

**В.Т. Швець**

**МЕТОД ФУНКЦІЙ ГРІНА  
В ТЕОРІЇ МЕТАЛІВ**

**ОДЕСА 2002**

**ББК 22.373.1+22.311**

**УДК 537.5:531.01**

**Ш 35**

**Швець Валерій Тимофійович**

**Ш 35 Метод функцій Гріна в теорії металів. – Одеса: Латстар,**

**2002. – 340 с.**

**ISBN 966-8028-10-4**

**ББК 22.373.1+22.311**

**УДК 537.5:531.01**

Монографія має два аспекти. Перший із них - це переважна її спрямованість на дослідження електронних явищ переносу в неупорядкованих металах, хоча досить детально розглянуті й рівноважні властивості електронної та іонної підсистем металу. Другий - це послідовний аналіз всіх розглянутих властивостей за допомогою апарата загаяних, передуючих і причинних функцій Гріна. При цьому, на відміну від практики, що склалась, центр ваги зміщений саме на загаяні й передуючі функції Гріна, оскільки кінетичні коефіцієнти, які визначають електронні явища переносу, і загаяні або передуючі функції Гріна, з точки зору математики, є одним і тим самим об'єктом. Крім традиційних двочасових функцій Гріна, у монографії вперше широко використовуються і тричасові функції Гріна з паралельним дослідженням їхніх властивостей. Більшість викладених задач ще далекі від завершеного канонічного вигляду й дають великий простір для подальшої наукової роботи в ділянці електронних явищ переносу в неупорядкованих системах.

Монографія розрахована як на аспірантів і науковців, котрі лише починають свою професійну діяльність у зазначеному напрямі, так і тих із них, хто хотів би ознайомитись із сучасним станом викладених проблем.

**Автор: доктор фіз.-мат. наук, проф. В.Т. Швець**

**Рецензенти:**

**доктор фіз.-мат. наук, проф. М.П. Коваленко**

**доктор фіз.-мат. наук, проф. В.В. Новиков**

**Ш  $\frac{1604050000-126}{8028-2002} + \frac{1604010000}{8028-2002}$  Без дог.**

**ISBN 966-8028-10-4**

**© Швець В.Т., 2002**

**© МП Латстар, 2002**

**Єдиному товаришу  
вже далекого дитинства  
Євгену Малиновському,  
дружба з яким витримала  
випробування часом,  
присвячується**

**Передмова**

Нині апарат квантовомеханічних функцій Гріна є робочим апаратом теоретичної фізики. Більшою мірою це стосується причинних функцій Гріна, меншою - загаяних і передуючих. Викладенню самого методу функцій Гріна присвячений ряд монографій, більшість з яких вже стали бібліографічною рідкістю. Разом з тим практично відсутні монографії, що містять детальне застосування функцій Гріна для розв'язання ряду конкретних задач теоретичної фізики. До переліку цих задач належать і електронні явища переносу в металах. Якщо мати на увазі ці явища в рідких і аморфних металах, то поки що їх викладення взагалі не вийшло за межі окремих розділів монографій з теорії неупорядкованого стану.

У цьому зв'язку дана монографія має два аспекти. Перший із них - це переважна її спрямованість на дослідження електронних явищ переносу в неупорядкованих металах, хоча досить детально розглянуті й рівноважні властивості електронної та іонної підсистем металу. Другий - це послідовний аналіз всіх розглянутих властивостей за допомогою апарата загаяних, передуючих і причинних функцій Гріна. При цьому, на відміну від практики, що склалась, центр ваги зміщений саме на загаяні й передуючі функції Гріна. Причина, крім чисто патріотичних міркувань на користь вітчизняних теоретиків, котрі започаткували цей напрям (М.М. Боголюбов і його школа), полягає в тому, що кінетичні коефіцієнти, які визначають електронні явища переносу, і загаяні або передуючі функції Гріна, з математичної точки зору, є одним і тим самим об'єктом. При цьому розв'язання рівнянь руху для зазначених функцій Гріна не тільки технічно простіше, ніж сумування рядів теорії збурень, але не вимагає більших спрощуючих припущень. Особливо наочним це твердження стає при викладенні на основі загаяних і передуючих функцій Гріна теорії електронного газу в металі. Крім традиційних двочасових функцій Гріна у монографії вперше широко використовуються і тричасові функції Гріна з паралельним дослідженням їхніх властивостей.

На підборі задач, викладених у монографії, безумовно позначились наукові інтереси автора, і вона містить ряд отриманих ним нових результатів. При цьому автор прагне не тільки навести відповідні результати, а й максимально детально показати шлях їх отримання. Разом з тим більшість викладених задач ще далека від завершеного вигляду і дає великий простір для подальшої наукової роботи в зазначеному напрямі. Саме це й було основним психологічним спонукальним мотивом для написання монографії, оскільки спершу вона задумувалась як підручник для моїх аспірантів, що мав би полегшити їх нелегку адаптацію до професійної діяльності в галузі електронних явищ переносу в неупорядкованих металах.

### **Зміст**

Глава 1 .....	7
Теорія лінійної реакції Кубо .....	7

1.1. Статистичний оператор .....	8
1.2. Реакція системи на механічне збурення .....	12
1.3. Інтегральне перетворення Фур'є та рівняння Максвелла .....	15
1.4. Електропровідність у змінному електричному полі .....	20
1.5. Метод асимптотичного розвинення .....	28
1.6. Електрична сприйнятливність у змінному електричному полі .....	32
1.7. Магнітна сприйнятливність у змінному магнітному полі .....	36
1.8. Лінійний відгук системи на електромагнітне поле .....	40
1.9. Електропровідність в електромагнітному полі .....	44
1.10. Співвідношення Кельвіна - Онзагера .....	58
1.11. Макроскопічні кінетичні коефіцієнти .....	62
Глава 2 .....	65
Квантовомеханічні функції Гріна .....	65
2.1. Спектральні функції .....	65
2.2. Спектральні співвідношення для загаяних функцій Гріна .....	73
2.3. Формула Сохоцького .....	77
2.4. Двочасові загаяні і передуючі функції Гріна .....	80
2.5. Дисперсійні співвідношення для функцій Гріна .....	84
2.6. Трьохчасові загаяні, передуючі і змішані функції Гріна .....	88
2.7. Двочасові причинні функції Гріна .....	90
2.8. Трьохчасові причинні функції Гріна .....	95
2.9. Співвідношення взаємності Кельвіна - Онзагера .....	99
2.10. Температурні (Мацубарівські) функції Гріна .....	101
Глава 3 .....	106
Ідеальний електронний газ .....	106
3.1. Одноелектронні функції Гріна .....	107
3.2. Закон розподілу .....	112
3.3. Густина станів .....	117
3.4. Спіновий парамагнетизм .....	121
3.5. Гармонійний осцилятор .....	124
3.6. Орбітальний діамагнетизм .....	126
3.7. Інтеграл, що містять похідну функції Фермі - Дірака .....	134
3.8. Хімічний потенціал .....	139
3.9. Теплоємність .....	144
3.10. Поляризаційний оператор .....	149
3.12. Дебаєвське екранування .....	161
3.13. Двочастинковий структурний фактор .....	163
3.14. Трьохчастинковий структурний фактор .....	165
Глава 4 .....	170
Електронний газ у наближенні випадкових фаз .....	170
4.1. Гамільтоніан системи .....	171
4.2. Діелектрична проникність .....	177
4.3. Діелектрична проникність при врахуванні спінів .....	182
4.4. Магнітна сприйнятливність .....	187
4.5. Діелектрична проникність електронного газу в полі іонів .....	189
4.6. Структурні функції та структурні фактори .....	193
4.7. Двочастинковий структурний фактор .....	197
4.8. Багаточастинкові структурні фактори .....	198
4.9. Відгук електронної густини на зовнішнє збурення .....	206
4.10. Змішані динамічні електрон-іонні структурні фактори .....	211
Глава 5 .....	215
Структурні фактори іонної підсистеми .....	215
5.1. Модель твердих сфер .....	215
5.2. Статичний структурний фактор .....	225
5.3. Фонони .....	226
5.4. Динамічний структурний фактор .....	233
5.5. Магнітна сприйнятливність .....	244
Глава 6 .....	247
Електронні явища переносу у простих рідких металах .....	247
6.1. Гамільтоніан та оператори потоків .....	248

6.2. Статична провідність.....	253
6.3. Динамічна провідність.....	267
6.4. Теплопровідність та термо-е.р.с.....	270
6.5. Електропровідність у магнітному полі.....	273
6.6. Ефект Хола та магнетоопір.....	284
6.7. Теорія збурень для електроопору.....	287
6.8. Сферичні функції та багатократні інтеграли.....	292
6.9. Третій порядок теорії збурень для електроопору.....	293
Глава 7.....	300
Електронні явища переносу в перехідних рідких металах.....	300
7.1. Гамільтоніан та оператори потоків (слабкий зв'язок).....	301
7.2. Електропровідність.....	310
7.3. Ефект Хола.....	322
7.4. Гамільтоніан та оператори потоків (змішаний випадок).....	323
7.5. Електропровідність.....	328
7.6. Третій порядок теорії збурень.....	335
Глава 8.....	340
Електронні явища переносу в аморфних металах.....	340
8.1. Електропровідність простих металів.....	341
8.2. Температурна залежність електропровідності.....	346
8.3. Теплопровідність простих металів.....	352
8.4. Теорія збурень для електроопору.....	358
8.5. Електропровідність перехідних немагнітних металів.....	365
8.6. Електроопір перехідних магнітних металів.....	370
8.7. Теплоопір перехідних магнітних металів.....	376
8.8. Магнітний внесок в електроопір у двозонній моделі.....	379
ЛІТЕРАТУРА.....	387

**Глава 1**  
**Теорія лінійної реакції Кубо**

Колосальний прогрес у розумінні електронних явищ переносу в неупорядкованих металах [1] - [14] не в останню чергу зумовлений теорією лінійної реакції Кубо. Остання безпосередньо пов'язала макроскопічні характеристики системи із зручними для знаходження функціями відгуку на зовнішні збурення - функціями Гріна. Тепер можливість моделювання властивостей системи перенесена на рівень її гамільтоніану.

### 1.1. Статистичний оператор

Довільна замкнена квантовомеханічна система з максимально можливою повнотою описується хвильовою функцією [15]. Нехай  $\varepsilon_n$  - енергії стаціонарних станів системи,  $\varphi_n$  - хвильові функції цих станів,  $H$  - оператор Гамільтона системи, тоді фундаментальне рівняння квантової теорії - стаціонарне рівняння Шредінгера має вигляд

$$(1.1) \quad H\varphi_n = \varepsilon_n \varphi_n .$$

Власні функції оператора Гамільтона  $\varphi_n$  утворюють повну систему функцій у просторі функцій з інтегрованим квадратом, тому хвильова функція  $\Psi$  довільного стану системи може бути подана рядом Фур'є за власними функціями оператора Гамільтона

$$(1.2) \quad \Psi = \sum_n a_n \varphi_n .$$

Середнє значення довільної динамічної змінної, якій відповідає оператор  $A$ , у стані з хвильовою функцією  $\Psi$  визначається скалярним добутком

$$\bar{A} = (\Psi, A\Psi)$$

або

$$\bar{A} = \sum_{n,m} a_n^* a_m A_{nm} ,$$

де матричний елемент оператора  $A$

$$A_{nm} = (\varphi_n, A\varphi_m) .$$

Тут і далі під скалярним добутком ми розумітимемо наступний інтеграл за об'ємом системи в разі системи з трьома степенями свободи



$$(\varphi_n, A \varphi_m) = \int_V \varphi_n^*(\mathbf{r}) A(\mathbf{r}) \varphi_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

й очевидно його узагальнення в разі системи з більшою кількістю степенів свободи.

Практично важливою є ситуація, коли на систему діє зовнішнє збурення, тобто вона не є замкненою і не може бути описана хвильовою функцією, що залежить лише від координат даної системи. У цьому разі з максимально можливою повнотою систему можна описати за допомогою статистичного оператора [16]. При цьому середнє значення довільної фізичної величини визначається зовні аналогічно попередньому

$$\langle A \rangle = \sum_{n,m} \rho_{mn} A_{nm},$$

але  $\rho_{mn}$  - матричний елемент статистичного оператора в енергетичному зображенні. Усереднення за допомогою статистичного оператора містить у собі як квантовомеханічне усереднення, пов'язане з ймовірносним характером квантового опису, так і статистичне, пов'язане з неповнотою опису розглянутої системи за допомогою хвильової функції. Останню формулу можна записати у вигляді, що не залежить від конкретного зображення операторів  $A$  і  $\rho$

$$(1.3) \quad \boxed{\langle A \rangle = \text{Spur}(A\rho)},$$

оскільки сума діагональних елементів матриці, а саме це і записано у правій частині останньої рівності, не залежить від вибору базису, з допомогою якого визначаються ці матричні елементи.

У стані статистичної рівноваги системи, що обмінюються з термостатом лише енергією, описуються канонічним ансамблем Гібса, а статистичний оператор обирається так

$$(1.4) \quad \rho_0 = \exp[\beta(F - H)],$$

де  $\beta = 1/k_B T$ ,  $T$  - абсолютна температура,  $k_B$  - стала Больцмана,

$$(1.5) \quad \boxed{F = -k_B T \ln \{ \text{Spur}[\exp(-\beta H)] \}}$$

- вільна енергія системи. Системи, що обмінюються з термостатом не лише енергією, але і частинками, описуються великим канонічним ансамблем Гібса

$$(1.6) \quad \rho_0 = \exp[\beta(\Omega + \mu N - H)],$$

де  $\mu$  - хімічний потенціал системи, що припадає на одну частинку,  $N$  - оператор кількості частинок,

$$(1.7) \quad \boxed{\Omega = -k_B T \ln \{ \text{Spur}[\exp(\mu N - \beta H)] \}}$$

- термодинамічний потенціал системи.

Якщо гамільтоніан системи від часу явно не залежить, то у координатному представленні рівноважний статистичний оператор має вигляд

$$(1.8) \quad \rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \sum_n W_n \varphi_n(\mathbf{R}) \varphi_n^*(\mathbf{R}'),$$

де  $W_n$  - ймовірність реалізації  $n$ -го стану системи. Вимірність простору, якому належить радіус-вектор  $\mathbf{R}$ , співпадає з кількістю степенів свободи системи. Для канонічного ансамблю

$$(1.9) \quad W_n = \exp[\beta(F - E_n)],$$

для великого канонічного ансамблю

$$(1.10) \quad W_n = \exp[\beta(\Omega + \mu N - E_n)],$$

де  $N$  - число частинок системи. Аналогічним чином статистичний оператор може бути записаний і в довільному зображенні.

Середнє значення квантовомеханічного оператора, що залежить явно лише від координат при використанні статистичного оператора у координатному зображенні, має вигляд

$$(1.11) \quad \boxed{\langle A \rangle = \int A(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}') d\mathbf{R} d\mathbf{R}' .}$$

Для замкненої системи квантовомеханічне і статистичне середні співпадають. Для незамкненої системи вірний тільки останній підхід.

Якщо гамільтоніан системи залежить від часу, то це веде лише до того, що хвильові функції, які входять в означення статистичного оператора, також будуть залежними від часу, оскільки є розв'язками нестационарного рівняння Шредінгера

$$(1.12) \quad i\hbar \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = H \varphi(t) .$$

У цьому разі їх залежність від квантового числа  $n$  обумовлена початковою умовою для нестационарного рівняння Шредінгера

$$\varphi(-\infty) = \varphi_n.$$

Вважається, що у зазначений початковий момент часу зовнішнє збурення відсутнє і система знаходиться у певному стаціонарному стані  $\varphi_n$ . Ввімкнення збурення відбувається адіабатично, тобто нескінченно повільно, і не викликає переходу системи в інші стани, а лише еволюцію того стану, де вона перебувала від самого початку.

Розглянемо часову еволюцію статистичного оператора. Нехай оператор  $A$  явно від часу не залежить. Якщо його задано у зображенні Гайзенберга, то неявна залежність буде присутня через відповідні операторні експоненти

$$(1.13) \quad A(t) = \exp(iHt/\hbar)A\exp(-iHt/\hbar).$$

У цьому разі похідна оператора за часом буде визначатись так

$$(1.14) \quad \frac{d}{dt}A = \frac{i}{\hbar}[H, A],$$

що перевіряється безпосередньо. Статистичне середнє похідної оператора визначиться наступним чином

$$\left\langle \frac{d}{dt}A \right\rangle = \text{Spur} \left( \frac{i}{\hbar}[H, A]\rho \right).$$

Використаємо інваріантність шпуру відносно циклічної перестановки операторів

$$\left\langle \frac{d}{dt}A \right\rangle = \text{Spur} \left( \frac{i}{\hbar}[\rho, A]H \right).$$

З іншого боку, безпосередньо диференціюючи за часом середнє значення оператора, отримаємо

$$\left\langle \frac{d}{dt}A \right\rangle = \text{Spur} \left( A \frac{d}{dt}\rho \right).$$

Порівнюючи два різних вирази для похідної оператора за часом, отримаємо рівняння для статистичного оператора - квантове рівняння Ліувіля

$$(1.15) \quad \boxed{i\hbar \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = [H(t), \rho(t)]}.$$

Якщо для  $t = -\infty$  система перебувала у стані статистичної рівноваги, тобто. описувалась канонічним ансамблем Гібса (великим канонічним ансамблем), то для статистичного оператора як початкову умову для рівняння Ліувіля природно взяти умову

$$(1.16) \quad \rho(-\infty) = \rho_0 ,$$

де  $\rho_0$  - рівноважний статистичний оператор для канонічного або великого канонічного ансамблю Гібса.

