню, гелію, кисню і азоту.
- 2. Ця теорія претендує на кількісний опис різноманітних властивостей цих металів поза безпосереднім околом точки переходу метал-діелектрик і дає правильний якісний опис властивостей зазначених металів в самому околі цієї точки.
- 3. Висока точність числових результатів зумовлена врахуванням високих порядків теорії збурень за псевдопотенціалом електрон-іонної взаємодії.
- 4. Остання обставина дозволяє незалежним чином визначити густини металів в точках переходу метал-діелектрик для всіх розглянутих металів.
- 5. Найвища точність опису досягнута для металічного водню і двовалентного металічного гелію, оскільки для цих металів псевдопотенціал не є модельним, а відомий точно.
- 6. Лише одного підгінного числового параметру вистачило для адекватного опису широко спектру властивостей одновалентного металічного гелію.
- 7. Два підгінних параметри дозволили описати властивості літію, кисню і азоту.
- 8. Для водню, літію, кисню і азоту відштовхуючись від відомих експериментальних результатів в одній точці фазової діаграми вдалося поширити опис на весь інтервал густин і температур існування рідкої фази зазначених металів.
- 9. Для гелію, поза відсутністю експериментальних даних, вдалося отримати параметри існування металічної фази і пояснити чому він і досі не отриманий у металічному стані.
- 10. Вперше для аналізу можливих фазових переходів метал-діелектрик, одновалентний двовалентний стан послідовно використана парна ефективна міжіонна взаємодія.
- 11. Вперше показано, що для всіх розглянутих металів принципову роль грає внесок третього порядку за псевдопотенціалом в цю взаємодію. Саме він найчутливіший до фазових переходів.
- 12. На основі аналізу парної взаємодії зроблено висновок, що для металічного водню ймовірність його існування у стабільному стані при нормальних умовах надзвичайно мала.
- 13. Вперше також отримане мікроскопічне рівняння стану для суміші металічних водню і гелію. Це дозволило вперше з високим ступенем достовірності стверджувати, що в центральних частинах планет-гігантів групи Юпітера гелій не лише існує в металічному стані але і має концентрацію, що перевищує концентрацію металічного водню.
- 14. Зроблено висновок, що найефективнішим з точки зору енергоефективності кандидатом в якості ракетного палива нового покоління є металічний гелій. Найефективнішим ракетним паливом з точки зору його стійкості за нормальних умов є азот. Найефективнішим паливом з точки зору повного використання його енергоресурсу є одночасне використання металічних водню і кисню в якості основної речовини і окислювача.
- 15. Кожний з розглянутих металів, крім літію, є ідеальною вибуховою речовиною нового покоління.
- 16. Для побудови кількаступенової газової гармати, для проведення експериментів з металізації речовин, що за нормальних умов є газами, цілком достатньо фінансового і технологічного потенціалу такої країни, як Україна. Це справа національного честолюбства і розуміння справжніх економічних інтересів України сьогодні і у недалекому майбутньому.

ДОДАТОК 1. Електронний триполюсник

У теорії електронного газу поляризаційний оператор є найпростішою характеристикою, що описує його поляризаційні властивості в електричному полі. Насправді таких характеристик нескінченно багато. Вони називаються багатополюсниками й відіграють роль коефіцієнтів розвинення густини електронного газу або його енергії за степенями потенціалу електричного поля. У межах такої загальної назви поляризаційний оператор є двополюсником і виникає як відповідний коефіцієнт у лінійному члені розвинення електронної густини або квадратичному члені розвинення енергії. Зрозуміло, що зазначене слушне у разі застосовності наближення майже вільних електронів. Наступну за важливістю характеристику називають триполюсником. Ми розглянемо алгоритм її обчислення для невзаємодіючого електронного газу.

Для ідеального електронного газу електронні багатополюсники у температурній техніці функцій Гріна мають вигляд [1 - 4]

$$\Lambda^{(n)}(\mathbf{q}_1,...,\mathbf{q}_n) = \frac{2k_BT}{(2\pi)^3 n} \times \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int G(\mathbf{k},\omega_n) G(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1,\omega_n) \cdots G(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1+\cdots+\mathbf{q}_{n-1},\omega_n) d\mathbf{k}.$$

Тут

$$G(\mathbf{k},\omega) = [\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega]^{-1}$$

- температурна функція Гріна ідеального електронного газу,

$$\hbar\omega_n = (2n+1)\pi k_B T \,.$$

Подальший хід обчислень відповідатиме роботам [1 - 4]. Багатополюсники симетричні за всіма своїми аргументами. Для одно-, дво- і триполюсників ця симетричність є характерна. Для багатополюсників, починаючи з четвертого порядку, симетричність вже треба робити спеціально. У цьому разі потрібно взяти арифметичну суму всіх доданків, аналогічних до виписаного вище, але зі всіма способами переставлення аргументів. Нижче ми обмежимось обчисленням лише дво-полюсника і триполюсника, тому симетризацію спеціально проводити не будемо.

Використання температурних функцій Гріна не є обов'язковим і спричинене лише зручністю математичних викладок у відповідних ланках алгоритму. У межі $T \to 0$ підсумовування за дискретною частотою ω_n замінимо інтегруванням за неперервною частотою ω . У цьому разі

$$\begin{split} \Lambda^{(n)}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) &= \frac{2\hbar}{i(2\pi)^4 n} \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int G(\mathbf{k}, \omega_n) G(\mathbf{k} + \mathbf{q}_1, \omega_n) \cdots G(\mathbf{k} + \mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{q}_{n-1}, \omega_n) d\mathbf{k} \,. \end{split}$$

Перейдемо до поетапного спрощення підінтегральної функції за рахунок модифікації контуру інтегрування. Якщо в інтегранді виконати заміну $\mu + i\hbar\omega_n \to \hbar\omega$, то інтегрування вестиметься вздовж прямої, паралельно до уявної осі від $\mu - i\infty$ до $\mu + i\infty$ (див. Мал. 1). Тепер вираз для електронного багатополюсника буде таким:

$$\begin{split} \Lambda^{(n)}(\mathbf{q}_1,...,\mathbf{q}_n) &= \frac{2\hbar}{i(2\pi)^4 n} \times \\ \times \int_{\mu-i\infty}^{\mu+i\infty} d\omega \int G(\mathbf{k},\omega_n) G(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1,\omega_n) \cdots G(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1+\cdots+\mathbf{q}_{n-1},\omega_n) d\mathbf{k} \,, \end{split}$$

де

 $G(\mathbf{k},\omega) = [\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}}]^{-1}.$



Мал. 97. Контур інтегрування у комплексній площині.

Оскільки інтегранда є аналітичною у комплексній площині ω і всі її особливі точки лежать на дійсній осі, то форма контуру не відіграє ролі за умови, що він тільки один раз перетинає дійсну вісь у точці $\hbar\omega = \mu$. Зокрема, пряму, вздовж якої відбувається інтегрування, можна поєднати з дійсною віссю, відповідно обертаючи її проти годинникової стрілки довкола точки $\hbar\omega = \mu$ (Мал. 2).



Мал. 98. Контур інтегрування у комплексній площині.

При цьому для того, щоб інтеграл залишився визначеним, контур інтегрування не повинен проходити через особливі точки підінтегральної функції. Є два варіанти уникнення останньої обставини. Перший – це обхід особливих точок, наприклад, за півколами нескінченно малих радіусів з центрами в особливих точках. Відповідно до того, що у разі поєднання контуру інтегрування з дійсною віссю при $\hbar \omega > \mu$ він накриває дійсну вісь зверху, а при $\hbar \omega < \mu$ – знизу, так само мають розташовуватись і півкола нескінченно малих радіусів (Мал. 3).



Мал. 99. Контур інтегрування у комплексній площині.

Другим варіантом збереження визначеності інтеграла є зміщення особливих точок з дійсної осі у комплексну площину на нескінченно малу відстань $i\delta$. При цьому на завершальній стадії обчислень потрібно спрямувати δ до нуля. Очевидно, що обидва підходи еквівалентні. Для їх повної узгодженості при $\hbar \omega > \mu$ особливі точки зсуваються у нижню півплощину, а при $\hbar \omega < \mu - y$ верхню. Отже, контур інтегрування збігатиметься з дійсною віссю за такого розташування особливих точок підінтегральної функції. З математичного погляду зазначена заміна призводить до такого вигляду багатополюсників:

$$egin{aligned} &\Lambda^{(n)}(\mathbf{q}_1,...,\mathbf{q}_n) = rac{2\hbar}{i(2\pi)^4 n} imes \ & imes \int\limits_{-\infty}^\infty d\omega \int G(\mathbf{k},\omega_n) G(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1,\omega_n) \cdots G(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1+\cdots+\mathbf{q}_{n-1},\omega_n) d\mathbf{k} \,, \end{aligned}$$

дe

$$G(\mathbf{k},\omega) = [\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\delta\operatorname{sign}(\hbar\omega - \mu)]^{-1}.$$

Для подальших обчислень зручно використати формулу параметризації Феймана

$$\frac{1}{a_1\cdots a_n} = (n-1)! \int_0^1 d\alpha_1 \cdots \int_0^1 d\alpha_n \frac{1}{f^n} \delta\left(\sum_{i=1}^n \alpha_i - 1\right),$$