## 1.2. Реакція системи на механічне збурення

Механічне збурення охоплює такий клас дій на систему, що може бути поданим у вигляді відповідної добавки  $H_t$  до гамільтоніану системи  $H_0$ . До нього належать дії, обумовлені різними зовнішніми полями.

Розглянемо процедуру обчислення статистичного оператора у тому практично важливому разі, коли гамільтоніан системи, що перебуває під дією зовнішнього збурення, може бути поданим у вигляді суми незалежного явно від часу гамільтоніана системи  $H_0$  і залежного від часу явно гамільтоніана зовнішнього збурення  $H_t$ . Припустимо, що ввімкнення збурення здійснюється адіабатично, тобто

$$(1.17) \quad H_t(t) = \exp(\delta t) h(t) ,$$

де  $\delta > 0$  і  $\delta \rightarrow 0$ . Адіабатичність ввімкнення означає відсутність збурення у нескінченно віддалений момент часу. Для довільних скінчених часів, з причини малості  $\delta$ , збурення практично визначається виглядом гамільтоніана  $h(t)$ . Диференціальне рівняння Ліувіля можна замінити його інтегральним аналогом, а саме

$$(1.18) \quad \rho(t) = \rho_0 + \int_{-\infty}^t \frac{1}{i\hbar} [H(t'), \rho(t')] dt' .$$

Вірність останнього виразу легко перевіряється його підстановкою в рівняння Ліувіля. Для простоти ми ніде не пишемо множники, що виникають за рахунок адіабатичного ввімкнення збурення.

У багатьох випадках зовнішнє збурення  $H_t(t)$  достатньо мале й останнє рівняння може бути розв'язане методом ітерацій. Як нульове наближення для статистичного оператора візьмемо вільний член рівняння.

Тоді, враховуючи, що рівноважний статистичний оператор не залежить від часу і, відповідно, його комутатор з гамільтоніаном системи дорівнює нулю, у першому наближенні за збуренням (наближенні лінійного відгуку) отримаємо

$$(1.19) \quad \rho_1(t) = \rho_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t [H_{t'}(t'), \rho_0]_- dt' .$$

У  $n$ -ому наближенні за зовнішнім збуренням

$$(1.20) \quad \rho(t) = \sum_{m=0}^n \rho_m(t) ,$$

де для  $m > 0$ ,

$$(1.21) \quad \rho_m(t) = \frac{1}{(i\hbar)^m} \int_{-\infty}^t dt_1 \cdots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n \exp(-iHt / \hbar)^* \\ * [H_t(t_1)[H_t(t_2)\dots[H_t(t_m), \rho_0]\dots] \exp(iHt / \hbar) .$$

Обчислюючи середнє значення оператора  $A$  у наближенні лінійного відгуку і використовуючи інваріантність шпуру відносно циклічної перестановки операторів, отримаємо наступний вираз для загаяного лінійного відгуку відповідної динамічної величини на зовнішнє механічне збурення

$$(1.22) \quad \langle A \rangle = \langle A \rangle_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t \langle [A(t), H_t(t')]_- \rangle_0 dt' ,$$

де кутові дужки у правій частині рівності позначають статистичне усереднення з рівноважним статистичним оператором. Про це свідчить нижній індекс "0" цих кутових дужок. Тут всі оператори задані у представленні Гайзенберга з незбуреним гамільтоніаном системи

$$A(t) = \exp(iH_0t / \hbar) A(t) \exp(-iH_0t / \hbar) .$$

Загайність відгуку означає, що середнє значення оператора у даний момент часу визначається дією збурення в усі попередні моменту часу, починаючи з нескінченно віддаленого, і формально визначається відповідною областю інтегрування.

Замість кореляційної функції, що входить у вираз для лінійного відгуку, можна ввести двочасову загаяну функцію Гріна, вперше введена в

розгляд М.М. Боголюбовим і С.В. Тябліковим [17] (дивись також найбільш цитовану з цього приводу статтю [18] та [19] - [22])

$$(1.23) \quad \langle\langle A(t), B(t') \rangle\rangle = \frac{1}{i\hbar} \Theta(t-t') \langle [A(t), B(t')]_- \rangle_0,$$

де

$$\Theta(t-t') = \begin{cases} 1, & t > t' \\ 0, & t < t' \end{cases}$$

- функція Хевісайда, знак "-" як нижній індекс означає, що йдеться про комутатор операторів. У цьому разі вираз для лінійної реакції буде таким

$$(1.24) \quad \langle A \rangle = \langle A \rangle_0 + \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle A(t), H_t(t') \rangle\rangle dt'.$$

Перевагою формули є те, що існують ефективні методи знаходження таких функцій Гріна. Остання формула називається формулою Кубо [23], [24].

Нелінійний відгук системи на механічне збурення можна подати через багаточасову загаяну функцію Гріна

$$(1.25) \quad \langle A(t) \rangle = \sum_{m=0}^n \langle A(t) \rangle_m,$$

де

$$\langle A(t) \rangle_n = \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n \langle\langle A(t) [H_t(t_1), [\cdots [H_t(t_n), \rho_0] \cdots]] \rangle\rangle dt'.$$

Остання формула вірна лише для нульової температури, коли середнє значення оператора, обчислене за допомогою статистичного оператора, співпадає з квантовомеханічним середнім. Для відмінних від нуля температур поза лінійним наближенням процеси, що викликаються механічними та термічними збуреннями, не є адитивними [22].

Термічне збурення охоплює такий клас взаємодій на систему, що не можуть бути подані у вигляді відповідного доданку до гамільтоніану системи. Ці збурення викликаються внутрішніми неоднорідностями у системі, які ведуть до дифузії, в'язкості й т.і. При розгляді таких збурень особливо ефективним є метод нерівноважного статистичного оператора, запропонований Д.М. Зубаревим [26]. При цьому для середніх значень різних квантовомеханічних операторів ми отримуємо формально такі самі вирази, як і в разі механічних збурень, але характер усереднення у

відповідних термодинамічних середніх буде іншим. В останньому випадку усереднення здійснюється за допомогою локальнорівноважного статистичного оператора.

### 1.3. Інтегральне перетворення Фур'є та рівняння Максвелла

Інтегральне перетворення Фур'є як за часом, так і за координатами, надалі широко використовуватиметься, тому наведемо відповідні його варіанти. Отже, інтегральне перетворення Фур'є за часом має вигляд:

$$(1.26) \quad g(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) f(t)$$

- пряме й

$$(1.27) \quad f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \exp(-i\omega t) g(\omega)$$

- обернене. Тут  $\omega$  - частота,  $t$  - час.

Важливим є наступне інтегральне зображення дельта-функції Дірака

$$(1.28) \quad \delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t),$$

$$(1.29) \quad \delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \exp(-i\omega t).$$

З першого з цих двох співвідношень випливає, що дельта-функція є фур'є-образом одиниці, поділеної на  $2\pi$ , з другого - що фур'є-образом дельта-функції знову ж таки є одиниця. Оскільки

$$\delta(\omega) = \delta(-\omega),$$

$$\delta(t) = \delta(-t),$$

то знак у показнику експоненти жодного значення не має.

Щодо перетворення Фур'є за координатами, то нами будуть використані два варіанти. Один із них буде стандартним інтегральним перетворенням Фур'є, прийнятим у математиці [27],

$$(1.30) \quad g(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) f(\mathbf{r})$$

- пряме й

$$(1.31) \quad f(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) g(\mathbf{k})$$

- обернене. Тут  $\mathbf{k}$  - хвильовий вектор,  $\mathbf{r}$  - радіус - вектор точки простору, інтегрування здійснюється за всіма можливими значеннями цих векторів. Наведемо також відповідне інтегральне зображення дельта-функції Дірака:

$$(1.32) \quad \delta(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}),$$

$$(1.33) \quad \delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}).$$

Знак у показниках експоненти знову ж таки жодної ролі не відіграє.

У теоретичній фізиці, де доводиться мати справу з системами скінчених розмірів, часто використовується дещо інший варіант перетворення Фур'є за координатами. Для прямого залишається попередня формула

$$(1.34) \quad g(\mathbf{k}) = \int_V d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) f(\mathbf{r}).$$

Обернене ж має вигляд суми, а не інтегралу (дивись, наприклад, [28])

$$(1.35) \quad f(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) g(\mathbf{k}).$$

Тут сумування ведеться за всіма можливими значеннями хвильового вектора, які тепер утворюють уже не континуальну, а злічену множину значень,  $V$  - об'єм системи. Як правило, об'єм системи у кінцевому підсумку спрямовується до нескінченості й остаточні результати при використанні обох перетворень Фур'є однакові. У цьому граничному випадку повна тотожність обох варіантів досягається формальною заміною



$$(1.36) \quad \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} .$$

Для скінчених об'ємів така відповідність відсутня. У зв'язку з цим можливе і наступне зображення дельта-функції

$$(1.37) \quad \delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) .$$

Знак у показнику експоненти знову ж таки жодної ролі не відіграє.

Для прямого й оберненого перетворень Фур'є зручно використовувати наступні символічні позначення:

$$(1.38) \quad g(\mathbf{k}, \omega) := f(\mathbf{r}, t),$$

$$(1.39) \quad f(\mathbf{r}, t) := g(\mathbf{k}, \omega).$$

Як приклад використання інтегрального перетворення Фур'є розглянемо потрібні нам у подальшому викладі рівняння Максвела:

$$(1.40) \quad \operatorname{div} \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = 4\pi\rho(\mathbf{r}, t) ,$$

$$(1.41) \quad \operatorname{rot} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = 0 ,$$

$$(1.42) \quad \operatorname{div} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0 ,$$

$$(1.43) \quad \operatorname{rot} \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) .$$

Тут  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$  - напруженості електричного і магнітного полів,  $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$  - індукції електричного і магнітного полів відповідно. Зовнішнє поле характеризується векторними функціями  $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$  і  $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$ . Поле у середовищі, зумовлене сукупним ефектом дій зовнішнього поля і поляризації середовища або індукованого поля. Воно характеризується векторними функціями  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  і  $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ . У рівняннях Максвела  $\rho(\mathbf{r}, t)$  - густина електричного заряду та  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  - густина струму в системі,  $c$  - швидкість світла. Останні дві величини задовольняють рівнянню збереження електричного заряду

$$(1.44) \quad \frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0 .$$

Між напруженостями полів і їх індукціями існує наступний зв'язок:

$$(1.45) \quad \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + 4\pi\mathbf{p}(\mathbf{r}, t) ,$$

$$(1.46) \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) + 4\pi\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t) ,$$

де  $\mathbf{p}(\mathbf{r}, t)$  - вектор електричної поляризації середовища або індукований зовнішнім електричним полем дипольний момент системи,  $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}, t)$  - вектор магнітної поляризації або індукований зовнішнім магнітним полем магнітний момент системи.

У разі просторово необмеженої системи і процесу, необмеженого у часі, розв'язок рівнянь Максвелла доцільно шукати за допомогою інтегрального перетворення Фур'є. Перетворення Фур'є переводить дію диференціальних операторів ротора і дивергенції у векторні операції скалярного і векторного множення відповідних фур'є-образів на хвильовий вектор, а саме:

$$(1.47) \quad \operatorname{div} \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) := i\mathbf{k}\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) ,$$

$$(1.48) \quad \operatorname{rot} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) := i[\mathbf{k} \times \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)] .$$

Гرادієнт скалярної функції при використанні перетворення Фур'є має наступний фур'є-образ

$$(1.49) \quad \operatorname{grad} \varphi(\mathbf{r}, t) := i\mathbf{k}\varphi(\mathbf{k}, \omega) ,$$

Похідна за часом перетворюється на операцію множення фур'є-образа відповідної функції на аргумент

$$(1.50) \quad \frac{\partial \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} := -i\omega \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) .$$

У результаті система диференціальних рівнянь Максвелла набуде вигляду системи лінійних алгебраїчних рівнянь відносно відповідних функцій:

$$(1.51) \quad i\mathbf{k}\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = 4\pi\rho(\mathbf{k}, \omega) ,$$

$$(1.52) \quad [\mathbf{k} \times \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)] - \frac{\omega}{c} \mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega) = 0 ,$$

$$(1.53) \quad i\mathbf{k}\mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega) = 0 ,$$

$$(1.54) \quad [\mathbf{k} \times \mathbf{H}(\mathbf{k}, \omega)] + \frac{\omega}{c} \mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega) ,$$

$$(1.55) \quad \omega\rho(\mathbf{k}, \omega) - i\mathbf{k}\mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega) = 0 ,$$

$$(1.56) \quad \mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) + 4\pi\mathbf{p}(\mathbf{k}, \omega) ,$$

$$(1.57) \quad \mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{H}(\mathbf{k}, \omega) + 4\pi\boldsymbol{\mu}(\mathbf{k}, \omega) .$$

Ми не шукатимемо тут її розв'язок, але використовуватимемо у подальшому отриманий зв'язок між фур'є-компонентами різних характеристик електромагнітного поля. Зауважимо лише, що у відсутності зарядів і струмів система рівнянь має вигляд:

$$(1.58) \quad i\mathbf{k}\mathbf{D}(\mathbf{k},\omega) = 0 ,$$

$$(1.59) \quad [\mathbf{k}\times\mathbf{E}(\mathbf{k},\omega)] - \frac{\omega}{c}\mathbf{B}(\mathbf{k},\omega) = 0 ,$$

$$(1.60) \quad i\mathbf{k}\mathbf{B}(\mathbf{k},\omega) = 0 ,$$

$$(1.61) \quad [\mathbf{k}\times\mathbf{H}(\mathbf{k},\omega)] + \frac{\omega}{c}\mathbf{D}(\mathbf{k},\omega) = 0$$

і може описувати лише електромагнітні хвилі, що поширюються у просторі. З першого і третього рівнянь цієї системи випливає, що вектори магнітної індукції електричного поля та індукції магнітного поля завжди перпендикулярні напрямку поширення електромагнітних хвиль, тобто напрямку хвильового вектора. Поздовжня складова вектора індукції електричного поля зумовлена, таким чином, лише наявністю у середовищі вільних зарядів. Поздовжня складова вектора магнітної індукції завжди дорівнює нулю, оскільки магнітні заряди у природі поки що не виявлені. Якщо ж електромагнітна хвиля поширюється у вакуумі, то, оскільки він є однорідним і ізотропним середовищем, напрямки векторів напруженості й індукції електричного поля та напруженості й індукції магнітного поля співпадають, а отже всі векторні характеристики електромагнітного поля перпендикулярні напрямку поширення електромагнітної хвилі. З другого і четвертого рівнянь системи, що визначають поперечні компоненти відповідних векторів, випливає, що у цьому разі вектори, які характеризують електричне поле, перпендикулярні векторам, що характеризують магнітне поле.

Знаходження напруженостей і індукцій електричного і магнітного полів можна звести до знаходження скалярного і векторного потенціалів цих полів. Зв'язок між ними наступний:

$$(1.62) \quad \mathbf{E}(\mathbf{r},t) = -\text{grad } \varphi(\mathbf{r},t) - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r},t)}{\partial t} .$$

$$(1.63) \quad \mathbf{B}(\mathbf{r},t) = \text{rot } \mathbf{A}(\mathbf{r},t) .$$

Тут  $\varphi(\mathbf{r},t)$ ,  $\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$  - скалярний та векторний потенціали, що характеризують поле у речовині. Якщо ж потенціали характеризують зовнішнє поле, то аналогічним чином через них визначаються вектори електричної індукції та напруженості магнітного поля. Після виконання перетворення Фур'є останні два рівняння набудуть вигляду:

$$(1.64) \quad \mathbf{D}(\mathbf{k},\omega) = -i\mathbf{k}\varphi(\mathbf{k},\omega) + i\frac{\omega}{c}\mathbf{A}(\mathbf{k},\omega) ,$$

$$(1.65) \quad \mathbf{B}(\mathbf{k},\omega) = i[\mathbf{k}\times\mathbf{A}(\mathbf{k},\omega)] .$$

## 1.4. Електропровідність у змінному електричному полі

Розглянемо дію на систему збурення, зумовленого змінним у часі електричним полем. Якщо електрон - електронну взаємодію враховувати лише через екранування електронним газом усіх інших взаємодій у системі, то добавка до гамільтоніану системи матиме наступний вигляд

$$(1.66) \quad H_t(t) = -\exp(\delta t) \mathbf{E}(t) \mathbf{P}(t) ,$$

де  $\mathbf{E}(t)$  - напруженість внутрішнього електричного поля,  $\mathbf{P}(t)$  - оператор дипольного моменту системи. Якщо ж електрон - електронну взаємодію враховувати явно, то добавка до гамільтоніану системи буде дещо іншою

$$(1.67) \quad H_t(t) = -\exp(\delta t) \mathbf{D}(t) \mathbf{P}(t) ,$$

де  $\mathbf{D}(t)$  - індукція зовнішнього електричного поля. Надалі ми надаватимемо перевагу другому варіанту. Детальніший коментар з цього приводу можна знайти у [22]. Адіабатичність ввімкнення електричного поля означає й адіабатичність появи у системі електричного струму.

Скористаємося формулою лінійної реакції Кубо для обчислення середнього значення оператора електричного струму, тобто власне електричного струму,

$$\langle I_\alpha(t) \rangle = V \sum_{\alpha=1-\infty}^3 \int dt' \sigma_{\alpha\beta}(t-t') D_\beta(t') ,$$

де

$$\sigma_{\alpha\beta}(t-t') = -\frac{1}{V} \langle \langle I_\alpha(t), P_\beta(t') \rangle \rangle$$

- компоненти питомого тензора електропровідності системи. Адіабатичність ввімкнення збурення означає, що формулу Кубо слід записати так

$$\langle I_\alpha(t) \rangle \exp(\delta t) = V \sum_{\alpha=1-\infty}^3 \int dt' \sigma_{\alpha\beta}(t-t') D_\beta(t') \exp(\delta t') ,$$

$$\sigma_{\alpha\beta}(t-t') = -\frac{1}{V} \langle \langle I_\alpha(t), P_\beta(t') \rangle \rangle .$$

Замість адіабатичного ввімкнення збурення зручніше розглядати адіабатичне виникнення відгуку. При цьому збурення може мати довільний характер у довільний момент часу. Надалі ми матимемо на увазі саме останній варіант. У цьому разі формулу Кубо можна записати так

$$(1.68) \quad \langle I_\alpha(t) \rangle = V \sum_{\alpha=1-\infty}^3 \int dt' \sigma_{\alpha\beta}(t-t') D_\beta(t'),$$

$$(1.69) \quad \sigma_{\alpha\beta}(t-t') = -\frac{1}{V} \langle \langle I_\alpha(t), P_\beta(t') \rangle \rangle \exp[-\delta(t-t')].$$

Оскільки струм є інтенсивною величиною, пропорційною об'єму системи, а індукція електричного поля є екстенсивною величиною, тобто незалежною від розмірів системи, то коефіцієнт пропорційності - тензор електропровідності між ними теж є інтенсивною величиною. Проте більш зручною величиною є питомий тензор електропровідності, який можна отримати, поділивши тензор електропровідності на об'єм системи. Надалі там, де це не викликати протиріччя, ми називатимемо тензором електропровідності.

Оскільки електричний струм визначається інтегралом типу згортки, то його фур'є-образ буде добутком фур'є-образів індукції електричного поля і тензору електропровідності. У цьому разі

$$(1.70) \quad I_\alpha(\omega) = V \sum_{m=1}^3 \sigma_{\alpha\beta}(\omega+i\delta) D_\beta(\omega),$$

де

$$(1.71) \quad \sigma_{\alpha\beta}(\omega+i\delta) = -\frac{1}{V} \langle \langle I_\alpha(t), P_\beta(t') \rangle \rangle_{\omega+i\delta}.$$

Тут

$$\begin{aligned} & \langle \langle I_\alpha(t), P_\beta(t') \rangle \rangle_{\omega+i\delta} = \\ & = \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') \exp[i(\omega+i\delta)(t-t')] \langle \langle I_\alpha(t), P_\beta(t') \rangle \rangle \end{aligned}$$

- фур'є-образ загаяної функції Гріна. Останній, з причини однорідності часу, може бути записаним і у вигляді

$$\left\langle\left\langle I_{\alpha}(t), P_{\beta}(t') \right\rangle\right\rangle_{\omega-i\delta} = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \exp[i(\omega+i\delta)\tau] \left\langle\left\langle I_{\alpha}(\tau), P_{\beta}(0) \right\rangle\right\rangle ,$$

або

$$\left\langle\left\langle I_{\alpha}(t), P_{\beta}(t') \right\rangle\right\rangle_{\omega-i\delta} = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \exp[i(\omega+i\delta)\tau] \left\langle\left\langle I_{\alpha}(0), P_{\beta}(-\tau) \right\rangle\right\rangle .$$

Наявність нескінченно малої уявної добавки в аргументі компонент тензора електропровідності має в основному формальний характер і надалі не завжди зазначатиметься явно. Ця добавка означає, що особлива точка за частотою, яку мають компоненти тензора електропровідності, не лежить на дійсній осі у площині комплексної частоти. Її зміщення у верхню напівплощину еквівалентне розгляду загаяної функції Гріна, у нижню напівплощину - передуючої. Насправді для всіх реальних систем ця особливість лежить на скінченій відстані від дійсної осі у верхній напівплощині. Ця відстань з точністю до розмірного коефіцієнта дорівнює оберненому часу релаксації для даного кінетичного процесу. Останній є нескінченно малим лише для системи невзаємодіючих частинок.

Якщо двочасова функція Гріна є дійсною величиною, а в разі процесу електропровідності це є саме так, оскільки дійсними величинами є електричне поле, електричний струм і компоненти тензора електропровідності (комплексним є фур'є-образ останнього), то заміна знаку перед частотою у правих частинах останніх трьох рівностей еквівалентна операції комплексного спряження. Останнє означає, що

$$(1.72) \quad \sigma_{\alpha\beta}(-\omega) = \sigma_{\alpha\beta}^*(\omega) .$$

Ця умова еквівалентна двом наступним

$$\operatorname{Re}\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \operatorname{Re}\sigma_{\alpha\beta}(-\omega),$$

$$\operatorname{Im}\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\operatorname{Im}\sigma_{\alpha\beta}(-\omega).$$

Очевидно, що для нульової частоти компоненти тензора електропровідності є дійсними величинами, оскільки остання умова може виконуватись лише для

$$\operatorname{Im}\sigma_{\alpha\beta}(0) = -\operatorname{Im}\sigma_{\alpha\beta}(0) = 0 .$$

Важливим є той факт, що саме фур'є-образ коефіцієнта (тензора) електропровідності є безпосередньо спостережуваною величиною. Дійсно, якщо струм створюється або сталим у часі полем, або полем, що змінюється за гармонічним законом з частотою  $\omega$ , то його індукцію можна записати так

$$\mathbf{D}(t) = \mathbf{D}_0 \cos(\omega t).$$

Фур'є-образом цієї функції буде наступна комбінація дельта-функцій Дірака

$$\mathbf{D}(\Omega) = \mathbf{D}_0 \pi [\delta(\omega + \Omega) + \delta(\omega - \Omega)].$$

Виконуючи у виразі для електричного струму обернене перетворення Фур'є, отримаємо

$$I_\alpha(t) = \frac{V}{2} \sum_{\beta=1}^3 D_{0\beta} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \exp(-i\Omega t) * \sigma_{\alpha\beta}(\Omega) [\delta(\omega + \Omega) + \delta(\omega - \Omega)],$$

або, після використання формул Ейлера,

$$I_\alpha(t) = \frac{V}{2} \sum_{\beta=1}^3 D_{0\beta} * \left\{ [\sigma_{\alpha\beta}(\omega) + \sigma_{\alpha\beta}(-\omega)] \cos(\omega t) + i [\sigma_{\alpha\beta}(\omega) - \sigma_{\alpha\beta}(-\omega)] \sin(\omega t) \right\}.$$

У статичному полі

$$(1.73) \quad I_\alpha = V \sum_{\beta=1}^3 \sigma_{\alpha\beta} D_{0\beta},$$

і електричний струм має бути дійсним. Оскільки, відповідно до отриманих вище властивостей симетрії компонент тензора електропровідності щодо операції комплексного спряження, що забезпечують дійсність електричного струму,

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \sigma_{\alpha\beta}(\omega) - \operatorname{Re} \sigma_{\alpha\beta}(-\omega) &= 0, \\ \operatorname{Im} \sigma_{\alpha\beta}(\omega) + \operatorname{Im} \sigma_{\alpha\beta}(-\omega) &= 0, \end{aligned}$$

то вираз для струму можна записати у більш компактному вигляді

$$I_\alpha(t) = V \sum_{\beta=1}^3 \operatorname{Re} [\sigma_{\alpha\beta}(\omega) D_{0\beta} \exp(-i\omega t)].$$

Для просторово однорідної та ізотропної системи у фур'є - компонент тензора електропровідності відмінні від нуля лише діагональні компоненти. При цьому  $\sigma_{xx}(\omega) = \sigma_{yy}(\omega) = \sigma_{zz}(\omega) = \sigma(\omega)$ . Тоді співвідношення між фур'є-компонентами можна записати так

$$\mathbf{I}(\omega) = V \sigma(\omega) \mathbf{D}(\omega),$$

де коефіцієнт електропровідності можна подати у вигляді наступного скалярного добутку

$$(1.74) \quad \sigma(\omega) = -\frac{1}{3V} \left\langle \langle \mathbf{I}(t), \mathbf{P}(t') \rangle \right\rangle_{\omega}.$$

Для поля, що змінюється у часі за гармонійним законом,

$$\mathbf{I}(t) = V \operatorname{Re}[\sigma(\omega) \mathbf{D}_0 \exp(-i\omega t)].$$

У подальшому ми завжди припускатимемо наявність у частотного аргументу коефіцієнта електропровідності у всякому разі хоча б нескінченно малої від'ємної уявної частини.

Враховуючи, що між операторами струму та дипольного моменту існує безпосередній зв'язок, а саме

$$(1.75) \quad \frac{d\mathbf{P}(t)}{dt} = \mathbf{I}(t),$$

формулу Кубо для електропровідності можна подати й у більш симетричному вигляді. Для цього інтегруємо частинами вираз для коефіцієнта електропровідності. У результаті

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{1}{\omega\hbar V} \left\langle \left[ I_{\alpha}(0), P_{\beta}(0) \right] \right\rangle + \frac{i}{\omega V} \left\langle \langle I_{\alpha}(t), I_{\beta}(t') \rangle \right\rangle_{\omega}.$$

Тут і далі у цьому параграфі усереднення здійснюватиметься лише за канонічним ансамблем з гамільтоніаном, що не містить зовнішнього збурення, і ми спеціально не відзначатимемо цей факт за допомогою відповідного нижнього індексу. Крім того, ми використали зв'язок дельта-функції Дірака з функцією Хевісайда

$$(1.76) \quad \delta(t-t') = \frac{d}{dt} \Theta(t-t'),$$

а також ту обставину, що інтегрована частина відповідного інтеграла дорівнює нулю. На нижній границі це відбувається через наявність у функції Гріна як множника функції Хевісайда, яка відмінна від нуля лише для додатних значень аргументу. На верхній границі аналогічну роль відіграє від'ємна уявна частина частоти зовнішнього електричного поля.

Перший доданок у правій частині виразу для компонент тензора електропровідності є уявним. Цей висновок, у свою чергу, є наслідком дійсності компонент тензора електропровідності, чи, що те саме, нульової фур'є-компоненти відповідної функції Гріна. у статичному випадку, тобто для нульової частоти зовнішнього електричного поля. Природно, що дійсною ця функція є і для співпадаючих часових аргументів, а середне



значення комутатора, що входить до неї, при цьому буде уявним. Взяти дійсну частину від обох частин останнього виразу, ми отримаємо надзвичайно симетричне зображення для дійсної частини коефіцієнта електропровідності

$$(1.77) \quad \boxed{\operatorname{Re} \sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{1}{\omega V} \operatorname{Im} \langle \langle I_{\alpha}(t), I_{\beta}(t') \rangle \rangle_{\omega+i\delta}} .$$

У разі однорідної та ізотропної системи останнє співвідношення можна записати у векторному вигляді

$$(1.78) \quad \boxed{\operatorname{Re} \sigma(\omega) = -\frac{1}{3\omega V} \operatorname{Im} \langle \langle \mathbf{I}(t), \mathbf{I}(t') \rangle \rangle_{\omega+i\delta}} .$$

У наступній главі ми покажемо, що останні дві формули подібним чином можуть бути записані і для мультиплікативних функцій Гріна:

$$(1.79) \quad \operatorname{Re} \sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)}{\omega V} \operatorname{Im} \langle \langle I_{\alpha}(t) I_{\beta}(t') \rangle \rangle_{\omega+i\delta} ,$$

$$(1.80) \quad \operatorname{Re} \sigma(\omega) = -\frac{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)}{3\omega V} \operatorname{Im} \langle \langle \mathbf{I}(t) \mathbf{I}(t') \rangle \rangle_{\omega+i\delta} .$$

Таке саме симетричне зображення можна отримати і для уявної частини коефіцієнта електропровідності. Для цього знову інтегруємо частинами первісний вираз для коефіцієнта електропровідності, залишивши у незінтегрованій частині лише оператори дипольного моменту. У результаті отримаємо

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{i\hbar V} \langle [I_{\alpha}(0), P_{\beta}(0)] \rangle + i \frac{\omega}{V} \langle \langle P_{\alpha}(t), P_{\beta}(t') \rangle \rangle_{\omega} .$$

Зінтегрована частина, як і завжди у подібних випадках, дорівнює нулю, а перший доданок у правій частині дійсний. Взяти уявну частину від обох частин останньої рівності, отримаємо наступний вираз для уявної частини коефіцієнта електропровідності

$$(1.81) \quad \boxed{\operatorname{Im} \sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\omega}{V} \operatorname{Re} \langle \langle P_{\alpha}(t), P_{\beta}(t') \rangle \rangle_{\omega+i\delta}} .$$

Можна отримати й інше зображення формули Кубо для електропровідності. Для цього первісний вираз для компонент тензора електропровідності запишемо у вигляді

$$(1.82) \quad \sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{1}{i\hbar V} \int_{-\infty}^0 d(t-t') \exp[i\omega(t-t')]^* \\ * \text{Spur} \{ [P_{\alpha}(t'), \rho_0] I_{\beta}(t) \}.$$

Якщо тепер використати тотожність Кубо, відповідно до якої

$$(1.83) \quad \boxed{[P_{\alpha}(t), \rho_0] = -i\hbar \rho_0 \int_0^{\beta} I_{\alpha}(t + i\hbar\lambda) d\lambda},$$

де

$$I_{\alpha}(t + i\hbar\lambda) = \exp(\lambda H) I_{\alpha}(t) \exp(-\lambda H),$$

то отримаємо

$$(1.84) \quad \sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{V} \int_0^{\beta} d\lambda \int_0^{\infty} d(t-t') \exp[i\omega(t-t')]^* \\ * \langle I_{\beta}(t' + i\hbar\lambda) I_{\alpha}(t) \rangle.$$

У класичній границі  $\hbar \rightarrow 0$  зовнішній інтеграл може бути обчислений і

$$(1.85) \quad \sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\beta}{V} \int_0^{\infty} d(t-t') \exp[i\omega(t-t')] \langle I_{\beta}(t') I_{\alpha}(t) \rangle.$$

Знайдемо тепер відгук густини електричного струму системи на змінне за часом і у просторі внутрішнє електричне поле. При цьому знехтуємо відгуком на магнітне поле, індуковане змінним електричним полем. Відповідно до теорії лінійної реакції Кубо

$$(1.86) \quad \langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \rangle = \int_V d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t), H_t(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle dt',$$

де між операторами електричного струму і його густини існує зв'язок

$$(1.87) \quad \mathbf{I}(t) = \int_V d\mathbf{r} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t).$$

Гамільтоніан взаємодії системи із зовнішнім полем візьмемо у вигляді

$$(1.88) \quad H_t(t) = - \int_V d\mathbf{r} \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) \mathbf{p}(\mathbf{r}, t) .$$

Тут  $\mathbf{p}(\mathbf{r}, t)$  - оператор густини електричного моменту системи. Тоді формулу Кубо можна записати так

$$(1.89) \quad \langle j_\alpha(\mathbf{r}, t) \rangle = \sum_{\alpha=1}^3 \int_V d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t') D_\beta(\mathbf{r}', t') ,$$

де

$$(1.90) \quad \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t') = - \left\langle \left\langle j_\alpha(\mathbf{r}, t), p_\beta(\mathbf{r}', t') \right\rangle \right\rangle \exp[-\delta(t-t')]$$

- компоненти тензора електропровідності системи.