де

$$f = \sum_{i=1}^n \alpha_i a_i \,.$$

Відповідно до цієї формули

$$\begin{split} &\Lambda^{(n)}(\mathbf{q}_1,\dots,\mathbf{q}_n) = \\ &= \frac{2\hbar(n-1)!}{i(2\pi)^4 n} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int d\mathbf{k} \int_{0}^{1} d\alpha_1 \cdots \int_{0}^{1} d\alpha_n \frac{1}{f^n} \delta\left(\sum_{i=1}^{n} \alpha_i - 1\right), \end{split}$$

де

$$\begin{split} f &= \hbar \omega \sum_{i=1}^{n} \alpha_{i} - \sum_{i=1}^{n} \alpha_{i} \varepsilon_{\mathbf{k}i} + i \delta \operatorname{sign}(\hbar \omega - \mu) \sum_{i=1}^{n} \alpha_{i} ,\\ \varepsilon_{\mathbf{k}_{1}} &= \varepsilon_{\mathbf{k}}, \ \varepsilon_{\mathbf{k}_{2}} = \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_{1}}, \dots, \varepsilon_{\mathbf{k}_{n}} = \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_{1}+\dots+\mathbf{q}_{n-1}}. \end{split}$$

Через наявність дельта-функції під знаком інтеграла

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i = 1$$

i

$$f = \hbar \omega - \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \varepsilon_{\mathbf{k}i} + i\delta \operatorname{sign}(\hbar \omega - \mu).$$

Зручність отриманого представлення полягає в тому, що воно не містить складних меж інтегрування за **k**. Обчислимо інтеграл за ω . Для цього розіб'ємо область інтегрування на дві підобласті, у першій з яких sign($\hbar\omega - \mu$) = -1, а в другій – sign($\hbar\omega - \mu$) = 1:

$$\begin{split} & \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{[\hbar\omega - \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \varepsilon_{\mathbf{k}i} + i\delta \operatorname{sign}(\hbar\omega - \mu)]^n} = \int_{-\infty}^{\mu} \frac{d\omega}{[\hbar\omega - \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \varepsilon_{\mathbf{k}i} - i\delta]^n} + \\ & + \int_{-\mu}^{\infty} \frac{d\omega}{[\hbar\omega - \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \varepsilon_{\mathbf{k}i} + i\delta]^n} \end{split}$$

Кожний з інтегралів у правій частині легко обчислити:

$$\int_{-\infty}^{\mu} \frac{d\omega}{[\hbar\omega - \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \varepsilon_{ki} - i\delta]^n} = -\frac{(-1)^{n-1}}{(n-1)!} \frac{\partial^{n-2}}{\partial \mu^{n-2}} \frac{1}{\mu - \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \varepsilon_{k_i} + i\delta}.$$

Далі використаємо операторну тотожність Сохоцького

$$\frac{1}{\mu - \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \varepsilon_{\mathbf{k}_i} \pm i\delta} = P \frac{1}{\mu - \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \varepsilon_{\mathbf{k}_i}} \mp i\pi \delta \bigg(\mu - \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \varepsilon_{\mathbf{k}_i} \bigg).$$

Як наслідок,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\left[\hbar\omega - \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \varepsilon_{\mathbf{k}i} + i\delta \operatorname{sign}(\hbar\omega - \mu)\right]^n} = i2\pi - \frac{(-1)^{n-1}}{(n-1)!} \frac{\partial^{n-2}}{\partial \mu^{n-2}} \delta\left(\mu - \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \varepsilon_{\mathbf{k}_i}\right).$$

Відповідно,

$$\begin{split} \Lambda^{(n)}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) &= \frac{2\hbar (-1)^{n-1}}{(2\pi)^3 n!} \times \\ \times \frac{\partial^{n-2}}{\partial \mu^{n-2}} \int_0^1 d\alpha_1 \cdots \int_0^1 d\alpha_n \delta \Biggl[\sum_{i=1}^n \alpha_i - 1 \Biggr] \int \delta \Biggl[\mu - \sum_{i=1}^n \alpha_i \varepsilon_{\mathbf{k}_i} \Biggr] d\mathbf{k} \,. \end{split}$$

Інтеграл за **k** також легко обчислити. Для цього зручно ввести позначення

$$\mathbf{\kappa}_i = \mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{q}_i, \quad \mathbf{\kappa}_n = 0,$$

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k} + \mathbf{\kappa}_i, \quad \mathbf{k}_n = \mathbf{k}.$$

Тоді, вважаючи закон дисперсії електронів квадратичним,

$$\begin{split} &\sum_{i=1}^{n} \alpha_i \mathbf{k}_i^2 = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \mathbf{k} + \mathbf{\kappa}_i^{2} = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \mathbf{k}^2 + 2\mathbf{k}\mathbf{\kappa}_i \mathbf{\kappa}_i^{2}^{2} = \\ &= \mathbf{k}^2 + 2\mathbf{k}\sum_{i=1}^{n} \alpha_i \mathbf{\kappa}_i + \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \mathbf{\kappa}_i^{2}. \end{split}$$

Крім того, завжди запишемо, що

$$\mathbf{k}^2 = \left(\mathbf{k} + \sum_{i=1}^n \alpha_i \mathbf{\kappa}_i\right)^2 - 2\mathbf{k} \sum_{i=1}^n \alpha_i \mathbf{\kappa}_i - \sum_{i,j=1}^n \alpha_i \alpha_j \mathbf{\kappa}_i \mathbf{\kappa}_j.$$

Отже,

$$\sum_{i=1}^{n} \alpha_i \mathbf{k}_i^2 = \left(\mathbf{k} + \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \mathbf{\kappa}_i \right)^2 - \sum_{i,j=1}^{n} \alpha_i \alpha_j \mathbf{\kappa}_i \mathbf{\kappa}_j + \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \mathbf{\kappa}_i^2 \,.$$

Тепер, оскільки $\mathbf{\kappa}_n = 0$,

$$\begin{split} &\int \delta \Biggl(\boldsymbol{\mu} - \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \varepsilon_{\mathbf{k}_i} \Biggr) d\mathbf{k} = \\ &= \int \delta \Biggl[\Biggl(\mathbf{k} + \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \mathbf{\kappa}_i \Biggr)^2 - \sum_{i,j=1}^{n} \alpha_i \alpha_j \mathbf{\kappa}_i \mathbf{\kappa}_j + \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \mathbf{\kappa}_i^2 - 2m\mu / \hbar^2 \Biggr] d\mathbf{k}. \end{split}$$

Перейшовши до нової змінної інтегрування

$$\mathbf{\kappa} = \mathbf{k} + \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \mathbf{\kappa}_i$$
 ,

отримаємо

$$\int \delta \Biggl(\mu - \sum_{i=1}^n \alpha_i \varepsilon_{\mathbf{k}_i} \Biggr) d\mathbf{k} =$$

$$=rac{2m}{\hbar^2}\int\delta\Biggl(\mathbf{\kappa}^2-\sum_{i,j=1}^nlpha_ilpha_j\mathbf{\kappa}_i\mathbf{\kappa}_j+\sum_{i=1}^nlpha_i\mathbf{\kappa}_i^2-2m\mu/\hbar^2\Biggr)d\mathbf{\kappa}\,.$$

Оскільки

 $\delta[f(x)] = \delta(x - x_0) / |f'(x_0)|,$

де $x_0 \in$ нулем функції f(x) на дійсній осі, то

$$\begin{split} &\delta \Bigg(\mathbf{\kappa}^2 - \sum_{i,j=1}^n \alpha_i \alpha_j \mathbf{\kappa}_i \mathbf{\kappa}_j + \sum_{i=1}^n \alpha_i \mathbf{\kappa}_i^2 - 2m\mu / \hbar^2 \Bigg) = \\ &= \frac{\delta \Bigg(\mathbf{\kappa} - \sqrt{2m\mu / \hbar^2} + \sum_{i,j=1}^n \alpha_i \alpha_j \mathbf{\kappa}_i \mathbf{\kappa}_j - \sum_{i=1}^n \alpha_i \mathbf{\kappa}_i^2 \Bigg)}{2\sqrt{2m\mu / \hbar^2} + \sum_{i,j=1}^n \alpha_i \alpha_j \mathbf{\kappa}_i \mathbf{\kappa}_j - \sum_{i=1}^n \alpha_i \mathbf{\kappa}_i^2} . \end{split}$$

Якщо підкореневий вираз від'ємний, то функція, що є аргументом дельта-функції, не матиме нулів на дійсній осі й інтеграл від такої дельта-функції дорівнюватиме нулю. Врахувати цю обставину можна або помноживши первинну функцію на відповідну функцію Хевісайда, або взявши від неї дійсну частину. Зручним є останній варіант. Для додатного підкореневого виразу первинна буде дійсною, і операція взяття дійсної частини ролі не грає. Якщо підкореневий вираз є від'ємним, то первинна буде уявною і операція взяття дійсної частини результатом матиме нуль. Інтеграл за **k** тепер легко обчислюється у сферичній системі координат. Маємо

$$\begin{split} &\int \delta \Biggl(\mu - \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \varepsilon_{\mathbf{k}_i} \Biggr) d\mathbf{k} = \\ &= \frac{4\pi m}{\hbar^2} \operatorname{Re} \sqrt{2m\mu / \hbar^2 + \sum_{i,j=1}^{n} \alpha_i \alpha_j \kappa_i \kappa_j - \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \kappa_i^2} \,. \end{split}$$