Вираз для лінійного відгуку є особливо простим для фур'є-компонент оператора густини дипольного моменту, оператора густини струму та індукції електричного поля. Тоді для однорідної системи

$$(1.91) \quad \langle j_\alpha(\mathbf{q}, \omega) \rangle = \sum_{m=1}^3 \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega + i\delta) D_\beta(\mathbf{q}, \omega) ,$$

де

$$(1.92) \quad \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = - \left\langle \left\langle j_\alpha(\mathbf{q}, t), p_\beta(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} .$$

Тут

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle j_\alpha(\mathbf{q}, t), p_\beta(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} &= \left\langle \left\langle j_\alpha(\mathbf{r}, t), p_\beta(-\mathbf{r}', t') \right\rangle \right\rangle_{\mathbf{q}, \omega} \\ &= \int_V d(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \exp[-i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')] \int_{-\infty}^{\infty} dt-t' \exp[i\omega(t-t')]^* \\ &\quad * \left\langle \left\langle j_\alpha(\mathbf{r}, t), p_\beta(-\mathbf{r}', t') \right\rangle \right\rangle_{-} \end{aligned}$$

- фур'є-образ відповідної загальної функції Гріна. Перехід від фур'є-образу загальної функції Гріна за координатами до фур'є-образів операторів здійснюється традиційним чином.

Щодо операції комплексного спряження компоненти тензора електропровідності мають ту саму властивість симетрії, що і компоненти тензора електропровідності у змінному за часом електричному полі

$$(1.93) \quad \boxed{\sigma_{\alpha\beta}(-\mathbf{q}, -\omega) = \sigma_{\alpha\beta}^*(\mathbf{q}, \omega)} .$$

Більш детально тензор електропровідності обговорюватиметься при розгляді відгуку системи на електромагнітне поле.

### 1.5. Метод асимптотичного розвинення

Отримані вище варіанти формули Кубо для електропровідності є точними у лінійному наближенні за електричним полем і можуть служити для знаходження компонент тензора електропровідності металів, напівпровідників, плазми. Найбільш зручні вони для знаходження компонент тензору електропровідності металів у наближенні сильного зв'язку. Тут вони можуть використовуватися безпосередньо, оскільки у цьому разі відповідні функції Гріна можуть бути розвинені у ряд за додатними степенями інтеграла перескоку. Цей ряд починається з членів другого степеню. У наближенні майже вільних електронів ряд за степенями електрон-іонної взаємодії починатиметься з від'ємних степенів. Ця обставина створює суттєві труднощі для безпосереднього використання формул Кубо в останньому випадку. Звичайно шукаються допоміжні величини, які у наближенні майже вільних електронів розвиваються у ряд за додатними степенями електрон-іонної взаємодії. Такими величинами є обернені часи релаксації, що характеризують різні кінетичні процеси. Розглянемо процес електропровідності й матимемо за мету саме цю фізичну величину визначити через відповідну загальну функцію Гріна. Для однорідної та ізотропної системи

$$\sigma(\omega) = -\frac{1}{3V} \langle\langle \mathbf{I}(t), \mathbf{P}(t') \rangle\rangle_{\omega}$$

або

$$(1.94) \quad \sigma(\omega) = -\frac{1}{3V} \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') \exp[i\omega(t-t')] \langle\langle \mathbf{I}(t), \mathbf{P}(t') \rangle\rangle_{\omega} .$$

Інтегруємо цей вираз один раз частинами за змінною  $t'$ , вважаючи  $t$  сталою величиною,

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) = & \frac{1}{3V\hbar\omega} \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') \exp[i\omega(t-t')] \frac{d\Theta(t-t')}{dt'} \langle [\mathbf{I}(t), \mathbf{P}(t')]_- \rangle - \\ & - \frac{1}{3Vi\omega} \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') \exp[i\omega(t-t')] \left\langle \left\langle \mathbf{I}(t), \frac{d}{dt'} \mathbf{P}(t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} . \end{aligned}$$

Враховуючи, що

$$\frac{d\Theta(t-t')}{dt'} = -\delta(t-t') ,$$

$$\frac{d}{dt} \mathbf{P}(t) = \mathbf{I}(t) ,$$

останню рівність можна записати так

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) = & -\frac{1}{3V\hbar\omega} \langle [\mathbf{I}(t), \mathbf{P}(t)]_- \rangle - \\ & - \frac{1}{3Vi\omega} \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') \exp[i\omega(t-t')] \left\langle \left\langle \mathbf{I}(t), \mathbf{I}(t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} . \end{aligned}$$

Аналогічним чином праву частину виразу інтегруємо ще двічі частинами, по одному разу за кожною змінною. Тоді отримаємо

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) = & -\frac{1}{3V\hbar\omega} \langle [\mathbf{I}(t), \mathbf{P}(t)]_- \rangle + \frac{i}{3V\hbar\omega^2} \langle [\mathbf{I}(t), \mathbf{I}(t)]_- \rangle - \\ & - \frac{1}{3V\hbar\omega^3} \left\langle \left[ \mathbf{I}(t), \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt} \right]_- \right\rangle + \frac{i}{3V\omega^3} \left\langle \left\langle \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt}, \frac{d\mathbf{I}(t')}{dt'} \right\rangle \right\rangle . \end{aligned}$$

Зразу зауважимо, що  $\langle [\mathbf{I}(t), \mathbf{I}(t)]_- \rangle = 0$ , а перший і третій доданки у правій частині є уявними. Останнє твердження можна довести як у загальному випадку, так і безпосередньою перевіркою, використавши конкретні зображення для операторів. Надалі буде зроблене і те й інше. Тому дійсна та уявна частини останнього виразу будуть такими:

$$(1.95) \quad \operatorname{Re}\sigma(\omega) = -\frac{1}{3V\omega^3} \operatorname{Im} \left\langle \left\langle \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt}, \frac{d\mathbf{I}(t')}{dt'} \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta} .$$

$$\operatorname{Im}\sigma(\omega) = -\frac{1}{3V\hbar\omega} \langle [\mathbf{I}(t), \mathbf{P}(t)] \rangle -$$

$$-\frac{1}{3V\hbar\omega^3} \left\langle \left[ \mathbf{I}(t), \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt} \right] \right\rangle + \frac{1}{3V\omega^3} \operatorname{Re} \left\langle \left\langle \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt}, \frac{d\mathbf{I}(t')}{dt'} \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta} .$$

Поки що нами не зроблено жодних додаткових наближень. Формули є точними для довільних частот, але їх дуже зручно використовувати для обчислення високочастотної електропровідності металів у наближенні майже вільних електронів, оскільки у цьому разі коефіцієнт електропровідності розкладається у ряд за додатними степенями електроніонної взаємодії.

Розглянемо тепер добре підтверджену експериментально формулу Друде-Лоренца для електропровідності простих металів

$$(1.96) \quad \boxed{\sigma(\omega) = \frac{e^2 n}{m} \frac{1}{\tau^{-1}(\omega) - i\omega}},$$

або

$$(1.97) \quad \operatorname{Re}\sigma(\omega) = \frac{e^2 n}{m} \frac{\tau^{-1}(\omega)}{\tau^{-2}(\omega) + \omega^2},$$

$$(1.98) \quad \operatorname{Im}\sigma(\omega) = \frac{e^2 n}{m} \frac{\omega}{\tau^{-2}(\omega) + \omega^2} .$$

Тут  $e$ ,  $m$  - заряд і маса електрона,  $n$  - густина електронів провідності,  $\tau(\omega)$  - час релаксації для процесу електропровідності.

Для високих частот матимемо наступні наближенні формули:

$$\operatorname{Re}\sigma(\omega) = \frac{e^2 n}{m\omega^2} \frac{1}{\tau(\omega)},$$

$$\operatorname{Im}\sigma(\omega) = \frac{e^2 n}{m\omega} .$$

Порівняння в області високих частот наближених формул Друде - Лоренца і точних формул Кубо дає наступний результат

$$(1.99) \quad \frac{1}{\tau(\omega)} = -\frac{m}{3Ve^2n\omega} \text{Im} \left\langle \left\langle \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt}, \frac{d\mathbf{I}(t')}{dt'} \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta}.$$

Нижче нами буде показано, що від комутаторної функції Гріна можна перейти до мультиплікативної функції Гріна за формулою

$$\left\langle \left\langle \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt}, \frac{d\mathbf{I}(t')}{dt'} \right\rangle \right\rangle_{\omega} = [1 - \exp(\beta\hbar\omega)] \left\langle \left\langle \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt}, \frac{d\mathbf{I}(t')}{dt'} \right\rangle \right\rangle_{\omega},$$

де  $\beta = 1/k_B T$ , тому обернений час релаксації можна записати і так

$$(1.100) \quad \frac{1}{\tau(\omega)} = -\frac{m}{3Ve^2n\omega} [1 - \exp(\beta\hbar\omega)] \text{Im} \left\langle \left\langle \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt}, \frac{d\mathbf{I}(t')}{dt'} \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta}.$$

У статичному випадку

$$(1.101) \quad \boxed{\frac{1}{\tau} = -\frac{\beta\hbar m}{3Ve^2n} \text{Im} \left\langle \left\langle \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt}, \frac{d\mathbf{I}(t')}{dt'} \right\rangle \right\rangle_{0+i\delta}}.$$

Також нижче буде показано, що уявну частину фур'є-образу мультиплікативної загаяної функції Гріна можна виразити через фур'є-образ кореляційної функції Гріна

$$\text{Im} \left\langle \left\langle \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt}, \frac{d\mathbf{I}(t')}{dt'} \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta} = -\left\langle \left\langle \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt}, \frac{d\mathbf{I}(t')}{dt'} \right\rangle \right\rangle_{\omega},$$

тому можливий і такий вираз для оберненого часу релаксації

$$(1.102) \quad \boxed{\frac{1}{\tau} = \frac{\beta\hbar m}{3Ve^2n} \left\langle \left\langle \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt}, \frac{d\mathbf{I}(t')}{dt'} \right\rangle \right\rangle_0}.$$

Тобто, порівнюючи дійсні частини, ми отримуємо вираз для оберненого часу релаксації, виражений через загаяну функцію Гріна. Остання є більш простою, ніж функція Гріна, що визначає коефіцієнт електропровідності, оскільки у наближенні майже вільних електронів може бути подана рядом за доданими степенями електрон-іонної взаємодії. Цей ряд починається з членів другого порядку. При цьому для отримання першого члена ряду, квадратичного за електрон-іонною взаємодією, нам достатньо підкласти в отриману формулу комутатор оператора струму з гамільтоніаном системи. Остання операція може бути легко виконана для довільного гамільтоніану.

Прирівнюючи уявні частини виразів, ми отримаємо наступні результати:

$$(1.103) \quad n = -\frac{m}{3Ve^2\hbar} \langle [\mathbf{I}(t), \mathbf{P}(t)]_- \rangle$$

або

$$(1.104) \quad \frac{1}{m} = -\frac{1}{3Ve^2n\hbar} \langle [\mathbf{I}(t), \mathbf{P}(t)]_- \rangle ,$$

що визначають або ефективну густину електронів провідності, або їх ефективну масу. Метод асимптотичного розвинення використовувався у роботах [29] - [39], до змісту яких ми згодом повернемося

## 1.6. Електрична сприйнятливість у змінному електричному полі

Знайдемо відгук електричного дипольного моменту системи на змінне за часом зовнішнє електричне поле. Як таке поле розглядатимемо ефективне електричне поле, що діє у системі. Відповідно до теорії лінійної реакції Кубо

$$(1.105) \quad \langle \mathbf{P}(t) \rangle = \langle \mathbf{P} \rangle_0 + \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle \mathbf{P}(t), H_t(t') \rangle \rangle dt' .$$

Гамільтоніан взаємодії системи із зовнішнім полем візьмемо у вигляді.

$$(1.106) \quad H_t(t) = -\mathbf{D}(t)\mathbf{P}(t) .$$

Тут  $\mathbf{D}(t)$  - вектор електричної індукції зовнішнього електричного поля. Тоді формулу Кубо можна записати так

$$(1.107) \quad \langle P_\alpha(t) \rangle = \langle P_\alpha \rangle_0 + V \sum_{\alpha=1-3}^{\infty} \int dt' \kappa_{\alpha\beta}(t-t') D_\beta(t') ,$$

де

$$(1.108) \quad \kappa_{\alpha\beta}(t-t') = -\frac{1}{V} \langle \langle P_\alpha(t), P_\beta(t') \rangle \rangle \exp[-\delta(t-t')]$$

- компоненти тензора електричної сприйнятливості системи.



Вираз для лінійного відгуку виглядає особливо просто для фур'є-компонент оператора дипольного моменту та електричної індукції електричного поля. У цьому разі

$$(1.109) \quad \langle P_\alpha(\omega) \rangle = 2\pi \langle P_\alpha \rangle_0 \delta(\omega) + V \sum_{m=1}^3 \kappa_{\alpha\beta}(\omega + i\delta) D_\beta(\omega),$$

де

$$(1.110) \quad \boxed{\kappa_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{1}{V} \left\langle \left\langle P_\alpha(t), P_\beta(t') \right\rangle \right\rangle_\omega},$$

$$\left\langle \left\langle P_\alpha(t), P_\beta(t') \right\rangle \right\rangle_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') \exp[i\omega(t-t')] \left\langle \left\langle P_\alpha(t), P_\beta(t') \right\rangle \right\rangle$$

- фур'є-образ загальної функції Гріна.

Компоненти тензора електричної сприйнятливості мають ту саму властивість симетрії, що і компоненти тензора електропровідності щодо операції комплексного спряження, а саме

$$(1.111) \quad \boxed{\kappa_{\alpha\beta}(-\omega) = \kappa_{\alpha\beta}^*(\omega)}.$$

Наразі для електричного поля, що змінюється у часі за гармонійним законом, як і для коефіцієнта електропровідності,

$$\langle P_\alpha(t) \rangle = \langle P_\alpha \rangle_0 + V \sum_{\beta=1}^3 \operatorname{Re}[\kappa_{\alpha\beta}(\omega + i\delta) D_{0\beta} \exp(-i\omega t)].$$

Для просторово однорідної та ізотропної системи  $\langle \mathbf{P} \rangle_0 = 0$ . Крім того, у фур'є-компонент тензора електричної сприйнятливості відмінні від нуля лише діагональні компоненти, причому  $\kappa_{xx}(\omega) = \kappa_{yy}(\omega) = \kappa_{zz}(\omega) = \kappa(\omega)$ . Тоді співвідношення між фур'є-компонентами можна записати так

$$(1.112) \quad \langle \mathbf{P}(\omega) \rangle = V \kappa(\omega + i\delta) \mathbf{D}(\omega),$$

де

$$(1.113) \quad \kappa(\omega) = -\frac{1}{3V} \left\langle \left\langle \mathbf{P}(t), \mathbf{P}(t') \right\rangle \right\rangle_\omega.$$

Для поля, що змінюється у часі за гармонійним законом,

$$(1.114) \quad \langle \mathbf{P}(t) \rangle = V \operatorname{Re}[\kappa(\omega + i\delta) \mathbf{D}_0 \exp(-i\omega t)] .$$

Електрична сприйнятливість системи безпосередньо пов'язана з діелектричною проникністю системи. Дійсно,

$$(1.115) \quad \mathbf{D}(t) = \mathbf{E}(t) + \frac{4\pi}{V} \langle \mathbf{P}(t) \rangle .$$

У разі однорідної та ізотропної системи цей зв'язок максимально простий. Тоді, з одного боку,

$$(1.116) \quad \mathbf{D}(\omega) = \varepsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega) ,$$

де  $\varepsilon(\omega)$  - діелектрична проникність системи. З іншого

$$(1.117) \quad \mathbf{D}(\omega) = \mathbf{E}(\omega) + 4\pi\kappa(\omega + i\delta) \mathbf{D}(\omega) .$$

Порівнюючи останні дві рівності, отримуємо:

$$(1.118) \quad \boxed{\varepsilon^{-1}(\omega) = 1 - 4\pi\kappa(\omega)} .$$

Легко також встановити зв'язок між електричною сприйнятливістю та провідністю системи. Для цього отриманий нами вираз для електричної сприйнятливості інтегруємо один раз частинами

$$\kappa(\omega) = -\frac{1}{3\omega\hbar V} \langle [\mathbf{P}(0), \mathbf{P}(0)]_- \rangle - \frac{i}{3\omega V} \langle \langle \mathbf{J}(t), \mathbf{P}(t') \rangle \rangle_{\omega} .$$

Перший доданок у правій частині очевидно дорівнює нулю, а другий, з точністю до сталого множника, співпадає з коефіцієнтом електропровідності, обчисленим як відгук на внутрішнє електричне поле. Отже,

$$(1.119) \quad \kappa(\omega) = -\frac{1}{i\omega} \sigma(\omega) .$$

Використавши зв'язок між діелектричною проникністю системи і електричною сприйнятливістю, ми можемо отримати такі співвідношення:

$$(1.120) \quad \boxed{\sigma(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi} [1 - \varepsilon(\omega)]} ,$$

$$(1.121) \quad \sigma(\omega) = -i\omega \frac{\kappa(\omega)}{1 - 4\pi\kappa(\omega)} .$$

Вірні й обернені співвідношення:

$$(1.122) \quad \boxed{\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi\sigma(\omega)}{i\omega}},$$

$$(1.123) \quad \kappa(\omega) = \frac{\sigma(\omega)}{4\pi\sigma(\omega) - i\omega}.$$

Зауважимо, що електрон-електронна взаємодія тут враховується через екранування усіх інших взаємодій у системі. Якщо ж електрон-електронна взаємодія враховується явно, то зв'язок між коефіцієнтом електропровідності та електричною сприйнятливістю системи буде дещо іншим [22]

$$(1.124) \quad \kappa(\omega) = -\frac{1}{i\omega} \frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon(\omega)}.$$

Іншою буде і решта співвідношень.

Знайдемо тепер відгук густини електричного дипольного моменту системи на змінне за часом і у просторі зовнішнє електричне поле. Відповідно до теорії лінійної реакції Кубо

$$(1.125) \quad \boxed{\langle \mathbf{p}(\mathbf{r}, t) \rangle = \langle \mathbf{p} \rangle_0 + \int_V d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle \mathbf{p}(\mathbf{r}, t), H_t(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle dt'}.$$

Гамільтоніан взаємодії системи з полем візьмемо у вигляді.

$$(1.126) \quad H_t(t) = -\int_V d\mathbf{r} \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) \mathbf{p}(\mathbf{r}, t).$$

Тут  $\mathbf{p}(\mathbf{r}, t)$  - оператор густини електричного моменту системи. Тоді формулу Кубо можна записати так

$$(1.127) \quad \langle p_\alpha(\mathbf{r}, t) \rangle = \langle p_\alpha \rangle_0 + \sum_{\alpha=1}^3 \int_V d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \kappa_{\alpha\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t') D_\beta(\mathbf{r}', t'),$$

де

$$(1.128) \quad \kappa_{\alpha\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t') = -\langle \langle p_\alpha(\mathbf{r}, t), p_\beta(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle \exp[-\delta(t-t')]$$

- компоненти тензора магнітної сприйнятливості системи.

Вираз для лінійного відгуку є особливо простим для фур'є-компонент оператора дипольного моменту і напруженості магнітного поля. Тоді для однорідної системи

$$\langle p_\alpha(\mathbf{q}, \omega) \rangle = 2\pi \langle p_\alpha \rangle_0 \delta(\omega) \delta(\mathbf{q}) + \sum_{m=1}^3 \kappa_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega + i\delta) D_\beta(\mathbf{q}, \omega),$$

де

$$(1.129) \quad \boxed{\kappa_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = -\left\langle\left\langle p_\alpha(\mathbf{q}, t), p_\beta(-\mathbf{q}, t') \right\rangle\right\rangle_\omega},$$

$$\begin{aligned} \left\langle\left\langle p_\alpha(\mathbf{q}, t), p_\beta(-\mathbf{q}, t') \right\rangle\right\rangle_\omega &= \left\langle\left\langle p_\alpha(\mathbf{r}, t), p_\beta(-\mathbf{r}', t') \right\rangle\right\rangle_{\mathbf{q}, \omega} = \\ &= \int_V d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \exp[-i\mathbf{q}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \int_{-\infty}^{\infty} d(t - t') \exp[i\omega(t - t')]^* \\ &\quad * \left\langle\left\langle p_\alpha(\mathbf{r}, t), p_\beta(-\mathbf{r}', t') \right\rangle\right\rangle \end{aligned}$$

- фур'є-образ відповідної загаяної функції Гріна, перехід від фур'є-образу загаяної функції Гріна за координатами до фур'є-образів операторів здійснюється традиційним чином.

Щодо операції комплексного спряження компоненти тензора електричної сприйнятливості мають ту саму властивість симетрії, що і компоненти тензора електропровідності

$$(1.130) \quad \boxed{\kappa_{\alpha\beta}(-\mathbf{q}, -\omega) = \kappa_{\alpha\beta}^*(\mathbf{q}, \omega)}.$$

Детальніше тензор електричної сприйнятливості обговорюватиметься при розгляді відгуку системи на електромагнітне поле.

## 1.7. Магнітна сприйнятливість у змінному магнітному полі

Знайдемо відгук магнітного дипольного моменту системи на змінне з часом зовнішнє магнітне поле. Відповідно до теорії лінійної реакції Кубо

$$(1.131) \quad \boxed{\langle \mathbf{M}(t) \rangle = \langle \mathbf{M} \rangle_0 + \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle\left\langle \mathbf{M}(t), H_t(t') \right\rangle\right\rangle dt'}.$$

Гамільтоніан взаємодії системи з полем візьмемо у вигляді

$$(1.132) \quad H_t(t) = -\mathbf{H}(t)\mathbf{M}(t) .$$

Тут  $\mathbf{H}(t)$  - напруженість зовнішнього магнітного поля,  $\mathbf{M}(t)$  - оператор магнітного моменту системи. Тоді формулу Кубо можна записати так

$$\langle M_\alpha(t) \rangle = \langle M_\alpha \rangle_0 + V \sum_{\alpha=1-\infty}^3 \int dt' \chi_{\alpha\beta}(t-t') H_\beta(t') ,$$

де

$$\chi_{\alpha\beta}(t-t') = -\frac{1}{V} \langle \langle M_\alpha(t), M_\beta(t') \rangle \rangle \exp[-\delta(t-t')] .$$

- компоненти тензора магнітної сприйнятливості системи.

Вираз для лінійного відгуку є особливо простим для фур'є-компонент оператора дипольного моменту і напруженості магнітного поля. Тоді

$$(1.133) \quad \langle M_\alpha(\omega) \rangle = 2\pi \langle M_\alpha \rangle_0 \delta(\omega) + V \sum_{m=1}^3 \chi_{\alpha\beta}(\omega+i\delta) H_\beta(\omega) ,$$

де

$$(1.134) \quad \boxed{\chi_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{1}{V} \langle \langle M_\alpha(t), M_\beta(t') \rangle \rangle_\omega} ,$$

$$\langle \langle M_\alpha(t), M_\beta(t') \rangle \rangle_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') \exp[i\omega(t-t')] \langle \langle M_\alpha(t), M_\beta(t') \rangle \rangle$$

- фур'є-образ загаяної функції Гріна.

Щодо операції комплексного спряження компоненти тензора магнітної сприйнятливості мають ту саму властивість симетрії, що і компоненти тензора електропровідності

$$(1.135) \quad \boxed{\chi_{\alpha\beta}(-\omega) = \chi_{\alpha\beta}^*(\omega)} .$$

Для зовнішнього магнітного поля, що змінюється у часі за гармонійним законом, як і для процесу електропровідності,

$$(1.136) \quad \langle M_\alpha(t) \rangle = \langle M_\alpha \rangle + V \sum_{\beta=1}^3 \text{Re}[\chi_{\alpha\beta}(\omega+i\delta) H_{0\beta} \exp(-i\omega t)] ,$$

де

$$\begin{aligned}\operatorname{Re} \chi_{\alpha\beta}(\omega) - \operatorname{Re} \chi_{\alpha\beta}(-\omega) &= 0, \\ \operatorname{Im} \chi_{\alpha\beta}(\omega) + \operatorname{Im} \chi_{\alpha\beta}(-\omega) &= 0.\end{aligned}$$

Для просторово однорідної та ізотропної системи у фур'є-компонент за часом тензора магнітної сприйнятливості відмінні від нуля лише діагональні компоненти. При цьому  $\chi_{xx}(\omega) = \chi_{yy}(\omega) = \chi_{zz}(\omega) = \chi(\omega)$ ,  $\langle \mathbf{M} \rangle = 0$ . Тоді співвідношення між фур'є-компонентами можна записати так

$$(1.137) \quad \langle \mathbf{M}(\omega) \rangle = V \chi(\omega + i\delta) \mathbf{H}(\omega),$$

де

$$(1.138) \quad \chi(\omega) = -\frac{1}{3V} \left\langle \langle \mathbf{M}(t), \mathbf{M}(t') \rangle \right\rangle_{\omega}.$$

Для магнітного поля, що змінюється у часі за гармонійним законом,

$$(1.139) \quad \langle \mathbf{M}(t) \rangle = V \operatorname{Re} [\chi(\omega + i\delta) \mathbf{H}_0 \exp(-i\omega t)].$$

Магнітна сприйнятливість системи безпосередньо пов'язана з магнітною проникністю системи. Дійсно, індукція магнітного поля

$$(1.140) \quad \mathbf{B}(t) = \mathbf{H}(t) + \frac{4\pi}{V} \langle \mathbf{M}(t) \rangle.$$

Для однорідної та ізотропної системи магнітна сприйнятливість дуже просто пов'язана з магнітною проникністю системи. У цьому разі, з одного боку, за означенням,

$$(1.141) \quad \mathbf{B}(\omega) = \mu(\omega) \mathbf{H}(\omega),$$

де  $\mu(\omega)$  - магнітна проникність системи. З іншого боку

$$(1.142) \quad \mathbf{B}(\omega) = \mathbf{H}(\omega) + 4\pi \chi(\omega + i\delta) \mathbf{H}(\omega).$$

Порівнюючи останні дві рівності, отримуємо

$$(1.143) \quad \boxed{\mu(\omega) = 1 + 4\pi \chi(\omega)}.$$

Знайдемо тепер відгук густини магнітного дипольного моменту системи на змінне за часом і у просторі зовнішнє магнітне поле. Відповідно до теорії лінійної реакції Кубо

$$(1.144) \quad \langle \mathbf{m}(\mathbf{r}, t) \rangle = \langle \mathbf{m} \rangle_0 + \int_V d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \langle \langle \mathbf{m}(\mathbf{r}, t), H_t(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle .$$

Гамільтоніан взаємодії системи з полем візьмемо у вигляді

$$(1.145) \quad H_t(t) = - \int_V d\mathbf{r} \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) \mathbf{m}(\mathbf{r}, t) .$$

Тут  $\mathbf{m}(\mathbf{r}, t)$  - оператор густини магнітного моменту системи. Тоді формулу Кубо можна записати так

$$(1.146) \quad \langle m_\alpha(\mathbf{r}, t) \rangle = \langle m_\alpha \rangle_0 + \sum_{\alpha=1}^3 \int_V d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t') H_\beta(\mathbf{r}', t') ,$$

де

$$\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t') = - \langle \langle m_\alpha(\mathbf{r}, t), m_\beta(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle \exp[-\delta(t-t')]$$

- компоненти тензора магнітної сприйнятливості системи.

Вираз для лінійного відгуку є особливо простим для фур'є-компонент оператора дипольного моменту і напруженості магнітного поля. Тоді для однорідної системи

$$(1.147) \quad \langle m_\alpha(\mathbf{q}, \omega) \rangle = 2\pi \langle m_\alpha \rangle_0 \delta(\omega) \delta(\mathbf{q}) + \\ + \sum_{m=1}^3 \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega + i\delta) H_\beta(\mathbf{q}, \omega) ,$$

де

$$(1.148) \quad \boxed{\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, \omega) = - \langle \langle m_\alpha(\mathbf{q}, t), m_\beta(-\mathbf{q}, t') \rangle \rangle_\omega} , \\ \langle \langle m_\alpha(\mathbf{q}, t), m_\beta(-\mathbf{q}, t') \rangle \rangle_\omega = \langle \langle m_\alpha(\mathbf{r}, t), m_\beta(-\mathbf{r}', t') \rangle \rangle_{\mathbf{q}, \omega} = \\ = \int_V d(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \exp[-i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')] \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t') \exp[i\omega(t-t')]^*$$

$$*\langle\langle m_\alpha(\mathbf{r},t), m_\beta(-\mathbf{r}',t') \rangle\rangle$$

- фур'є-образ відповідної загальної функції Гріна, перехід від фур'є-образу загальної функції Гріна за координатами до фур'є-образів операторів здійснюється традиційним чином.

Щодо операції комплексного спряження компоненти тензора магнітної сприйнятливості мають ту саму властивість симетрії, що і компоненти тензора електропровідності

$$(1.149) \quad \boxed{\chi_{\alpha\beta}(-\mathbf{q},-\omega) = \chi_{\alpha\beta}^*(\mathbf{q},\omega)}.$$

Детальніше тензор магнітної сприйнятливості обговорюватиметься при розгляді відгуку системи на електромагнітне поле.

### 1.8. Лінійний відгук системи на електромагнітне поле

Електромагнітне поле, змінне у просторі й часі, є сукупністю зв'язаних між собою електричного і магнітного полів. Тому розглянуті вище випадки знаходження системи у змінному в просторі й часі тільки електричному полі або тільки магнітному полі є певною ідеалізацією реальних процесів. Розглянемо тепер відгук системи на електромагнітне поле. Це дозволить нам у найбільш загальному випадку встановити зв'язок між різними характеристиками системи та з'ясувати внутрішню структуру функцій відгуку.

За наявності електромагнітного поля оператор струму починає явно залежати від векторного потенціалу електромагнітного поля. Оскільки у просторово неоднорідному випадку всі співвідношення носять локальний характер, то доцільно перейти від оператора струму  $\mathbf{I}$  до оператора густини струму  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ . Якщо  $\mathbf{j}(\mathbf{r})$  - оператор густини струму у відсутності електромагнітного поля, то за його наявності

$$(1.150) \quad \mathbf{j}(\mathbf{r},t) = \mathbf{j}(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{mc} n(\mathbf{r}) \mathbf{A}(\mathbf{r},t).$$

Тут  $n(\mathbf{r})$  - оператор густини електронів,  $\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$  - векторний потенціал електромагнітного поля, Додаток до оператора струму, зумовлена електромагнітним полем, може бути виражена через напруженість або індукцію магнітного поля лише в разі сталого й однорідного магнітного поля. За наявності електромагнітної хвилі це неможливо. Крім того, при усередненні оператора струму за допомогою статистичного оператора, що не



містить енергії взаємодії системи з електромагнітним полем, середнє значення оператора густини струму буде відмінним від нуля:

$$\langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \rangle_0 = -\frac{e^2 n}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) .$$

Тут  $n = \langle n(\mathbf{r}) \rangle_0$  - середнє значення густини електронів у системі. Така обставина робить доцільним використання векторного, а значить і скалярного, потенціалу при записі гамільтоніана взаємодії системи з електромагнітним полем. Останнє може розглядатися як зовнішнє, так і внутрішнє. З формального боку, ці випадки не відрізняються. У лінійному наближенні за збуренням

$$(1.151) \quad H_t(t) = \left[ -\frac{1}{c} \int \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}, t) \varphi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \right] .$$

Оскільки зовнішнє збурення викликає у системі й електричний струм, і перерозподіл заряду, то доцільно розглянути відгук на збурення кожної з цих величин. Лінійна реакція системи, відповідно до формул Кубо, з урахуванням адіабатичного ввімкнення поля, має вигляд:

$$(1.152) \quad \langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle_0 + \int_{-\infty}^{\infty} dt' \langle \langle \rho(\mathbf{r}, t), H_t(t') \rangle \rangle \exp[-\delta(t-t')] ,$$

$$(1.153) \quad \langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \rangle = \langle \mathbf{j}(\mathbf{r}) \rangle_0 + \int_{-\infty}^{\infty} dt' \langle \langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t), H_t(t') \rangle \rangle \exp[-\delta(t-t')] .$$

Оскільки  $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle_0 = en$ , де  $e$  - заряд електрона, то

$$\begin{aligned} & \langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle - en = \\ & = \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \langle \langle \rho(\mathbf{r}, t), \rho(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle \exp[-\delta(t-t')] \varphi(\mathbf{r}', t') - \\ & - \frac{1}{c} \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \langle \langle \rho(\mathbf{r}, t), \mathbf{j}(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle \exp[-\delta(t-t')] \mathbf{A}(\mathbf{r}', t') . \end{aligned}$$

Права частина цього рівняння визначає заряд, індукований зовнішнім електромагнітним полем

$$\begin{aligned} & \langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \rangle + \frac{e^2 n}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \\ & = \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \langle \langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t), \rho(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle \exp[-\delta(t-t')] \varphi(\mathbf{r}', t') - \\ & - \exp(\delta t) \frac{1}{c} \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \langle \langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t), \mathbf{j}(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle \exp[-\delta(t-t')] \mathbf{A}(\mathbf{r}', t'). \end{aligned}$$

Права частина останнього рівняння визначає індукований зовнішнім електромагнітним полем струм.