Відповідно,

$$\Lambda^{(n)}(\mathbf{q}_{1},...,\mathbf{q}_{n}) = \frac{m(-1)^{n-1}}{\pi^{2}n!\hbar} \operatorname{Re} \frac{\partial^{n-2}}{\partial\mu^{n-2}} \int_{0}^{1} d\alpha_{1} \cdots$$
$$\cdots \int_{0}^{1} d\alpha_{n} \delta \left(\sum_{i=1}^{n} \alpha_{i} - 1 \right) \sqrt{2m\mu / \hbar^{2} + \sum_{i,j=1}^{n} \alpha_{i}\alpha_{j}\mathbf{\kappa}_{i}\mathbf{\kappa}_{j} - \sum_{i=1}^{n} \alpha_{i}\mathbf{\kappa}_{i}^{2}},$$

де ми винесли знак дійсної частини за знаки інтегралів. Ще одне інтегрування легко виконати за одним з α_i , наприклад, α_n . У цьому разі

$$\int_{0}^{1} d\alpha_{n} \delta \left(\sum_{i=1}^{n} \alpha_{i} - 1 \right) = \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^{n-1} \alpha_{i} \right) \Theta \left(1 - \sum_{i=1}^{n-2} \alpha_{i} \right) \cdots \Theta \left(1 - \alpha_{1} \right),$$

де ми врахували той факт, що інтеграл буде відмінним від нуля лише у разі, коли жодне з α_i , а також будь-яка їх сума не перевищує одиницю. Остаточний результат для багатополюсника буде таким:

$$\Lambda^{(n)}(\mathbf{q}_1,...,\mathbf{q}_n) = \frac{m(-1)^{n-1}}{\pi^2 n! \hbar} \operatorname{Re} \frac{\partial^{n-2}}{\partial \mu^{n-2}} \int_0^1 d\alpha_1 \int_0^{1-\alpha_1} d\alpha_2 \cdots$$

$$\cdots \int_{0}^{1-\alpha_{1}-\cdots-\alpha_{n-2}} d\alpha_{n-1} \sqrt{2m\mu / \hbar^{2} + \sum_{i,j=1}^{n} \alpha_{i}\alpha_{j} \mathbf{\kappa}_{i} \mathbf{\kappa}_{j} - \sum_{i=1}^{n} \alpha_{i} \mathbf{\kappa}_{i}^{2}}.$$

Побіжно зазначимо, що якщо всі хвильові вектори дорівнюють нулю, то

$$\Lambda^{(n)}(0,...,0) = \frac{2^{1/2}m^{3/2}(-1)^{n-1}}{\pi^2 n!\hbar^2} \frac{\partial^{n-2}}{\partial\mu^{n-2}} \mu^{1/2},$$

оскільки інтегранда внутрішнього інтеграла не залежить від змінної інтегрування, а відповідний об'єм області інтегрування в α -просторі, як можна перевірити безпосереднім інтегруванням,

$$\int_{0}^{1} d\alpha_{1} \int_{0}^{1-\alpha_{1}} d\alpha_{2} \cdots \int_{0}^{1-\alpha_{1}-\dots-\alpha_{n-2}} d\alpha_{n-1} = \frac{1}{(n-1)!}$$

Ідея обчислення інтегралів за α_i полягає у виборі симетричного способу інтегрування, за якого відповідь на кожному етапі виражається через певні інваріанти. Для цього доцільно використати той факт, що параметри α_i входять у підінтегральний вираз завжди у вигляді добутку з відповідним вектором κ_i . Тому зручно ввести базис з векторів κ_i , а параметри α_i вважати координатами деякого вектора γ у цьому базисі:

$$\gamma = \sum_{i=1}^{m} \alpha_i \mathbf{\kappa}_i \,.$$

Далі вважатимемо вектори κ_i лінійно незалежними. Коли параметри α_i приймають всі можливі значення, вектор γ знаходитиметься в області, ребрами якої є вектори κ_i . Цю область називають
m-вимірним симплексом і задається вона своїми вершинами $S_m(0, \mathbf{\kappa}_1, ..., \mathbf{\kappa}_m)$. Під час обчислення електронних багатополюсників інтегрування ведеться по внутрішній області відповідного симплекса.

Вигляд інтегранди внутрішнього інтеграла значно спрощується, якщо перенести початок координат у центр O_m сфери, описаної довкола m-вимірного симплекса. Координати такого центра, очевидно, визначаються рівняннями

$$\mathbf{R}_{m}^{2} = (\mathbf{R}_{m} - \mathbf{\kappa}_{i})^{2}, \ i = 1,...,m$$

Тут \mathbf{R}_m – радіус-вектор, що задає положення центра сфери. Початок цього вектора також лежить на сфері. Оскільки початок і кінець векторів $\mathbf{\kappa}_i$ лежать на сфері, то $\mathbf{\kappa}_i - \mathbf{R}_m$ – вектор з початком у центрі сфери і кінцем на самій сфері. Ввівши вектор

$$X = \gamma - \mathbf{R}_m,$$

отримаємо, що

$$\begin{split} \xi_m &= 2m\mu/\hbar^2 + \sum_{i,j=1}^m \alpha_i \alpha_j \mathbf{\kappa}_i \mathbf{\kappa}_j - \sum_{i=1}^n \alpha_i \mathbf{\kappa}_i^2 = k_F^2 + \gamma^2 - 2\mathbf{R}_m \gamma = \\ &= k_F^2 + (X + \mathbf{R}_m)^2 - 2\mathbf{R}_m X - 2R_m^2 \end{split}$$

або

$$\xi_m = k_F^2 - R_m^2 + \mathbf{X}^2.$$

Тут ми використали той факт, що для виродженого електронного газу з високою точністю

$$\mu = \hbar^2 k_F^2 / 2m.$$

Перейдемо при обчисленні інтеграла від інтегрування за вектором $\alpha = (\alpha_1, ..., \alpha_m)$ до інтегрування за вектором X = (X₁,..., X_m) за формулою

$$\frac{1}{(n-1)!} \int_{0}^{1} d\alpha_{1} \int_{0}^{1-\alpha_{1}} d\alpha_{2} \cdots \int_{0}^{1-\alpha_{1}-\dots-\alpha_{n-2}} d\alpha_{n-1} = \frac{1}{V_{m}} \int_{S_{m}} dX,$$

де

$$V_m = \sqrt{\det(\mathbf{\kappa}_i \mathbf{\kappa}_j)}$$

– об'єм m-вимірного паралелепіпеда, побудованого на векторах $\mathbf{\kappa}_i$,

$$det(\mathbf{\kappa}_{i}\mathbf{\kappa}_{j}) = \begin{vmatrix} (\mathbf{\kappa}_{1}\mathbf{\kappa}_{1})\cdots(\mathbf{\kappa}_{1}\mathbf{\kappa}_{m}) \\ \cdots \\ (\mathbf{\kappa}_{m}\mathbf{\kappa}_{1})\cdots(\mathbf{\kappa}_{m}\mathbf{\kappa}_{m}) \end{vmatrix}$$

– визначник Грама (Gram). У той час, як параметри α_i пробігають область

$$S = \{\alpha_1, \dots, \alpha_m : \alpha_1, \dots, \alpha_m \ge 0, \ \alpha_1 + \dots + \alpha_m \le 1\},\$$

вектор X пробігає область, обмежену багатогранником з ребрами $\mathbf{\kappa}_i$. Тепер

$$\Lambda^{(n)}(\mathbf{q}_1,...,\mathbf{q}_n) = \frac{m(-1)^{n-1}}{\pi^2 n \hbar V_n} \operatorname{Re} \frac{\partial^{n-2}}{\partial \mu^{n-2}} \int_{S_m} \sqrt{k_F^2 - R_m^2 + \mathbf{X}^2} d\mathbf{X}.$$

Об'єм інтегрування S_m зручно розділити на ряд дрібніших елементарних симплексів, зручних для інтегрування. Для цього виконаємо таку побудову, що задає вершини і деякі ребра нової області. З'єднаємо центр O_m *m*-вимірного симплекса, з центром O_{m-1} *m*-1-вимірного симплекса з радіусом описаної сфери R_{m-1} . Продовжуючи аналогічну побудову далі, отримаємо в результаті центр O_1 одновимірної сфери, описаної довкола одновимірного симплекса, тобто ребра. Очевидно, радіус цієї сфери (насправді кола) дорівнює

$$R_1 = q_i / 2$$
.

У правій частині рівності тут фігурує q_i , оскільки зазначений ланцюжок побудов може завершитися на довільному ребрі. Останньою ланкою цього ланцюжка є центр O_0 симплекса S_0 , якому відповідає радіус описаної сфери

$$R_0 = 0.$$

Точки $O_m, ..., O_1, O_0$ є вершинами одного з можливих елементарних симплексів. Результат інтегрування за симплексом S_m , очевидно, визначатиметься сумою інтегралів, кожному з яких відповідає інтегрування за елементарним симплексом. Відповідну побудову показано на рисунку 3.4:

З побудови видно, що m векторів $\mathbf{h}_i = \mathbf{O}_i \mathbf{O}_{i-1}$ взаємно ортогональні і утворюють зручний базис. Для кожного елементарного симплекса доцільно обрати свій ортогональний базис

$$\mathbf{e}_i = \mathbf{h}_i \ / \ h_i$$
 , $i = 1,...,m$.

Тоді одержимо

$$\mathbf{X} = \sum_{i=1}^{m} \mathbf{X}_{i} \mathbf{e}_{i}.$$



Мал. 100. Симплекс та елементарний симплекс у тривимірному випадку

При цьому

$$\mathbf{R}_{i}^{2} = \mathbf{R}_{i-1}^{2} + \mathbf{h}_{i}^{2} = \dots = \mathbf{h}_{1}^{2} + \mathbf{h}_{2}^{2} + \dots + \mathbf{h}_{i}^{2}.$$

Тепер інтеграл за *j*-им елементарним симплексом запишемо у вигляді

$$I_{t,m}^{(j)} = \int_{S_m^j} F_t[\xi_m(\mathbf{X}^2)] d\mathbf{X} = \int_0^{h_m} d\mathbf{X}_m \int_0^{B_{m-1}\mathbf{X}_m} d\mathbf{X}_{m-1} \cdots \int_0^{B_1\mathbf{X}_2} d\mathbf{X}_1 F_t[\xi_m(\mathbf{X}^2)],$$

де

$$\begin{split} S_m &= S_m(O_m, \dots, O_1, O_0), \\ \xi_m &= k_F^2 - R_m^2 + \mathbf{X}_1^2 + \dots + \mathbf{X}_m^2, \\ B_i &= h_i \ / \ h_{i+1} = (R_i^2 - R_{i-1}^2)^{1/2} \ / \ (R_{i+1}^2 - R_i^2)^{1/2}, \\ F_t[\xi_m] &= \xi_m^t. \end{split}$$

Відповідно, вихідний електронний багатополюсник має вигляд суми інтегралів за всіма елементарними симплексами:

$$\Lambda^{(n)}(\mathbf{q}_1,...,\mathbf{q}_n) = \frac{m(-1)^{n-1}}{\pi^2 n \hbar} \frac{1}{V_n} \operatorname{Re} \frac{\partial^{n-2}}{\partial \mu^{n-2}} \sum_j I_{1/2,n}^{(j)} \,.$$

Еквівалентних виразів для багатополюсника можна написати безліч. Вони відрізнятимуться порядком похідної і степенем функції ξ_m. Це дає змогу для багатополюсника кожного порядку підібрати вираз, найбільш придатний для подальшого інтегрування. Наприклад,

$$\Lambda^{(2)}(\mathbf{q},-\mathbf{q}) = -rac{m}{2\pi^2 \hbar^2} rac{1}{V_1} {
m Re} \sum_{j=1}^2 I^{(j)}_{1/2,1}$$
 ,

$$\Lambda^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) = rac{m}{3\pi^2 \hbar} rac{1}{V_2} \operatorname{Re} \sum_{j=1}^6 I^{(j)}_{-1/2, 2} \, .$$

Тут ми врахували, що насправді у вираз для енергії багатополюсники входять разом з символом Кронекера $\Delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \dots + \mathbf{q}_m)$.

Подальше спрощення інтеграла пов'язане з тим, що інтегранда залежить лише від квадрата вектора інтегрування. У цьому разі зручно ввести багатовимірну сферичну систему координат. Для цього введемо радіус-вектор в m-вимірному просторі \mathbf{r}_m – відстань від центра сфери, описаної довкола симплекса S_m , O_m . Відповідний тілесний кут позначимо через Ω_m . Очевидно,

$$d\mathbf{X} = d^m \mathbf{X} = r_m^{m-1} dr_m d\Omega_m.$$

За означенням $d\Omega_m$ є елементарною площадкою на поверхні одиничної сфери і цей елемент тілесного кута безпосередньо пов'язаний з елементом об'єму на одиницю меншої розмірності $d^{m-1}X$:

$$d\Omega_m = \frac{h_m d^{m-1} \mathbf{X}}{\tilde{r}_m \tilde{r}_m}.$$

Тут \tilde{r}_m – радіус-вектор точки на грані S_{m-1} , де є елемент $d^{m-1}X$. У сферичних координатах інтеграл матиме вигляд

$$I_{t,m}^{(j)} = \int d\Omega_m \int_{0}^{r_m(\Omega)} F_t[\xi_m(r_m^2)] r_m^{m-1} dr_m$$

Інтеграл за тілесним кутом зручно обчислювати як інтеграл за об'ємом m-1-вимірного елементарного симплекса S_{m-1} , тобто

$$I_{t,m}^{(j)} = h_m \int_{S_{m-1}} d^{m-1} X \int_0^1 F_t[\xi_m(\rho_m^2 \tilde{r}_m^2)] \rho_m^{m-1} d\rho_m$$

де

$$\rho_m = r_m / r_m$$

Враховуючи, що

$$r_m^2 = h_m^2 + r_{m-1}^2,$$

введемо натомість сферичні координати з центром в точці ${\it O}_m$. Інтеграл матиме вигляд

$$I_{t,m}^{(j)} = h_m \int_{S_{m-1}} d^{m-1} \mathbf{X} \int_{0}^{1} F_t(\xi_m) \rho_m^{m-1} d\rho_m$$

або, використовуючи сферичні координати у просторі розмірності m-1,

$$I_{t,m}^{(j)} = h_m \int d\Omega_{m-1} \int_{0}^{\tilde{r}_{m-1}(\Omega)} dr_{m-1} r_m^{m-2} \int_{0}^{1} F_t(\xi_m) \rho_m^{m-1} d\rho_m \,,$$

де

$$\xi_m = k_F^2 - R_m^2 + \rho_m^2 \tilde{r}_m^2 = k_F^2 - R_m^2 + \rho_m^2 (h_m^2 + r_{m-1}^2) =$$
$$= k_F^2 - R_m^2 + \rho_m^2 [(R_m^2 - R_{m-1}^2) + r_{m-1}^2].$$

Далі знову від інтеграла за тілесним кутом перейдемо до інтеграла за об'ємом m-2-вимірного елементарного симплекса S_{m-2} , тобто

$$d\Omega_{m-1} = \frac{h_{m-1}d^{m-2}\mathbf{X}}{\tilde{r}m-1 \quad \tilde{r}m-1} \mathbf{x}^{m-2}$$

i

$$I_{t,m}^{(j)} = h_m h_{m-1} \int_{S_{m-2}} d^{m-2} \mathbf{X} \int_0^1 d\rho_{m-1} \rho_{m-1}^{m-2} \int_0^1 F_t(\xi_m) \rho_m^{m-1} d\rho_m \,,$$

де

$$\xi_m = k_F^2 - R_m^2 + \rho_m^2 [(R_m^2 - R_{m-1}^2) + \tilde{r}_{m-1}^2] =$$

= $k_F^2 - R_m^2 + \rho_m^2 [(R_m^2 - R_{m-1}^2) + \rho_{m-1}^2 [(R_{m-1}^2 - R_{m-2}^2) + r_{m-2}^2]].$

Після *т*-подібних кроків отримаємо остаточно

$$I_{t,m}^{(j)} = V_m \int_0^1 d\rho_1 \int_0^1 d\rho_2 \rho_2 \cdots \int_0^1 F_t(\xi_m) \rho_m^{m-1} d\rho_m ,$$

де

 $V_m = h_1 \cdots h_m$

– об'єм прямого паралелепіпеда, що відповідає елементарному симплексу

$$\xi_m = k_F^2 - R_m^2 + \rho_m^2 [(R_m^2 - R_{m-1}^2) + \rho_{m-1}^2 [...\rho_2^2 [(R_2^2 - R_1^2) + \rho_1^2 R_1^2]...]].$$

Цей інтеграл легко переписати у вигляді, де підінтегральний вираз не залежить від зовнішніх параметрів. Справді, запишемо, що

$$\begin{split} \xi_m &= k_F^2 - R_m^2 + (k_F^2 - R_m^2)\rho_m^2 \times \\ \times & \bigg(\frac{R_m^2 - R_{m-1}^2}{k_F^2 - R_m^2} + \rho_{m-1}^2 \bigg(\dots \rho_2^2 \bigg(\frac{R_2^2 - R_1^2}{R_3^2 - R_2^2} + \rho_1^2 \frac{R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} \bigg) \dots \bigg) \bigg). \end{split}$$

Якщо тепер увести нові змінні інтегрування

$$\begin{split} \lambda_m &= \rho_m \bigg(\frac{R_m^2 - R_{m-1}^2}{k_F^2 - R_m^2} \bigg)^{1/2}, \quad \lambda_{m-1} = \rho_{m-1} \bigg(\frac{R_{m-1}^2 - R_{m-2}^2}{R_m^2 - R_{m-1}^2} \bigg)^{1/2}, \\ , \dots, \lambda_2 &= \rho_2 \left(\frac{R_2^2 - R_1^2}{R_3^2 - R_2^2} \right)^{1/2}, \quad \lambda_1 = \rho_1 \left(\frac{R_1^2}{R_2^2 - R_1^2} \right)^{1/2}, \end{split}$$

то інтегранду запишемо у вигляді

$$\xi_m^t = (k_F^2 - R_m^2)^t [1 + \lambda_m^2 (1 + \lambda_{m-1}^2 (\dots + \lambda_2^2 (1 + \lambda_1^2) \dots))]^t.$$

Відповідно, інтеграл матиме вигляд

$$I_{t,m}^{(j)}=(k_F^2-R_m^2)^{t+m/2}\!\!\int\limits_0^{B_1}d\lambda_1\!\!\int\limits_0^{B_2}d\lambda_2\lambda_2\cdots\!\!\int\limits_0^{B_m}F_t(\xi_m)\lambda_m^{m-1}d\lambda_m\,.$$

Тут у доповнення до попередньо введених позначень B_1, B_2, \dots, B_{m-1} введене позначення

$$B_m = \left(\frac{R_m^2 - R_{m-1}^2}{k_F^2 - R_m^2}\right)^{1/2}.$$

Отриманий інтеграл обчислюють до кінця лише у разі дво- і триполюсників.