В останніх двох співвідношеннях зручно перейти до фур'є-образів за формулами, наведеними у попередньому параграфі. Просторова однорідність системи веде до того, що всі функції Гріна залежатимуть лише від різниці радіус-векторів, наприклад  $\langle \langle \rho(\mathbf{r}, t), \rho(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle = F(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$ . Якщо система ще й ізотропна, тобто у ній немає виділеного напрямку, то остання залежність стане такою  $\langle \langle \rho(\mathbf{r}, t), \rho(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle = F(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, t - t')$ . Тому пряме та обернене перетворення фур'є функції Гріна матимуть вигляд:

$$\begin{aligned} & \langle \langle \rho(\mathbf{r}, t), \rho(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle_{\mathbf{k}, \omega} = \int d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \int_{-\infty}^{\infty} d(t - t') * \\ & * \exp\{-i[\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \omega(t - t')]\} \langle \langle \rho(\mathbf{r}, t), \rho(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle, \\ & \langle \langle \rho(\mathbf{r}, t), \rho(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle = \\ & = \frac{1}{(2\pi)^4} \int d\mathbf{k} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] \langle \langle \rho(\mathbf{r}, t), \rho(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle_{\mathbf{k}, \omega}. \end{aligned}$$

Для решти функцій Гріна формули будуть аналогічними.

Фактично для однорідних систем лінійний відгук системи на зовнішнє збурення визначається згортокою функцій Гріна і потенціалів полів. При перетворенні Фур'є згортка переходить у добуток фур'є-образів, наприклад

$$\int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \langle \langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t), \mathbf{j}(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle \mathbf{A}(\mathbf{r}', t') := \langle \langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t), \mathbf{j}(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle_{\mathbf{k}, \omega} \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) .$$

Тепер

$$\begin{aligned} & \langle \rho(\mathbf{k}, \omega) \rangle - en \delta(\mathbf{k}) \delta(\omega) = \\ & = \langle \langle \rho(\mathbf{r}, t), \rho(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle_{\mathbf{k}, \omega} \varphi(\mathbf{k}, \omega) - \frac{1}{c} \langle \langle \rho(\mathbf{r}, t), \mathbf{j}(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle_{\mathbf{k}, \omega} \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) , \\ & \langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega) \rangle + \frac{e^2 n}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) = \\ & = \langle \langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t), \rho(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle_{\mathbf{k}, \omega} \varphi(\mathbf{k}, \omega) - \frac{1}{c} \langle \langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t), \mathbf{j}(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle_{\mathbf{k}, \omega} \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) . \end{aligned}$$

У фур'є-образах функцій Гріна доцільно перейти до фур'є-образів операторів, що утворюють ці функції. Тоді

$$\begin{aligned} \langle \langle \rho(\mathbf{r}, t), \rho(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle_{\mathbf{k}, \omega} &= \int d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \int_{-\infty}^{\infty} d(t - t')^* \\ & * \exp\{-i[\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \omega(t - t')]\}^* \\ & * \int d\mathbf{k}' \exp(i\mathbf{k}'\mathbf{r}) \int d\mathbf{k}'' \exp(i\mathbf{k}''\mathbf{r}') \langle \langle \rho(\mathbf{k}', t), \rho(\mathbf{k}'', t') \rangle \rangle . \end{aligned}$$

Оскільки для однорідної системи

$$\langle \langle \rho(\mathbf{k}', t), \rho(\mathbf{k}'', t') \rangle \rangle_{\omega} = (2\pi)^3 \langle \langle \rho(\mathbf{k}', t), \rho(-\mathbf{k}', t') \rangle \rangle_{\omega} \delta(\mathbf{k}' + \mathbf{k}'') ,$$

то вирази для фур'є-образів функцій Гріна будуть наступними:

$$\begin{aligned} \langle \langle \rho(\mathbf{r}, t), \rho(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle_{\mathbf{k}, \omega} &= \langle \langle \rho(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \rangle \rangle_{\omega} , \\ \langle \langle \rho(\mathbf{r}, t), \mathbf{j}(\mathbf{r}', t') \rangle \rangle_{\mathbf{k}, \omega} &= \langle \langle \rho(\mathbf{k}, t), \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t') \rangle \rangle_{\omega} , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t), \rho(\mathbf{r}', t') \right\rangle \right\rangle_{\mathbf{k}, \omega} &= \left\langle \left\langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega}, \\ \left\langle \left\langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t), \mathbf{j}(\mathbf{r}', t') \right\rangle \right\rangle_{\mathbf{k}, \omega} &= \left\langle \left\langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, t), \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega}. \end{aligned}$$

Перша з наведених функцій Гріна є скаляром, друга й третя - векторами, четверта - тензором. Виразам для лінійних відгуків можна надати вигляду:

$$(1.154) \quad \left\langle \rho(\mathbf{k}, \omega) \right\rangle - en \delta(\mathbf{k}) \delta(\omega) = \\ = \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \varphi(\mathbf{k}, \omega) - \frac{1}{c} \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega),$$

$$(1.155) \quad \left\langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega) \right\rangle + \frac{e^2 n}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) = \\ = \left\langle \left\langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \varphi(\mathbf{k}, \omega) - \frac{1}{c} \left\langle \left\langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, t), \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega).$$

Ці рівняння вже можуть служити основою для знаходження тензора електропровідності та магнітної сприйнятливості для змінного у просторі й у часі електромагнітного поля. У залежності від сенсу потенціалів поля відповідні функції Гріна можуть характеризувати відгук системи як на зовнішнє, так і внутрішнє поля.

## 1.9. Електропровідність в електромагнітному полі

Зауважимо, що єдиним виділеним напрямком у системі, що знаходиться в електромагнітному полі, є напрямок хвильового вектора  $\mathbf{k}$  цього поля. Це робить зручним подання оператора густини струму у вигляді двох доданків. Перший з них  $[\mathbf{k}\mathbf{j}(\mathbf{k}, t)]\mathbf{k}/k^2$  - поздовжній, є проекцією оператора густини струму на напрямок хвильового вектора, другий  $[\mathbf{k}\times\mathbf{j}(\mathbf{k}, t)]/k$  - поперечний, є проекцією оператора густини струму на напрямок, перпендикулярний до напрямку хвильового вектора  $\mathbf{k}$ . Отже,

$$\mathbf{j}(\mathbf{k}, t) = [\mathbf{k}\mathbf{j}(\mathbf{k}, t)]\mathbf{k}/k^2 + [\mathbf{k}\times\mathbf{j}(\mathbf{k}, t)]/k.$$

Проекції цього оператора на осі декартової системи координат мають вигляд

$$\mathbf{j}_{\alpha}(\mathbf{k}, t) = [\mathbf{k}\mathbf{j}(\mathbf{k}, t)]k_{\alpha}/k^2 + [\mathbf{k}\times\mathbf{j}(\mathbf{k}, t)]_{\alpha}/k.$$

Розглянемо тепер векторні функції Гріна. Підставивши у них оператор густини струму, з останнього співвідношення матимемо

$$\begin{aligned} & \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), j_\alpha(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega = \\ & = \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), [\mathbf{k}\mathbf{j}(-\mathbf{k}, t)] \right\rangle \right\rangle_\omega \frac{k_\alpha}{k^2} + \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), [\mathbf{k} \times \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t)]_\alpha \right\rangle \right\rangle_\omega \frac{1}{k}. \end{aligned}$$

Розмірність обох частин цієї рівності має бути однакова. Векторну розмірність у правій частині має лише перший доданок. Другий доданок має вже тензорну розмірність і дорівнює нулю. Таким чином,

$$(1.156) \quad \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), j_\alpha(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega = \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), [\mathbf{k}\mathbf{j}(-\mathbf{k}, t)] \right\rangle \right\rangle_\omega \frac{k_\alpha}{k^2}.$$

Аналогічним чином можна переконатись, що

$$(1.157) \quad \left\langle \left\langle j_\alpha(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega = \left\langle \left\langle [\mathbf{k}\mathbf{j}(\mathbf{k}, t)], \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega \frac{k_\alpha}{k^2}.$$

Тензорну функцію Гріна можна записати так

$$\begin{aligned} & \left\langle \left\langle j_\alpha(\mathbf{k}, t), j_\beta(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega = \\ & = \left\langle \left\langle [\mathbf{k}\mathbf{j}(\mathbf{k}, t)], [\mathbf{k}\mathbf{j}(-\mathbf{k}, t')] \right\rangle \right\rangle_\omega \frac{k_\alpha k_\beta}{k^4} + \\ & \left\langle \left\langle [\mathbf{k} \times \mathbf{j}(\mathbf{k}, t)]_\alpha, [\mathbf{k} \times \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t')]_\beta \right\rangle \right\rangle_\omega \frac{1}{k^2}. \end{aligned}$$

Розглянемо спочатку діагональні елементи цього тензора. Оскільки для однорідної системи

$$\begin{aligned} & \left\langle \left\langle [\mathbf{k} \times \mathbf{j}(\mathbf{k}, t)]_x, [\mathbf{k} \times \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t')]_x \right\rangle \right\rangle_\omega = \left\langle \left\langle [\mathbf{k} \times \mathbf{j}(\mathbf{k}, t)]_y, [\mathbf{k} \times \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t')]_y \right\rangle \right\rangle_\omega = \\ & = \left\langle \left\langle [\mathbf{k} \times \mathbf{j}(\mathbf{k}, t)]_z, [\mathbf{k} \times \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t')]_z \right\rangle \right\rangle_\omega = \frac{1}{3} \left\langle \left\langle [\mathbf{k} \times \mathbf{j}(\mathbf{k}, t)]^*, [\mathbf{k} \times \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t')] \right\rangle \right\rangle_\omega, \end{aligned}$$

то діагональні елементи тензора матимуть вигляд

$$\begin{aligned} & \left\langle \left\langle j_\alpha(\mathbf{k}, t), j_\alpha(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega = \left\langle \left\langle [\mathbf{k}\mathbf{j}(\mathbf{k}, t)], [\mathbf{k}\mathbf{j}(-\mathbf{k}, t')] \right\rangle \right\rangle_\omega \frac{k_\alpha k_\alpha}{k^4} + \\ & + \left\langle \left\langle [\mathbf{k} \times \mathbf{j}(\mathbf{k}, t)]^*, [\mathbf{k} \times \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t')] \right\rangle \right\rangle_\omega \frac{1}{3k^2}. \end{aligned}$$

Розглянемо тепер недиагональні компоненти тензора. Розкриємо векторні добутки у другому доданку правої частини. Тоді

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle j_x(\mathbf{k}, t), j_y(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega &= \left\langle \left\langle [\mathbf{k}\mathbf{j}(\mathbf{k}, t)], [\mathbf{k}\mathbf{j}(-\mathbf{k}, t')] \right\rangle \right\rangle_\omega \frac{k_x k_y}{k^4} - \\ &- k_x k_y \left\langle \left\langle j_z(\mathbf{k}, t), j_z(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega + k_z^2 \left\langle \left\langle j_x(\mathbf{k}, t), j_y(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega + \\ &+ k_y k_z \left\langle \left\langle j_z(\mathbf{k}, t), j_x(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega + k_z k_x \left\langle \left\langle j_y(\mathbf{k}, t), j_z(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega. \end{aligned}$$

Це рівняння можна розглядати як ітераційне й у праву частину замість останніх чотирьох доданків знову підставити всю праву частину цього рівняння. Тоді чотири доданки, що міститимуть функції Гріна із скалярними добутками, взаємно знищуються. Ще три доданки у правій частині матимуть більшу розмірність, ніж розмірність тензора другого рангу, і дорівнюватимуть нулю. Залишиться лише один доданок, який для однорідної системи може бути поданий аналогічно тому, як і для діагональних компонент тензора. Отже,

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle j_\alpha(\mathbf{k}, t), j_\beta(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega &= \left\langle \left\langle [\mathbf{k}\mathbf{j}(\mathbf{k}, t)], [\mathbf{k}\mathbf{j}(-\mathbf{k}, t')] \right\rangle \right\rangle_\omega \frac{k_\alpha k_\beta}{k^4} - \\ &- \frac{k_\alpha k_\beta}{3k^4} \left\langle \left\langle [\mathbf{k} \times \mathbf{j}(\mathbf{k}, t)]^*, [\mathbf{k} \times \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t')] \right\rangle \right\rangle_\omega. \end{aligned}$$

Об'єднуючи вирази для діагональних і недіагональних компонент тензора, отримаємо

$$\begin{aligned} (1.158) \quad \left\langle \left\langle j_\alpha(\mathbf{k}, t), j_\beta(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega &= \\ &= \left\langle \left\langle [\mathbf{k}\mathbf{j}(\mathbf{k}, t)], [\mathbf{k}\mathbf{j}(-\mathbf{k}, t')] \right\rangle \right\rangle_\omega \frac{k_\alpha k_\beta}{k^4} + \\ &+ \left( \delta_{\alpha\beta} - \frac{k_\alpha k_\beta}{k^2} \right) \frac{1}{3k^2} \left\langle \left\langle [\mathbf{k} \times \mathbf{j}(\mathbf{k}, t)]^*, [\mathbf{k} \times \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t')] \right\rangle \right\rangle_\omega. \end{aligned}$$

Перший доданок у правій частині є поздовжньою частиною тензора, другий - поперечною. Після такого аналізу структури функцій Гріна можна отримати і більш детальні вирази для лінійних відгуків:

$$\begin{aligned} (1.159) \quad \left\langle \rho(\mathbf{k}, \omega) \right\rangle - en \delta(\mathbf{k}) \delta(\omega) &= \\ &= \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega \varphi(\mathbf{k}, \omega) - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{c} \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), [\mathbf{k}\mathbf{j}(-\mathbf{k}, t')] \right\rangle \right\rangle_{\omega} \frac{1}{k^2} [\mathbf{k}\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)], \\
(1.160) \quad & \left\langle j_{\alpha}(\mathbf{k}, \omega) \right\rangle + \frac{e^2 n}{mc} A_{\alpha}(\mathbf{k}, \omega) = \\
& = \left\langle \left\langle (\mathbf{k}\mathbf{j}(\mathbf{k}, t)), \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \frac{k_{\alpha}}{k^2} \varphi(\mathbf{k}, \omega) - \\
& - \frac{1}{ck^2} \left\langle \left\langle [\mathbf{k}\mathbf{j}(\mathbf{k}, t)], [\mathbf{k}\mathbf{j}(-\mathbf{k}, t')] \right\rangle \right\rangle_{\omega} \sum_{\beta} \frac{k_{\alpha} k_{\beta}}{k^2} A_{\beta}(\mathbf{k}, \omega) - \\
& - \frac{1}{3ck^2} \left\langle \left\langle [\mathbf{k} \times \mathbf{j}(\mathbf{k}, t)]^*, [\mathbf{k} \times \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t')] \right\rangle \right\rangle_{\omega}^* \\
& \quad * \sum_{\beta} \left( \delta_{\alpha\beta} - \frac{k_{\alpha} k_{\beta}}{k^2} \right) A_{\beta}(\mathbf{k}, \omega),
\end{aligned}$$

Останнє рівняння можна записати й у такому варіанті

$$\begin{aligned}
& \left\langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega) \right\rangle + \frac{e^2 n}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) = \\
& = \left\langle \left\langle [\mathbf{k}\mathbf{j}(\mathbf{k}, t)], \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \frac{\mathbf{k}}{k^2} \varphi(\mathbf{k}, \omega) - \\
& - \frac{1}{ck^4} \left\langle \left\langle [\mathbf{k}\mathbf{j}(\mathbf{k}, t)], [\mathbf{k}\mathbf{j}(-\mathbf{k}, t')] \right\rangle \right\rangle_{\omega} \mathbf{k}[\mathbf{k}\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)] - \\
& - \frac{1}{3ck^4} \left\langle \left\langle [\mathbf{k} \times \mathbf{j}(\mathbf{k}, t)]^*, [\mathbf{k} \times \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t')] \right\rangle \right\rangle_{\omega} \left[ k^2 \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) - \mathbf{k}(\mathbf{k}\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)) \right].
\end{aligned}$$

Тепер можна позбавитись від векторних добутоків у виразі для відповідної функції Гріна, використавши таку тотожність:

$$\begin{aligned}
(1.161) \quad & [\mathbf{k} \times \mathbf{j}(\mathbf{k}, t)]^* [\mathbf{k} \times \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t')] = \\
& = k^2 [\mathbf{j}(\mathbf{k}, t) \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t')] - [\mathbf{k}\mathbf{j}(\mathbf{k}, t)] [\mathbf{k}\mathbf{j}(-\mathbf{k}, t')].
\end{aligned}$$

Подальше спрощення може бути досягнуте використанням рівняння збереження електричного заряду. Після виконання перетворення Фур'є лише за координатами це рівняння набуде вигляду:

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{k}, t)}{\partial t} + i\mathbf{k}\mathbf{j}(\mathbf{k}, t) = 0 .$$