Двополюсник. У цьому разі

$$\Lambda^{(2)}(\mathbf{q},-\mathbf{q}) = -rac{m}{2\pi^2\hbar^2}rac{1}{V_1} {
m Re} \sum_{j=1}^2 I^{(j)}_{1/2,1} \, .$$

Оскільки маємо два елементарні симплекси однакового об'єму, $\mathit{R}_1 = \mathit{h}_1 = \mathit{q} \ / 2$, $\mathit{V}_1 = \mathit{q}$, то

$$I_{1/2,1}^{(1)} = I_{1/2,1}^{(2)} = (k_F^2 - R_1^2) \int_0^{B_1} (1 + \lambda_1^2) d\lambda_1$$

Використовуючи табличний інтеграл

$$\int x^2 \pm a^2 dx = \frac{1}{2}x x^2 \pm a^2 \frac{1/2}{2} \pm \frac{a^2}{2} \ln \left| x + x^2 \pm a^2 \right|^{1/2},$$

отримаємо

$$\int_{0}^{B_{1}} (1+\lambda_{1}^{2}) d\lambda_{1} = \frac{1}{2} B_{1} (B_{1}^{2}+1)^{1/2} + \frac{1}{2} \ln |B_{1} + (B_{1}^{2}+1)^{1/2}|,$$

де

$$B_1 = R_1 / (k_F^2 - R_1^2)^{1/2}.$$

Остаточний результат буде таким

$$I_{1/2,1}^{(1)} = I_{1/2,1}^{(2)} = k_F \left(\frac{1}{2} + \frac{k_F^2 - R_1^2}{4k_F R_1} \ln \left| \frac{k_F + R_1}{k_F - R_1} \right| \right).$$

Відповідно,

$$\Lambda^{(2)}({\bf q},-{\bf q})=-\frac{1}{2}\,\pi_0(q),$$

де поляризаційна функція ідеального електронного газу має вигляд

$$\pi_0(q) = \frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2} \bigg(\frac{1}{2} + \frac{k_F^2 - q^2}{4k_F q} \ln \bigg| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \bigg| \bigg).$$

Триполюсник. Триполюсник виражається через інтеграл

$$I_{-1/2,2}^{(j)} = (k_F^2 - R_2^2)^{1/2} \int_0^{B_1} d\lambda_1 \int_0^{B_2} d\lambda_2 \lambda_2 \frac{1}{[1 + \lambda_2^2 (1 + \lambda_1^2)]^{1/2}}.$$

Для обчислення внутрішнього інтеграла скористаємося таким табличним інтегралом:

$$\int \frac{x dx}{(b^2 x^2 \pm 1)^{1/2}} = \frac{1}{b_2} (b^2 x^2 \pm 1)^{1/2}.$$

В результаті

$$\int_{0}^{B_2} \frac{\lambda_2 d\lambda_2}{[1+\lambda_2^2(1+\lambda_1^2)]^{1/2}} = \frac{[1+B_2^2(1+\lambda_1^2)]^{1/2}-1}{1+\lambda_1^2}$$

Тут $R_2 = q_R$, $R_1^i = q_i/2$, $V_2 = q_1q_2q_3/(2q_R)$, $B_1 = R_1/(R_2^2 - R_1^2)^{1/2}$, $B_2 = (R_2^2 - R_1^2)^{1/2}/(k_F^2 - R_2^2)^{1/2}$. Вектори $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3$ мають задовольняти умову $\Delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3)$. Останнє можливе у разі, якщо вони утворюють трикутник, який одночасно і є симплексом.

Отже, інтеграл за сиплексом S_3 дорівнюватиме подвоєній сумі трьох доданків, що відрізняються значенням $i=1,\,2,\,3$.

Розглянемо інтеграл, що залишився,

$$I_{-1/2,2}^{(j)} = (k_F^2 - R_2^2)^{1/2} \left\{ \int_0^{B_1} \frac{[1 + B_2^2 (1 + \lambda_1^2)]^{1/2}}{1 + \lambda_1^2} d\lambda_1 - \int_0^{B_1} \frac{d\lambda_1}{1 + \lambda_1^2} \right\}.$$



Мал. 101. Двовимірний симплекс: q_R – радіус кола, описаного довкола трикутника, *i* – номер елементарного симплекса (прямокутного трикутника), що утворюється сторонами трикутника, перпендикулярами, опущеними з центра кола на сторони трикутника, *i* відрізками прямих, що з'єднують центр кола з вершинами трикутника.

Тут також можна скористатися табличним інтегралом

$$\int \frac{[1+a^2(1+x^2)]^{1/2}}{1+x^2} dx =$$

$$= a \ln \frac{bx + [1+a^2(1+x^2)]^{1/2}}{(1+a^2)} + \arctan \frac{x}{[1+a^2(1+x^2)]^{1/2}}$$

В результаті

$$I_{-1/2,2}^{(j)} = (k_F^2 - R_2^2)^{1/2} \left\{ B_2 \ln \frac{B_2 B_1 + [1 + B_2^2 (1 + B_1^2)]^{1/2}}{(1 + B_2^2)} + \right.$$

 $+ \arctan \frac{B_1}{[1+B_2^2(1+B_1^2)]^{1/2}} - \arctan B_1 \ .$

Підставивши у цей вираз значення B_1, B_2 , матимемо

$$\begin{split} I_{-1/2,2}^{(i)} &= \frac{(R_2^2 - R_1^2)^{1/2}}{2} \ln \frac{k_F + R_i}{k_F - R_i} + (k_F^2 - R_i^2)^{1/2} \times \\ &\times \Bigg[\arctan \frac{R_1 (k_F^2 - R_i^2)^{1/2}}{k_F (R_2^2 - R_1^2)^{1/2}} - \arctan \frac{R_1}{(R_2^2 - R_1^2)^{1/2}} \Bigg]. \end{split}$$

Знайдемо суму трьох різних інтегралів за елементарними симплексами. Для цього використаємо формулу

$$\arctan(x) + \arctan(y) + \arctan(z) = \arctan\left(\frac{x+y+z-xyz}{1-xy-xz-yz}\right).$$

Крім того, зазначимо, що

$$\frac{h_2^i}{R_2} = \frac{(R_2^2 - R_1^{i2})^{1/2}}{R_2} = \cos(\theta_i).$$

Тут θ_1 – кут між сторонами трикутника q_2 і q_3 , θ_2 – кут між сторонами трикутника q_1 і q_3 , θ_3 – кут між сторонами трикутника q_2 і q_1 . Справді, згідно з теоремою синусів

$$2q_{R} = \frac{q_{1}}{\sin(\theta_{1})} = \frac{q_{2}}{\sin(\theta_{2})} = \frac{q_{3}}{\sin(\theta_{3})}$$

Тобто

$$q_i = 2q_R \sin(\theta_i) = 2q_R [1 - \cos(\theta_i)]^{1/2}$$
.

Звідси й отримуємо вираз для косинуса через радіус описаного кола. Кути при вершинах трикутника виразимо через кути між відповідними векторами, очевидно,

$$\cos(\theta_1) = -\cos(\mathbf{q}_2\mathbf{q}_3),$$

$$\begin{split} \cos(\boldsymbol{\theta}_2) &= -\cos(\mathbf{q}_1\mathbf{q}_3), \\ \cos(\boldsymbol{\theta}_3) &= -\cos(\mathbf{q}_2\mathbf{q}_1). \end{split}$$

Тепер запишемо, що

$$\begin{split} I^{(i)}_{-1/2,2} &= \frac{q_R}{2}\cos(\theta_i)\ln\!\left(\frac{k_F+R_i}{k_F-R_i}\right) - \\ &-q_R\Delta\!\left[\arctan\!\left(\frac{q_i\Delta}{2k_F\cos(\theta_i)}\right) - \arctan\!\left(\frac{q_i}{2q_R\cos(\theta_i)}\right)\right]\!, \end{split}$$

де введене позначення

$$\Delta = (k_F^2 - q_R^2)^{1/2} / q_R.$$

Знайдемо таку суму:

$$\arctan\left(\frac{q_1}{2q_R\cos(\theta_1)}\right) + \arctan\left(\frac{q_2}{2q_R\cos(\theta_2)}\right) + \arctan\left(\frac{q_3}{2q_R\cos(\theta_3)}\right) = \frac{1}{2}\left(\frac{q_1}{2q_R\cos(\theta_1)}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{q_2}{2q_R\cos(\theta_1)}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{q_2$$

$$= \arctan \Biggl(\frac{4q_R^2[q_1\cos\theta_2\cos\theta_3 + q_2\cos\theta_1\cos\theta_3 + q_3\cos\theta_1\cos\theta_2] - q_1q_2q_3}{2q_R[4q_R^2\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\theta_1\cos\theta_3 - q_1q_2\cos\theta_3 - q_1q_3\cos\theta_2 - q_2q_3\cos\theta_1]} \Biggr).$$

З трикутника, побудованого на векторах $\, {\bf q}_1, {\bf q}_2, {\bf q}_3,$ видно, що

$$q_1 \cos(\theta_2) + q_2 \cos(\theta_1) = q_3.$$

Відповідно,

$$\begin{split} q_1 \cos(\theta_2) \cos(\theta_3) + q_2 \cos(\theta_1) \cos(\theta_3) + q_3 \cos(\theta_1) \cos(\theta_2) &= \\ &= q_3 [\cos(\theta_3) + \cos(\theta_1) \cos(\theta_2)] = \\ &= q_3 [\cos(\pi - \theta_1 - \theta_2) + \cos(\theta_1) \cos(\theta_2)] = q_3 \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) \,. \end{split}$$

Відповідно до теореми синусів для радіуса описаного кола маємо

$$q_R^2 = \frac{q_1 q_2}{4\sin(\theta_1)\sin(\theta_2)}$$

або

$$\sin(\theta_1)\sin(\theta_2) = q_1 q_2 / (4q_R^2).$$

Тоді

$$q_3\sin(\theta_1)\sin(\theta_2) = q_1q_2q_3 \ / \ (4q_R^2)$$

і наведена вище сума трьох арктангенсів дорівнюватиме нулю.

Розглянемо натомість суму інших трьох арктангенсів

$$\begin{split} &\arctan\left(\frac{\Delta q_1}{2k_F\cos(\theta_1)}\right) + \arctan\left(\frac{\Delta q_2}{2k_F\cos(\theta_2)}\right) + \arctan\left(\frac{\Delta q_3}{2k_R\cos(\theta_3)}\right) = \\ &= \arctan\left(\frac{(4k_F^2/\Delta^2)[q_1\cos\theta_2\cos\theta_3 + q_2\cos\theta_1\cos\theta_3 + q_3\cos\theta_1\cos\theta_2] - q_1q_2q_3}{(2q_R/\Delta)[4q_R^2\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\theta_3 - q_1q_2\cos\theta_3 - q_1q_3\cos\theta_2 - q_2q_3\cos\theta_1]}\right). \end{split}$$

Для чисельника отримаємо вираз

$$\begin{split} &(4k_F^2\ /\ \Delta^2)\times\\ \times &[q_1\cos\theta_2\cos\theta_3+q_2\cos\theta_1\cos\theta_3+q_3\cos\theta_1\cos\theta_2]-q_1q_2q_3 = \end{split}$$

$$= \Delta q_R^2 q_1 q_2 q_3.$$

Для спрощення знаменника виразу під знаком арктангенса використаємо теорему косинусів

$$\begin{split} q_1^2 + q_2^2 - 2q_1q_2\cos(\theta_3) &= q_3^2, \\ q_1^2 + q_3^2 - 2q_1q_3\cos(\theta_2) &= q_2^2, \\ q_2^2 + q_3^2 - 2q_2q_3\cos(\theta_1) &= q_1^2. \end{split}$$

В результаті

$$q_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3 + q_2 \cos \theta_1 \cos \theta_3 + q_3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 = (q_1^2 + q_2^2 + q_3^2) / 2.$$

Відповідно,

$$\cos(\theta_1)\cos(\theta_2)\cos(\theta_3) = (q_1^2 + q_2^2 + q_3^2) / (8q_R^2) - 1.$$

Так сума арктангенсів дорівнюватиме

$$\begin{split} & \arctan\!\left(\frac{\Delta q_1}{2k_F\cos(\theta_1)}\right) + \arctan\!\left(\frac{\Delta q_2}{2k_F\cos(\theta_2)}\right) + \arctan\!\left(\frac{\Delta q_3}{2k_R\cos(\theta_3)}\right) = \\ & = \arctan(\Delta A), \end{split}$$

де

$$A = \frac{q_1 q_2 q_3}{(2k_F)^3} \bigg(1 - \frac{1}{2} \frac{q_1^2 + q_2^2 + q_3^2}{(2k_F)^2} \bigg)^{\!-1}.$$

Тепер для триполюсника запишемо вираз

$$\begin{split} \Lambda^{(3)}(\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2,\mathbf{q}_3) = \\ &= \frac{2m}{3\pi^2\hbar^4} \frac{q_R^2}{q_1 q_2 q_3} \operatorname{Re} \Biggl\{ \sum_{j=1}^3 \cos(\theta_i) \ln \Biggl(\frac{2k_F + q_i}{2k_F - q_i} \Biggr) - 2\Delta \arctan(\Delta A) \ . \end{split}$$

За великих значень k_F аргумент логарифма є додатним, а аргумент арктангенса — дійсним. Для малих значень k_F аргумент логарифма стає від'ємним і

$$\ln\left(\frac{2k_F+q_i}{2k_F-q_i}\right) = \ln\left|\frac{2k_F+q_i}{2k_F-q_i}\right| + i\pi.$$

Відповідно,

$$\Delta = i \mid k_F^2 - q_R^2 \mid^{1/2} / q_R = i \Delta$$

і доцільно використати зв'язок арктангенса з логарифмом

$$\arctan(x) = \frac{i}{2} \ln\left(\frac{1-ix}{1+ix}\right).$$

Отже,

$$\Delta \arctan(\Delta A) = \Delta \ln \left(rac{1 - \Delta A}{1 + \Delta A}
ight).$$

Остаточний результат, правильний для довільних k_F , буде таким:

$$\Lambda^{(3)}({\bf q}_1,{\bf q}_2,{\bf q}_3)=\frac{2m}{3\pi^2\hbar^4}\frac{q_R^2}{q_1q_2q_3}\times$$

$$\times \operatorname{Re}\left\{\sum_{j=1}^{3} \cos(\theta_{i}) \ln \left| \frac{2k_{F} + q_{i}}{2k_{F} - q_{i}} \right| - \Delta \begin{bmatrix} 2\Delta \arctan(\Delta A), \ k_{F} \ / \ q_{R} > 1 \\ \ln \left| \frac{1 - \Delta A}{1 + \Delta A} \right|, \ k_{F} \ / \ q_{R} < 1 \end{bmatrix}\right\}$$

Умова приналежності кутів $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ до першої чверті, яку ми для простоти використали під час побудови рисунків і відповідних обчислень, не є суттєвою і тепер може бути повністю знята.

Триполюсник має низку особливих точок. Особливі точки, що відповідають $q_1 = 0, q_2 = 0, q_3 = 0, \epsilon$ усувними, логарифмічні особливі точки при $q_i = 2k_F$ залишають триполюсник локально інтегрованим. Усувними особливими точками є і точки, розміщені на поверхні

$$1 - \frac{1}{2} \frac{q_1^2 + q_2^2 + q_3^2}{(2k_F)^2} = 0 \, .$$

Отриманий вище результат можна порівняно легко узагальнити на випадок довільних температур. У цьому разі суму за частотою також замінимо інтегралом, але останній суттєво відрізняється від випадку T = 0. Розглянемо цей алгоритм. Очевидно, що функція

$$F(\omega) = G(\mathbf{k}, \omega)G(\mathbf{k} + \mathbf{q}_1, \omega) \cdots G(\mathbf{k} + \mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{q}_{n-1}, \omega)$$

аналітична у всій комплексній площині ω за винятком скінченної кількості особливих точок – полюсів першого порядку, розташованих на уявній осі і таких, що визначаються умовами

$$\begin{split} \mu - \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\hbar\omega_0 &= 0, \\ \mu - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1} + i\hbar\omega_1 &= 0, \\ \dots & \dots & , \\ \mu - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1+\dots+\mathbf{q}_{n-1}} + i\hbar\omega_{n-1} &= 0. \end{split}$$

· 1_

Зручно заміною змінної сумування перемістити ці особливі точки на дійсну вісь $i\omega_m o \omega_m$. Тоді

$$G(\mathbf{k},\omega) = \frac{1}{\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega}$$

і функція $F(\omega)$ не має жодної особливої точки на уявній осі. Розглянемо такий допоміжний інтеграл за замкненим контуром, що охоплює уявну вісь

$$I = \int_{\Gamma} \frac{F(\omega)d\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) + 1}.$$



Мал. 102. Контур інтегрування у комплексній площині

Оскільки, за умовою, всередину контуру не потрапляють особливі точки функції $F(\omega)$, то такими особливими точками підінтегральної функції можуть бути лише нулі знаменника, що визначаються з умови

$$\exp \beta \hbar \omega_m + 1 = 0.$$

Звідси

$$\beta \hbar \omega_m = \operatorname{Ln}(-1) = i \pi (2m+1), \quad m \in \mathbb{Z}.$$

Ці особливі точки є полюсами першого порядку підінтегральної функції і, відповідно до теореми про лишки,

$$\int_{\Gamma} \frac{F(\omega)d\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) + 1} = 2\pi i \sum_{m = -\infty}^{\infty} \operatorname{res} \left[\frac{F(\omega)}{\exp(\beta\hbar\omega) + 1}, \omega_m \right].$$

Після обчислення лишків отримаємо

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} F(\omega_m) = \frac{\beta\hbar}{2\pi i} \int_{\Gamma} \frac{F(\omega)d\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) + 1}.$$

З таким самим успіхом цей інтеграл можна розглядати як інтеграл за контуром Г', що охоплює всю комплексну площину за винятком уявної осі



Мал. 103. Контур інтегрування у комплексній площині

Зберігаючи той самий напрям обходу вздовж прямих, паралельних уявній осі, що й у попередньому разі, ми отримаємо від'ємний напрям обходу відповідних областей. Отже, зв'язок між контурами Г і Г' такий:

$$\int_{\Gamma} \frac{F(\omega)d\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) + 1} = -\int_{\Gamma'} \frac{F(\omega)d\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) + 1}.$$

Зручність контуру $\Gamma' \epsilon$ у тому, що всередину цього контуру потрапляють лише особливі точки функції $F(\omega)$, розміщені на дійсній осі. Функція ж $[\exp(\beta\hbar\omega) + 1]^{-1}$ входить в остаточний результат як залежна від температури функція розподілу електронного газу. Отже,

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} F(\omega_m) = -\frac{\hbar}{2\pi i k_B T} \int_{\Gamma'} \frac{F(\omega) d\omega}{\exp(\beta \hbar \omega) + 1}.$$

Знайдемо температурно залежні вирази для дво- і триполюсників.