Після підстановки останнього співвідношення у вираз для лінійного відгуку індукованого заряду ми отримаємо

$$\begin{aligned} & \langle \rho(\mathbf{k}, \omega) \rangle - en\delta(\mathbf{k})\delta(\omega) = \\ & = \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \varphi(\mathbf{k}, \omega) - \\ & - i\frac{1}{c} \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), \frac{\partial \rho(-\mathbf{k}, t')}{\partial t'} \right\rangle \right\rangle_{\omega} \frac{1}{k^2} (\mathbf{k}\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)) . \end{aligned}$$

Аналогічно для струму

$$\begin{aligned} & \langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega) \rangle + \frac{e^2 n}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) = \\ & = i \left\langle \left\langle \frac{\partial \rho(\mathbf{k}, t)}{\partial t}, \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \frac{\mathbf{k}}{k^2} \varphi(\mathbf{k}, \omega) + \\ & + \frac{1}{ck^4} \left\langle \left\langle \frac{\partial \rho(\mathbf{k}, t)}{\partial t}, \frac{\partial \rho(-\mathbf{k}, t')}{\partial t'} \right\rangle \right\rangle_{\omega} \mathbf{k} (\mathbf{k}\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)) - \\ & - \frac{1}{3ck^4} \left[ k^2 \left\langle \left\langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, t), \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} + \left\langle \left\langle \frac{\partial \rho(\mathbf{k}, t)}{\partial t}, \frac{\partial \rho(-\mathbf{k}, t')}{\partial t'} \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right] * \\ & * \left[ k^2 \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) - \mathbf{k} (\mathbf{k}\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)) \right] . \end{aligned}$$

В останньому рівнянні ми використали таку властивість подвійного векторного добутку

$$\left[ \mathbf{k} \times \left[ \mathbf{k} \times \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) \right] \right] = \left[ k^2 \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega) - \mathbf{k} (\mathbf{k}\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)) \right] .$$

Можливе і подальше спрощення формул для лінійних відгуків. Зокрема, можна позбавитись від похідних за часом під знаком функцій Гріна. Використовуючи інтегрування частинами, можна отримати такі співвідношення. Перше з них має вигляд

$$\left\langle \left\langle \frac{\partial \rho(\mathbf{k}, t)}{\partial t}, \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} =$$



$$= \frac{1}{i\hbar} \langle [\rho(\mathbf{k},0), \rho(-\mathbf{k},0)] \rangle + i\omega \langle \langle \rho(\mathbf{k},t), \rho(-\mathbf{k},t') \rangle \rangle_{\omega}.$$

Оскільки комутатор у правій частині дорівнює нулю, то

$$(1.162) \quad \left\langle \left\langle \frac{\partial \rho(\mathbf{k},t)}{\partial t}, \rho(-\mathbf{k},t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} = i\omega \langle \langle \rho(\mathbf{k},t), \rho(-\mathbf{k},t') \rangle \rangle_{\omega}.$$

Аналогічно можна отримати і таке співвідношення

$$(1.163) \quad \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k},t), \frac{\partial \rho(-\mathbf{k},t')}{\partial t'} \right\rangle \right\rangle_{\omega} = -i\omega \langle \langle \rho(\mathbf{k},t), \rho(-\mathbf{k},t') \rangle \rangle_{\omega}.$$

Деяко складнішим буде результат інтегрування частинами такої функції Гріна

$$\begin{aligned} & \left\langle \left\langle \frac{\partial \rho(\mathbf{k},t)}{\partial t}, \frac{\partial \rho(-\mathbf{k},t')}{\partial t'} \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\ & = \frac{1}{i\hbar} \left\langle \left[ \rho(\mathbf{k},0), \frac{\partial \rho(-\mathbf{k},0)}{\partial t'} \right] \right\rangle + i\omega \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k},t), \frac{\partial \rho(-\mathbf{k},t')}{\partial t'} \right\rangle \right\rangle_{\omega}. \end{aligned}$$

Тут комутатор у правій частині вже не дорівнює нулю, але вираз для нього може бути суттєво спрощеним за допомогою такого правила сум

$$(1.164) \quad \frac{1}{i\hbar} \left\langle \left[ \rho(\mathbf{k},0), \frac{\partial \rho(-\mathbf{k},0)}{\partial t'} \right] \right\rangle = \frac{e^2 n}{m} k^2.$$

Замість другого доданку можна підставити вже відомий результат. Остаточо матимемо

$$(1.165) \quad \begin{aligned} & \left\langle \left\langle \frac{\partial \rho(\mathbf{k},t)}{\partial t}, \frac{\partial \rho(-\mathbf{k},t')}{\partial t'} \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\ & = \frac{e^2 n}{m} k^2 + \omega^2 \langle \langle \rho(\mathbf{k},t), \rho(-\mathbf{k},t') \rangle \rangle_{\omega}. \end{aligned}$$

Тепер вирази для лінійних відгуків будуть такими

$$\begin{aligned} & \langle \rho(\mathbf{k},\omega) \rangle - en \delta(\mathbf{k}) \delta(\omega) = \\ & = \langle \langle \rho(\mathbf{k},t), \rho(-\mathbf{k},t') \rangle \rangle_{\omega} \varphi(\mathbf{k},\omega) - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{\omega}{k^2 c} \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} (\mathbf{k} \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)), \\
& \langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega) \rangle + \frac{e^2 n}{k^2 m c} \left[ \mathbf{k}(\mathbf{k} \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)) + k[\mathbf{k} \times \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)] \right] = \\
& = -\omega \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \frac{\mathbf{k}}{k^2} \varphi(\mathbf{k}, \omega) + \\
& + \frac{1}{c k^4} \left[ \frac{e^2 n}{m} k^2 + \omega^2 \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right] \mathbf{k}(\mathbf{k} \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)) - \\
& - \frac{1}{3c k^4} \left[ k^2 \left\langle \left\langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, t), \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} + \frac{e^2 n}{m} k^2 + \omega^2 \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right] [\mathbf{k} \times [\mathbf{k} \times \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)]].
\end{aligned}$$

Надалі слід конкретизувати, відгук на яке поле визначають отримані формули. Якщо мається на увазі внутрішнє поле, то для того, щоб виразити лінійний відгук індукованого в системі струму через тензор електропровідності системи, а лінійний відгук індукованого заряду - через діелектричну проникність, необхідно виразити лінійні відгуки через електричну індукцію та напруженість магнітного поля. Для цього слід використати зв'язок між ними і потенціалами електромагнітного поля:

$$(1.166) \quad \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\text{grad } \varphi(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}.$$

$$(1.167) \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \text{rot } \mathbf{A}(\mathbf{r}, t).$$

Після виконання перетворення Фур'є це рівняння набудуть вигляду:

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = -i\mathbf{k}\varphi(\mathbf{k}, \omega) + i\frac{\omega}{c} \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega),$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega) = i[\mathbf{k} \times \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)].$$

Відповідно

$$i\mathbf{k}\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = k^2 \varphi(\mathbf{k}, \omega) - \frac{\omega}{c} (\mathbf{k} \mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)).$$

Тепер вирази для лінійного відгуку заряду та струму можна записати так:

$$(1.168) \quad \langle \rho(\mathbf{k}, \omega) \rangle - en \delta(\mathbf{k}) \delta(\omega) = \\ = i \frac{1}{k^2} \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \mathbf{k} \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) .$$

$$(1.169) \quad \langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega) \rangle - i \frac{e^2 n}{k m c} \mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega) = \\ = i \frac{\omega}{k^4} \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \mathbf{k} (\mathbf{k} \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)) + \\ + \frac{i}{3 c k^2} \left[ \left\langle \left\langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, t), \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} + \frac{e^2 n}{m} + \left[ \mathbf{k} \times \mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega) \right] \right. \\ \left. + \frac{\omega^2}{k^2} \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right]$$

У правій частині передостанньої рівності знаходиться густина заряду, індукованого електричним полем з напруженістю  $\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)$ . Видно, що збурення електричного заряду зумовлене саме поздовжньою частиною вектора напруженості. Замість індукції магнітного поля у виразі для індукованого струму можна ввести напруженість електричного поля. Для цього використаємо друге рівняння Максвелла. У фур'є-компонентах воно має вигляд

$$[\mathbf{k} \times \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)] - \frac{\omega}{c} \mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega) = 0 .$$

Відповідно

$$[\mathbf{k} \times \mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega)] = \frac{c}{\omega} [\mathbf{k} \times [\mathbf{k} \times \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)]] .$$

Отже

$$\langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega) \rangle - i \frac{e^2 n}{k m c} \mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega) = \\ = i \frac{\omega}{k^4} \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \mathbf{k} (\mathbf{k} \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)) +$$

$$+i \frac{1}{3\omega} \left[ \left\langle \langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, t), \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t') \rangle \rangle_{\omega} + \frac{e^2 n}{m} + \frac{\omega^2}{k^2} \left\langle \langle \rho(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \rangle \rangle_{\omega} \right] \frac{1}{k^2} [\mathbf{k} \times [\mathbf{k} \times \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)]] .$$

Індукований струм можна виразити через поздовжню і поперечну частини тензора електропровідності. Це можна записати у двох еквівалентних формах. У векторному вигляді

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega) \rangle - i \frac{e^2 n}{k m c} \mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega) = \\ = \sigma_l(k, \omega) \frac{\mathbf{k}}{k^2} [\mathbf{k} \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)] + \sigma_{tr}(k, \omega) \frac{1}{k^2} [\mathbf{k} \times [\mathbf{k} \times \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)]] \end{aligned}$$

та у тензорному вигляді

$$(1.170) \quad \langle j_{\alpha}(\mathbf{k}, \omega) \rangle - i \frac{e^2 n}{k m c} B_{\alpha}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\beta=1}^3 \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) E_{\beta}(\mathbf{k}, \omega) ,$$

де

$$(1.171) \quad \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{k_{\alpha} k_{\beta}}{k^2} \sigma_l(k, \omega) + \left( \delta_{\alpha\beta} - \frac{k_{\alpha} k_{\beta}}{k^2} \right) \sigma_{tr}(k, \omega)$$

або

$$(1.172) \quad \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) = \delta_{\alpha\beta} \sigma_{tr}(k, \omega) + \frac{k_{\alpha} k_{\beta}}{k^2} [\sigma_l(k, \omega) - \sigma_{tr}(k, \omega)]$$

- компоненти тензора електропровідності. З наведеного зображення очевидна наступна симетрія тензора електропровідності

$$(1.173) \quad \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) = \sigma_{\alpha\beta}(-\mathbf{k}, \omega) .$$

При множенні останнього виразу для компонент тензора електропровідності на довільну декартову компоненту електричного поля перший доданок дає внесок у густину електричного струму, паралельний, а другий доданок - перпендикулярний хвильовому вектору. Закон Ома, записаний у векторному вигляді, матиме вигляд

$$(1.174) \quad \langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega) \rangle = \sigma_{tr}(k, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) +$$

$$+ \frac{\mathbf{k}}{k^2} [\sigma_l(k, \omega) - \sigma_{tr}(k, \omega)] [\mathbf{kE}(\mathbf{k}, \omega)] .$$

Для електричних полів, перпендикулярних або паралельних хвильовому вектору, відповідна густина електричного струму визначає або поперечну, або поздовжню компоненти тензора електропровідності. Дійсно, нехай електричне поле має лише поздовжню складову  $\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{E}_l(\mathbf{k}, \omega)$ ,

тоді

$$\mathbf{k}[\mathbf{kE}(\mathbf{k}, \omega)] = k^2 \mathbf{E}_l(\mathbf{k}, \omega) \text{ і}$$

$$(1.175) \quad \langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega) \rangle = \sigma_l(k, \omega) \mathbf{E}_l(\mathbf{k}, \omega) .$$

Якщо ж електричне поле має лише поперечну складову  $\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{E}_{tr}(\mathbf{k}, \omega)$ , то

$$[\mathbf{kE}(\mathbf{k}, \omega)] = [\mathbf{kE}_{tr}(\mathbf{k}, \omega)] = 0$$

і

$$(1.176) \quad \langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega) \rangle = \sigma_{tr}(k, \omega) \mathbf{E}_{tr}(\mathbf{k}, \omega) .$$

Аналогічну структуру в електромагнітному полі матиме довільний тензор. Для тензора електропровідності

$$(1.177) \quad \sigma_l(k, \omega) = i \frac{\omega}{k^2} \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega}$$

- поздовжня його частина,

$$(1.178) \quad \sigma_{tr}(k, \omega) = i \frac{e^2 n}{3\omega m} +$$

$$+ i \frac{1}{3\omega} \left\langle \left\langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, t), \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} + i \frac{\omega}{3k^2} \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega}$$

- поперечна частина. Останні дві формули можуть служити основою для знаходження компонент тензора електропровідності системи в електромагнітному полі довільної частоти і просторової неоднорідності. З них можна отримати і більш прості наближені формули, вірні лише у границі малих частот і хвильових векторів. Дійсно, можна показати, що якщо частота прямує до нуля, то  $\sigma_l(k, 0) = 0$ . Тепер статичне електричне поле може існувати незалежно від магнітного поля, і достатньо шукати відгук системи лише на електричне поле. Можна показати, що у цьому разі останній результат співпадає з аналогічним результатом, знайденим нами

раніше як відгук системи лише на електричне поле. Для відмінних від нуля, але малих значень частоти, поздовжня частина тензора електропровідності буде малою у порівнянні з поперечною складовою і прийнятне таке наближення

$$(1.179) \quad \langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega) \rangle = \sigma_{tr}(k, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) - \frac{\mathbf{k}}{k^2} \sigma_{tr}(k, \omega) [\mathbf{kE}(\mathbf{k}, \omega)] ,$$

де

$$(1.180) \quad \sigma_{tr}(k, \omega) = i \frac{e^2 n}{3\omega m} + i \frac{1}{3\omega} \langle \langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, t), \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t') \rangle \rangle_{\omega} .$$

Взявши дійсну частину від обох частин останньої рівності, отримаємо такий важливий з практичної точки зору результат

$$(1.181) \quad \text{Re} \sigma_{tr}(k, \omega) = -\frac{1}{3\omega} \text{Im} \langle \langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, t), \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t') \rangle \rangle_{\omega} .$$

Якщо хвильовий вектор прямує до нуля, то виділений напрямок зникає, і для однорідної та ізотропної системи тензор електропровідності стає діагональним. При цьому всі його діагональні компоненти співпадають і дорівнюють знайденій нами поперечній складовій тензора електропровідності. Для малих значень хвильового вектора таку рівність можна розглядати як наближену

$$(1.182) \quad \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) = \delta_{\alpha\beta} \sigma_{tr}(k, \omega) .$$

Між напруженістю електричного поля у середовищі й електричною індукцією зовнішнього поля та між магнітною індукцією поля у середовищі й напруженістю зовнішнього магнітного поля існує такий зв'язок:

$$(1.183) \quad \mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) + 4\pi \mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) ,$$

$$(1.184) \quad \mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{H}(\mathbf{k}, \omega) + 4\pi \mathbf{M}(\mathbf{k}, \omega) .$$

У свою чергу, вектор електричної поляризації середовища так пов'язаний з індукованим зарядом

$$\langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle - en = -\text{div} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) ,$$

або, після виконання перетворення Фур'є,

$$\langle \rho(\mathbf{k}, \omega) \rangle - en \delta(\mathbf{k}) \delta(\omega) = -i\mathbf{kP}(\mathbf{k}, \omega) .$$

Існує також такий зв'язок й між поперечною складовою струму і індукованим магнітним моментом системи

$$\left[ \langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \rangle - i \frac{e^2 n}{kmc} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) \right]_{\text{tr}} = \text{rot} \mathbf{M}(\mathbf{r}, t) ,$$

або, після виконання перетворення Фур'є,

$$\left[ \langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega) \rangle - i \frac{e^2 n}{kmc} \mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega) \right]_{\text{tr}} = i [\mathbf{k} \times \mathbf{M}(\mathbf{k}, \omega)].$$

Використавши зв'язок між вектором поляризації й напруженістю та індукцією електричного поля, останню формулу можна переписати ще й так

$$\langle \rho(\mathbf{k}, \omega) \rangle - en \delta(\mathbf{k}) \delta(\omega) = i \frac{\mathbf{k}}{4\pi} [\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) - \mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega)],$$

$$\left[ \langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega) \rangle - i \frac{e^2 n}{kmc} \mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega) \right]_{\text{tr}} = i \frac{c}{4\pi} [\mathbf{k} \times (\mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega) - \mathbf{H}(\mathbf{k}, \omega))].$$

Тепер можна встановити зв'язок між напруженістю електричного поля та його індукцією, а саме

$$\frac{1}{k^2} \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} i k \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = i \frac{\mathbf{k}}{4\pi} [\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) - \mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega)],$$

або

$$(1.185) \quad \varepsilon_l(k, \omega) \mathbf{k} \mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{k} \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega),$$

де введене таке позначення

$$(1.186) \quad \varepsilon_l(k, \omega) = 1 - \frac{4\pi}{k^2} \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega}.$$

З передостаннього співвідношення видно, що індуктованими зарядами екранується лише поздовжня частина зовнішнього поля. У разі скалярного потенціалу електричного поля його екранує саме поздовжня діелектрична проникність. Очевидно, що між поздовжньою частиною тензора електропровідності та поздовжньою діелектричною проникністю середовища існує таке співвідношення

$$(1.187) \quad \boxed{\sigma_l(k, \omega) = i \frac{\omega}{4\pi} [1 - \varepsilon_l(k, \omega)]},$$

та обернене до нього

$$(1.188) \quad \varepsilon_l(k, \omega) = 1 + i \frac{4\pi}{\omega} \sigma_l(k, \omega).$$

Ще раз нагадаємо, що вище поздовжня діелектрична проникність виражена через функцію відгуку на внутрішнє поле. Наведений зв'язок має універсальний характер і не залежить від того, для якого поля знайдені функції відгуку в цих формулах. Єдина вимога полягає в тому, щоб вони

розраховувалися або як відгуки на зовнішнє поле, або як відгуки на внутрішнє поле.