Двополюсник. У цьому разі

$$\Lambda^{(2)}(\mathbf{q},-\mathbf{q}) = \frac{k_B T}{(2\pi)^3} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int G(\mathbf{k},\omega_n) G(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1,\omega_n) d\mathbf{k} \,.$$

Згідно з вищевикладеним

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} G(\mathbf{k},\omega_n) G(\mathbf{k}+\mathbf{q},\omega_n) = -\frac{\hbar}{2\pi i k_B T} \int_{\Gamma'} n(\omega) G(\mathbf{k},\omega) G(\mathbf{k}+\mathbf{q},\omega) d\omega = -\frac{\hbar}{2\pi i k_B T} \int_{\Gamma'} n(\omega) G(\mathbf{k},\omega) G(\mathbf{k}+\mathbf{q},\omega) d\omega$$

$$= -\frac{\hbar}{2\pi i k_B T} \int_{\Gamma'} \frac{1}{\exp(\hbar\omega / k_B T) + 1} \frac{1}{\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega} \frac{1}{\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega} d\omega.$$

Використовуючи для обчислення інтеграла теорему про лишки, маємо

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} G(\mathbf{k},\omega_n) G(\mathbf{k}+\mathbf{q},\omega_n) = -\frac{1}{k_B T} \frac{n(\mathbf{k}) - n(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}.$$

Відповідно,

$$\Lambda^{(2)}(\mathbf{q},-\mathbf{q})=-\frac{1}{2}\,\pi(q),$$

де

$$\pi(q) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{n(\mathbf{k}) - n(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} d\mathbf{k}$$

детально обговорювана вище статична поляризаційна функція ідеального електронного газу.

Триполюсник. У цьому разі

$$\begin{split} \Lambda^{(3)}(\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2,\mathbf{q}_3) &= \\ &= \frac{2k_BT}{3(2\pi)^3} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int G(\mathbf{k},\omega_n) G(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1,\omega_n) G(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2,\omega_n) d\mathbf{k} \,. \end{split}$$

Обчислення суми знову приведемо до обчислення інтеграла

$$\begin{split} &\sum_{n=-\infty}^{\infty} G(\mathbf{k},\omega_n) G(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1,\omega_n) G(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2,\omega_n) = \\ &= -\frac{\hbar}{2\pi i k_B T} \int_{\Gamma'} n(\omega) G(\mathbf{k},\omega) G(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1,\omega) G(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2,\omega) d\omega - \frac{\hbar}{2\pi i k_B T} \times \\ &\times \int_{\Gamma'} \frac{1}{\exp(\hbar\omega \ / \ k_B T) + 1} \frac{1}{\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega} \frac{1}{\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1} + \hbar\omega} \frac{1}{\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1} + \mu_2} \frac{1}{\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1} + \mu_2} d\omega. \end{split}$$

Тут інтегранда має три полюси першого порядку. Обчислюючи інтеграл за допомогою теореми про лишки, маємо

$$\begin{split} &\sum_{n=-\infty}^{\infty} G(\mathbf{k},\omega_n) G(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1,\omega_n) G(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2,\omega_n) = -\frac{1}{k_B T} \times \\ &\times \Biggl\{ \frac{n(\mathbf{k})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1})(\varepsilon_{\mathbf{k}}-\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2})} + \frac{n(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1)}{(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1}-\varepsilon_{\mathbf{k}})(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1}-\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2})} + \\ &+ \frac{n(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2)}{(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2}-\varepsilon_{\mathbf{k}})(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2}-\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1})}\Biggr\}. \end{split}$$

Електронний триполюсник набуде вигляду

$$\begin{split} \Lambda^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) &= -\frac{2}{3(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \times \\ \times \bigg\{ \frac{n(\mathbf{k})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1})(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2})} + \frac{n(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1)}{(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}})(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2})} + \\ &+ \frac{n(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2)}{(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2} - \varepsilon_{\mathbf{k}})(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1})} \bigg\}. \end{split}$$

Виконавши заміну змінної інтегрування у другому і третьому доданках і враховуючи, що триполюсник множиться на символ Кронеккера $\Delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3)$, матимемо

$$\begin{split} \Lambda^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) &= -\frac{2}{3(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} n(k) \times \\ \times \Biggl\{ \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1})(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}_3})} + \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_2})(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}_1})} + \\ + \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_3})(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}_2})} \Biggr\}. \end{split}$$

Інтегранда отриманого інтеграла має особливості на дійсній осі. У цьому разі відсутні фізичні причини для зміщення цих особливих точок у верхню або нижню півплощини. Єдиний варіант, що залишається для надання інтегралу математичного сенсу, полягає у тому, що його потрібно розуміти у сенсі головного значення. Для певного спрощення подальших викладок вважатимемо хвильові вектори $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3$ досить великими порівняно зі змінною інтегрування, так що особливості підінтегральної функції не потрапляють в область інтегрування. Для виродженого електронного газу зазначені хвильові вектори мають бути більші від хвильового вектора Фермі. Для невиродженого електронного газу немає певного межового значення для кожного з хвильових векторів, але експоненційний характер функції розподілу електронного газу робить несуттєвими великі значення змінної інтегрування. В остаточному результаті ми виконаємо аналітичне продовження в область довільних значень змінної інтегрування.

Для квадратичного закону дисперсії у сферичній системі координат інтеграл матиме такий вигляд:

$$\Lambda^{(3)}(\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2,\mathbf{q}_3) = \frac{4m}{3(2\pi)^3\hbar^2} \int_0^\infty dk k^2 n(k) \int d\Omega \times dk k^2 n(k) \int d\Omega \wedge dk k^2 n(k)$$

$$\times \left\{ \frac{1 / (q_1^2 q_2^2)}{(1 + \mathbf{k} \mathbf{Q}_1)(1 + \mathbf{k} \mathbf{Q}_2)} + \frac{1 / (q_1^2 q_3^2)}{(1 + \mathbf{k} \mathbf{Q}_1)(1 + \mathbf{k} \mathbf{Q}_3)} + \frac{1 / (q_2^2 q_3^2)}{(1 + \mathbf{k} \mathbf{Q}_2)(1 + \mathbf{k} \mathbf{Q}_3)} \right\},\$$

де

$$\mathbf{k} = \mathbf{k} / k$$
, $\mathbf{Q}_1 = 2k\mathbf{q}_1 / q_1^2$, $\mathbf{Q}_2 = 2k\mathbf{q}_2 / q_2^2$, $\mathbf{Q}_3 = 2k\mathbf{q}_3 / q_3^2$.

Інтеграл обчислюють за допомогою формули параметризації Феймана

$$\frac{1}{ab} = \int_{0}^{1} \frac{du}{[au+b(1-u)]^2}.$$

Застосовуючи цю формулу до вихідного інтеграла, одержимо

$$\begin{split} \Lambda^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) &= \frac{4m}{3(2\pi)^3 \hbar^2} \int_0^\infty dk k^2 n(k) \int_0^1 du \int d\Omega \times \\ &\times \bigg\{ \frac{1 / (q_1^2 q_2^2)}{\{1 + \mathbf{k} [\mathbf{Q}_1 u - \mathbf{Q}_2 (1 - u)]\}^2} + \frac{1 / (q_1^2 q_3^2)}{\{1 + \mathbf{k} [\mathbf{Q}_1 u - \mathbf{Q}_3 (1 - u)]\}^2} + \\ &+ \frac{1 / (q_2^2 q_3^2)}{\{1 + \mathbf{k} [\mathbf{Q}_2 u - \mathbf{Q}_3 (1 - u)]\}^2} \bigg\}. \end{split}$$

Очевидним спрощенням останнього інтеграла є його таке представлення:

$$\begin{split} \Lambda^{(3)}(\mathbf{q}_{1},\mathbf{q}_{2},\mathbf{q}_{3}) &= -\frac{4m}{3(2\pi)^{3}\hbar^{2}} \frac{\partial}{\partial\alpha} \int_{0}^{\infty} dkk^{2}n(k) \int_{0}^{1} du \int d\Omega \times \\ \times & \left\{ \frac{1 / (q_{1}^{2}q_{2}^{2})}{\alpha + \mathbf{k}[\mathbf{Q}_{1}u - \mathbf{Q}_{2}(1-u)]} + \frac{1 / (q_{1}^{2}q_{3}^{2})}{\alpha + \mathbf{k}[\mathbf{Q}_{1}u - \mathbf{Q}_{3}(1-u)]} + \right. \end{split}$$

$$+\frac{1 / (q_2^2 q_3^2)}{\alpha + \mathbf{k} [\mathbf{Q}_2 u - \mathbf{Q}_3 (1-u)]} \bigg\},$$

де остаточно $\alpha = 1$. Обчислимо інтеграли за тілесним кутом, перейшовши до сферичної системи координат і обравши як полярну вісь вектор $\mathbf{Q}_1 u - \mathbf{Q}_2 (1-u)$

$$I(\alpha) = \int \frac{d\Omega}{\alpha + \mathbf{k}[\mathbf{Q}_1 u - \mathbf{Q}_2(1 - u)]} =$$
$$= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \frac{\sin(\theta)d\theta}{\alpha + \mathbf{k} \mid \mathbf{Q}_1 u - \mathbf{Q}_2(1 - u) \mid \cos(\theta)} =$$
$$= \frac{2\pi}{\mid \mathbf{Q}_1 u - \mathbf{Q}_2(1 - u) \mid} \ln \left(\frac{\alpha + \mid \mathbf{Q}_1 u - \mathbf{Q}_2(1 - u) \mid}{\alpha - \mid \mathbf{Q}_1 u - \mathbf{Q}_2(1 - u) \mid} \right).$$

Легко бачити, що

$$-\frac{\partial I(\alpha)}{\partial \alpha}|_{\alpha=1} = \frac{4\pi}{1-|\mathbf{Q}_1 u - \mathbf{Q}_2(1-u)|^2}.$$

Відповідно,

$$\begin{split} \Lambda^{(3)}(\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2,\mathbf{q}_3) &= \frac{16\pi m}{3(2\pi)^3\hbar^2} \int_0^\infty dk k^2 n(k) \int_0^1 du \times \\ &\times \bigg\{ \frac{1 / (q_1^2 q_2^2)}{1 - [\mathbf{Q}_1 u - \mathbf{Q}_2 (1-u)]^2} + \frac{1 / (q_1^2 q_3^2)}{1 - [\mathbf{Q}_1 u - \mathbf{Q}_3 (1-u)]^2} + \\ &+ \frac{1 / (q_2^2 q_3^2)}{1 - [\mathbf{Q}_2 u - \mathbf{Q}_3 (1-u)]^2} \bigg\}. \end{split}$$

Тепер обчислимо інтеграли за параметром и. Розглянемо один з них

$$J = \frac{1}{q_1^2 q_2^2} \int_0^1 \frac{1}{1 - [\mathbf{Q}_1 u - \mathbf{Q}_2 (1 - u)]^2} du =$$
$$= \frac{1}{q_1^2 q_2^2} \int_0^1 \frac{du}{1 - (\mathbf{Q}_1 + \mathbf{Q}_2)^2 u^2 2(Q_2^2 + Q_1 Q_2 \cos \theta_3) u - Q_2^2} =$$

$$= -\frac{1}{q_1^2 q_2^2} \frac{1}{\mathbf{Q}_1 + \mathbf{Q}_2} \int_0^1 \frac{du}{u^2 - 2Bu + C} =$$
$$= -\frac{1}{q_1^2 q_2^2} \frac{1}{\mathbf{Q}_1 + \mathbf{Q}_2} \int_0^1 \frac{du}{u - u_1} \frac{1}{u - u_2}.$$

Тут

$$\begin{split} B &= \frac{Q_2^2 + Q_1 Q_2 \cos \theta_3}{Q_1^2 + Q_2^2 + 2Q_1 Q_2 \cos \theta_3}, \quad C &= \frac{Q_2^2 - 1}{Q_1^2 + Q_2^2 + 2Q_1 Q_2 \cos \theta_3}, \\ u_1 &= B - \sqrt{B^2 - C} \,, \quad u_2 &= B + \sqrt{B^2 - C} \,. \end{split}$$

Оскільки

$$\frac{1}{(u-u_1)(u-u_2)} = \frac{1}{u_1-u_2} \left(\frac{1}{u-u_1} - \frac{1}{u-u_2} \right),$$

то інтеграл легко обчислити і його остаточне значення буде таким:

$$J = -\frac{1}{q_1^2 q_2^2 (\mathbf{Q}_1 + \mathbf{Q}_2)^2} \frac{1}{u_1 - u_2} \left[\ln \left(\left| \frac{1 - u_1}{1 - u_2} \right| \right) - \ln \left(\left| \frac{u_1}{u_2} \right| \right) \right].$$

Після низки простих перетворень вираз для триполюсника набуде вигляду

$$\Lambda^{(3)}(\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2,\mathbf{q}_3) = rac{2m^2}{3\pi^2\hbar^4 q_1 q_2 q_3} \int\limits_0^\infty n(k) f(k,q_1,q_2,q_3) k dk \, ,$$

де

$$\begin{split} f(k,q_1,q_2,q_3) &= \frac{1}{D} \times \\ \times \Biggl\{ \ln \Biggl(\left| \frac{2k\cos(\theta_1) + q_1D}{2k\cos(\theta_1) - q_1D} \right| \Biggr) + \ln \Biggl(\left| \frac{2k\cos(\theta_2) + q_2D}{2k\cos(\theta_2) - q_2D} \right| \Biggr) + \ln \Biggl(\left| \frac{2k\cos(\theta_3) + q_3D}{2k\cos(\theta_3) - q_3D} \right| \Biggr), \ \frac{k}{q_R} < 1 \\ 2 \arctan\Biggl(\frac{q_1D}{2k\cos(\theta_1)} \Biggr) + 2 \arctan\Biggl(\frac{q_2D}{2k\cos(\theta_2)} \Biggr) + 2 \arctan\Biggl(\frac{q_3D}{2k\cos(\theta_3)} \Biggr), \ \frac{k}{q_R} > 1 \end{split},$$

$$D=\sqrt{\left|rac{k^2}{q_R^2}-1
ight|},$$

$$q_R = \frac{q_1, q_2, q_3}{\sqrt{2q_1^2q_2^2 + 2q_2^2q_3^2 + 2q_3^2q_1^2 - q_1^4 - q_2^4 - q_3^4}}$$

– радіус кола, описаного довкола трикутника, побудованого на векторах q₁, q₂, q₃ як на сторонах.
 За теоремою косинусів запишемо, що

$$\begin{split} \cos(\theta_1) &= \frac{q_2^2 + q_3^2 - q_1^2}{2q_2q_3}, \ \cos(\theta_2) = \frac{q_1^2 + q_3^2 - q_2^2}{2q_1q_3}, \\ \cos(\theta_3) &= \frac{q_1^2 + q_2^2 - q_3^2}{2q_1q_2}. \end{split}$$

Тут потрібні такі пояснення. Отриманий результат у разі відсутності особливих точок на дійсній осі відповідає випадку $k / q_R < 1$. Головним структурним блоком остаточного результату є

 $\ln \left(\left| \frac{2k\cos(\theta_1) + q_i D}{2k\cos(\theta_1) - q_i D} \right| \right).$ Якщо виконується протилежна умова $k \mid q_R > 1$, то одержимо такий

вигляд цього структурного блоку:

$$\frac{1}{iD} \ln \left(\left| \frac{2k\cos(\theta_1) + iq_1D}{2k\cos(\theta_1) - iq_1D} \right| \right).$$

Далі простежуємо такий ланцюг міркувань:

$$\begin{split} &-i\ln\left(\left|\frac{2k\cos(\theta_1)+iq_1D}{2k\cos(\theta_1)-iq_1D}\right|\right) = \operatorname{Re}(-i)\ln\left(\frac{2k\cos(\theta_1)+iq_1D}{2k\cos(\theta_1)-iq_1D}\right) = \\ &= \operatorname{Re}2\arctan\left(\frac{q_1D}{2k\cos(\theta_1)}\right) = 2\arctan\left(\frac{q_1D}{2k\cos(\theta_1)}\right). \end{split}$$

Отриманий результат для триполюсника не підлягає подальшому спрощенню для скінченних температур, у тому числі для класичного електронного газу, через складний характер залежності функції розподілу електронів від хвильового вектора. У разі сильно виродженого електронного газу отримана нами формула, як свідчать численні розрахунки, ідеально збігається з результатом Бровмана, Кагана і Холаса:

$$\begin{split} \Lambda^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) &= \frac{2m}{3\pi^2 \hbar^4} \frac{q_R^2}{q_1 q_2 q_3} \operatorname{Re} \left\{ \sum_{j=1}^3 \cos(\theta_i) \ln \left| \frac{2k_F + q_i}{2k_F - q_i} \right| - \right. \\ &\left. -\Delta \left[\frac{2\Delta \arctan(\Delta A)}{\ln \left| \frac{1 - \Delta A}{1 + \Delta A} \right|}, \ k_F \ / \ q_R < 1 \right] \right\}. \end{split}$$

Список використаної літератури

1.Бровман Е. Г. Об особенностях многохвостных кольцевых диаграмм для Ферми- систем / Е. Г. Бровман, Ю. Каган // Журн. эксперим. и теор. физ. – 1972. – Т. 63, Вып. 5(11). – С. 1937–1949.

2.Бровман Е. Г. Общий метод интегрирования многохвостных кольцевых диаграмм для Ферми-систем / Е. Г. Бровман, А. Холас // Журн. эксперим. и теор. физ. – 1974. – Т. 66, Вып. 5. – С. 1877–1894.

3. Якібчук П.М., Швець В.Т. Моделі фізики металів. Львів: Львівський національний університет, 2012, 650 с.

4. Швець В.Т. Фізика невпорядкованих металів. Одеса: Маяк, 2007, 512 с.