Цю саму діелектричну проникність можна виразити і через функцію відгуку на зовнішнє поле. Для цього від потенціалів зовнішнього поля перейдемо до індукції електричного поля і напруженості магнітного поля за формулами:

$$(1.189) \quad \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = -\text{grad } \varphi(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t},$$

$$(1.190) \quad \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \text{rot } \mathbf{A}(\mathbf{r}, t).$$

Тоді лінійний відгук густини індукованого заряду на зовнішнє поле буде таким

$$\begin{aligned} \langle \rho(\mathbf{k}, \omega) \rangle - en \delta(\mathbf{k}) \delta(\omega) = \\ = i \frac{1}{k^2} \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \mathbf{k} \mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega). \end{aligned}$$

Тепер зв'язок між поздовжньою діелектричною проникністю і відповідною функцією відгуку буде дещо іншим

$$(1.191) \quad \boxed{\frac{1}{\varepsilon_l(k, \omega)} = 1 + \frac{4\pi}{k^2} \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega}}.$$

Аналогічним чином можна встановити зв'язок і між напруженістю магнітного поля та його індукцією. За означенням поперечної магнітної проникності однорідної та ізотропної системи праву частину виразу для поперечної складової індукованого струму можна записати у вигляді

$$i \frac{c}{4\pi} [\mathbf{k} \times (\mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega) - \mathbf{H}(\mathbf{k}, \omega))] = i \frac{c}{4\pi} [1 - \mu_{tr}^{-1}(k, \omega)] [\mathbf{k} \times \mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega)].$$

Тут у правій частині рівності ми просто ввели нове позначення. Оскільки поперечна складова індукованого струму визначається так

$$\begin{aligned} \left[ \langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, \omega) \rangle - i \frac{e^2 n}{k m c} \mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega) \right]_{\text{tr}} = i \frac{1}{3 c k^2} * \\ * \left[ \left\langle \left\langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, t), \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} + \frac{e^2 n}{m} + \frac{\omega^2}{k^2} \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right] [\mathbf{k} \times \mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega)], \end{aligned}$$

то прирівнюючи праві частини відповідних виразів, ми можемо отримати такий вираз для введеної нами функції



$$(1.192) \quad \mu_{tr}^{-1}(k, \omega) = 1 + \frac{4\pi}{3c^2 k^2} * \left[ \langle\langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, t), \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t') \rangle\rangle_{\omega} + \frac{e^2 n}{m} + \frac{\omega^2}{k^2} \langle\langle \rho(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \rangle\rangle_{\omega} \right].$$

Введена нами функція є нічим іншим, як поперечною магнітною проникністю однорідного та ізотропного середовища. Очевидно, що між поперечною складовою тензора електропровідності й поперечною складовою магнітної проникності існує такий зв'язок

$$(1.193) \quad \sigma_{tr}(k, \omega) = \frac{c^2 k^2}{4\pi i \omega} \left[ 1 - \mu_{tr}^{-1}(k, \omega) \right]$$

або

$$(1.194) \quad \mu_{tr}^{-1}(k, \omega) = 1 - i \frac{4\pi \omega}{c^2 k^2} \sigma_{tr}(k, \omega).$$

У цих формулах йдеться знову ж про функції відгуку на внутрішнє поле, але зв'язок між поперечною магнітною проникністю середовища і поперечним коефіцієнтом електропровідності є універсальним. Якщо розглянути відгук на зовнішнє поле для електричного струму, то поперечна складова струму матиме вигляд

$$\frac{i}{3ck^2} \left[ \langle\langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, t), \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t') \rangle\rangle_{\omega} + \frac{e^2 n}{m} + \frac{\omega^2}{k^2} \langle\langle \rho(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \rangle\rangle_{\omega} \right] * [\mathbf{k} \times \mathbf{H}(\mathbf{k}, \omega)].$$

З іншого боку, цей самий струм можна визначити через індукований магнітний момент системи

$$i \frac{c}{4\pi} [\mathbf{k} \times (\mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega) - \mathbf{H}(\mathbf{k}, \omega))] = i \frac{c}{4\pi} [\mu_{tr}(k, \omega) - 1] [\mathbf{k} \times \mathbf{H}(\mathbf{k}, \omega)].$$

Прирівнюючи обидва вирази, отримаємо вираз для поперечної магнітної проникності системи через відгук системи вже на зовнішнє поле

$$(1.195) \quad \mu_{tr}(k, \omega) = 1 + \frac{4\pi}{3c^2 k^2} * \left[ \langle\langle \mathbf{j}(\mathbf{k}, t), \mathbf{j}(-\mathbf{k}, t') \rangle\rangle_{\omega} + \frac{e^2 n}{m} + \frac{\omega^2}{k^2} \langle\langle \rho(\mathbf{k}, t), \rho(-\mathbf{k}, t') \rangle\rangle_{\omega} \right].$$

Аналогічним чином можуть бути отримані й відповідні вирази для магнітної та діелектричної проникностей системи.

### 1.10. Співвідношення Кельвіна - Онзагера

Суть співвідношень Кельвіна - Онзагера у тому, що матриця кінетичних коефіцієнтів, які характеризують різні процеси переносу в системі, є симетричною

$$(1.196) \quad \boxed{L_{ij} = L_{ji}}.$$

Ця властивість симетрії є наслідком відповідних властивостей функцій Гріна, що визначають кінетичні коефіцієнти. У даному параграфі ми розглянемо термодинамічний варіант доведення. Він особливо важливий тим, що визначає ті об'єкти, які ми маємо право називати кінетичними коефіцієнтами.

Теорему Онзагера можна сформулювати наступним чином: нехай у системі існують узагальнені потоки  $\mathbf{I}_1, \mathbf{I}_2, \dots, \mathbf{I}_n$ , що виникають під дією узагальнених сил  $\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_n$ . Якщо узагальнені сили достатньо малі, а для металів це переважно і спостерігається, то між ними і узагальненими потоками існують наступні лінійні співвідношення

$$(1.197) \quad \mathbf{I}_i(t) = \sum_{j=1}^n L_{ij}(t) \mathbf{X}_j(t)$$

Для простоти ми розглядаємо однорідні та ізотропні системи, для яких узагальнені сили і потоки співпадають за напрямками. Для коефіцієнтів цих співвідношень і мають місце співвідношення Кельвіна - Онзагера.

Означення узагальнених сил і потоків не є довільним. Вони визначаються так, щоб сума їх добутків становила похідну ентропії системи за часом

$$(1.198) \quad \frac{dS(t)}{dt} = \sum_{j=1}^n \mathbf{I}_j(t) \mathbf{X}_j(t)$$

Проілюструємо використання співвідношень Кельвіна - Онзагера у досить простому випадку двох узагальнених сил, зумовлених зовнішнім електричним полем і градієнтом температури, і двох узагальнених потоків: електричного струму і потоку тепла. Фактично узагальнені потоки, що вимірюються експериментально як електричний струм та потік тепла, мають чітку фізичну і математичну природу і розглядаються як дані. Узагальнені сили ж мають вибиратись так, щоб виконувалось попереднє співвідношення.

Якщо на систему діє лише зовнішнє електричне поле, а температурні неоднорідності відсутні, то при протіканні електричного струму ентропія провідника збільшується зі швидкістю (джоулеве тепло, що виділяється у провіднику за одиницю часу, поділене на абсолютну температуру)

$$(1.199) \quad \frac{dS(t)}{dt} = \frac{\mathbf{I}_Q(t)\mathbf{E}(t)}{T} = \mathbf{I}_1(t)\mathbf{X}_1(t) ,$$

або

$$(1.200) \quad T \frac{dS(t)}{dt} = \mathbf{I}_Q(t)\mathbf{E}(t) .$$

Тут і надалі у цьому параграфі вважатимемо абсолютну температуру функцією координат, але не часу. Це дасть можливість нам розглянути систему у квазірівноважному стаціонарному стані, тобто коли кожна її точка має свою температуру, але температурна нерівномірність невелика. Будемо вважати цю рівність вірною і для операторів, тобто, якщо у правій частині рівності знаходиться оператор електричного струму, то у лівій він визначає оператор швидкості зростання ентропії у тому разі, коли воно зумовлене саме протіканням у системі електричного струму. Таким чином, перша узагальнена сила визначається так

$$(1.201) \quad \boxed{\mathbf{X}_1(t) = \frac{\mathbf{E}(t)}{T}} .$$

Нехай тепер у системі існує температурна неоднорідність, створена контактом з зовнішнім середовищем, а зовнішнє електричне поле відсутнє. Збільшення ентропії системи тепер буде обумовлене потоком ентропії від зовнішнього середовища. Цей потік визначається так (потік тепла, поділений на абсолютну температуру)

$$\mathbf{I}_S(t) = \frac{\mathbf{I}_T(t)}{T} .$$

Збільшення ентропії системи за одиницю часу буде визначатись дивергенцією цього потоку. Отже,

$$\frac{dS(t)}{dt} = \nabla \frac{\mathbf{I}_T(t)}{T} .$$

Для сталого потоку тепла, а експеримент звичайно проводиться саме так,

$$(1.202) \quad \frac{dS(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{I}_T(t)}{T^2} \nabla T = \mathbf{I}_2(t)\mathbf{X}_2(t)$$

або

$$(1.203) \quad T \frac{dS(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{I}_T(t)}{T} \nabla T .$$

Будемо вважати цю рівність вірною і для операторів. Тобто, якщо у правій частині рівності знаходиться оператор потоку тепла, то у лівій він визначає оператор швидкості зростання ентропії, зумовлене саме протіканням у системі потоку тепла. Отже, друга узагальнена сила визначається так

$$(1.204) \quad \boxed{\mathbf{X}_2(t) = -\frac{\nabla T}{T^2}} .$$

При одночасній дії електричного поля і градієнту температури співвідношення між узагальненими потоками і силами матимуть вигляд:

$$(1.205) \quad \mathbf{I}_1(t) = L_{11}(t)\mathbf{X}_1(t) + L_{12}(t)\mathbf{X}_2(t) ,$$

$$(1.206) \quad \mathbf{I}_2(t) = L_{21}(t)\mathbf{X}_1(t) + L_{22}(t)\mathbf{X}_2(t) .$$

З'ясуємо, який вигляд мають аналогічні співвідношення у рамках теорії лінійної реакції Кубо. Якщо на систему діє лише зовнішнє однорідне електричне поле, то співвідношення між напруженістю електричного поля і електричним струмом, як було показано вище, має вигляд

$$(1.207) \quad \mathbf{I}_Q(t) = L_Q(t)\mathbf{E}(t) ,$$

де відповідний кінетичний коефіцієнт має, наприклад, такий вигляд

$$\boxed{L_Q = -\frac{\hbar}{3Vk_B T} \text{Im} \left\langle \left\langle \mathbf{I}_Q(t) \mathbf{I}_Q(t') \right\rangle \right\rangle_{0+i\delta}} .$$

Формулу лінійного відгуку на термічне збурення легко зрозуміти за аналогією з лінійним відгуком на механічне збурення. Якщо у разі механічного збурення системи, тобто такого збурення, що може бути подане відповідним доданком у гамільтоніані системи, цей гамільтоніан збурення подати через оператор ентропії

$$(1.208) \quad H_t(t) = \exp(\delta t) \mathbf{P}_Q(t) \mathbf{E}(t) = T \exp(\delta t) S(t) ,$$

то у разі, якщо  $\mathbf{P}_Q(t)$  - оператор дипольного моменту електронів

$$\frac{d}{dt} \mathbf{P}_Q(t) = \mathbf{I}_Q(t) ,$$

ми отримаємо попередній результат. Врахуємо при цьому, що інтегрування частинами ми від оператора дипольного моменту перейшли до оператора електричного струму і, відповідно, від оператора ентропії до похідної оператора ентропії за часом. У разі термічного збурення, коли

$$(1.209) \quad H_t(t) = T \exp(\delta t) S(t) = -\exp(\delta t) \mathbf{P}_T(t) \frac{\nabla T}{T} ,$$

де  $\mathbf{P}_T(t)$  - чисто формальний оператор, явний вигляд якого невідомий і який за аналогією з оператором дипольного моменту можна назвати оператором теплової енергії електронів провідності. Фізичний сенс має лише похідна цього оператора

$$\frac{d}{dt}\mathbf{P}_T(t) = \mathbf{I}_T(t),$$

ми отримаємо вираз для лінійної реакції системи на термічне збурення

$$(1.210) \quad \mathbf{I}_T(t) = -L_T(t) \frac{\nabla T}{T},$$

де відповідний кінетичний коефіцієнт має, наприклад, такий вигляд

$$(1.211) \quad L_T = - \frac{\hbar}{3Vk_B T} \text{Im} \left\langle \left\langle \mathbf{I}_T(t) \mathbf{I}_T(t') \right\rangle \right\rangle_{0+i\delta}.$$

Тут ми також одноразовим інтегруванням частинами отримали можливість визначати цей кінетичний коефіцієнт лише через оператор потоку тепла. Останній результат строго обґрунтований Д.М.Зубаревим за допомогою розвинутого ним методу нерівноважного статистичного оператора [22].

У разі, коли на систему одночасно діє зовнішнє електричне поле і градієнт температур, лінійні співвідношення між зовнішніми силами і потоками матимуть вигляд:

$$(1.212) \quad \mathbf{I}_Q(t) = L_Q(t) \mathbf{E}(t) - L_{QT}(t) \frac{\nabla T}{T},$$

$$(1.213) \quad \mathbf{I}_T(t) = L_{TQ}(t) \mathbf{E}(t) - L_T(t) \frac{\nabla T}{T},$$

де, у повній аналогії з попереднім,

$$(1.214) \quad L_{QT} = - \frac{\hbar}{3Vk_B T} \text{Im} \left\langle \left\langle \mathbf{I}_Q(t) \mathbf{I}_T(t') \right\rangle \right\rangle_{0+i\delta},$$

$$(1.215) \quad L_{TQ} = - \frac{\hbar}{3Vk_B T} \text{Im} \left\langle \left\langle \mathbf{I}_T(t) \mathbf{I}_Q(t') \right\rangle \right\rangle_{0+i\delta}.$$

Ці співвідношення можна записати й у вигляді співвідношень між узагальненими силами і потоками, оскільки саме у цьому разі виконуються співвідношення Кельвіна - Онзагера для кінетичних коефіцієнтів:

$$(1.216) \quad \mathbf{I}_Q(t) = L_Q(t) T \mathbf{X}_1(t) + L_{QT}(t) T \mathbf{X}_2(t),$$

$$(1.217) \quad \mathbf{I}_T(t) = L_{TQ}(t) T \mathbf{X}_1(t) + L_T(t) T \mathbf{X}_2(t),$$

Очевидно, що

$$L_{11} = TL_Q \cdot \quad L_{22} = TL_T \cdot \quad L_{12} = TL_{TQ} \cdot \quad L_{21} = TL_{QT} \cdot$$

Тут, відповідно до співвідношень Кельвіна - Онзагера, існує наступна симетрія кінетичних коефіцієнтів

$$L_{12} = L_{21} \cdot \\ L_{QT} = L_{TQ} \cdot$$

Останні співвідношення є також безпосереднім наслідком властивостей симетрії загаяних і передуючих функцій Гріна, що визначають кінетичні коефіцієнти. Надалі ми повернемося до співвідношень Кельвіна - Онзагера у найбільш загальному вигляді.

### 1.11. Макроскопічні кінетичні коефіцієнти

Якщо зовнішні сили, що викликають процеси переносу в системі, є досить малими, співвідношення між цими силами і відповідними потоками будуть лінійними. Теорія лінійної реакції Кубо дозволяє записати наступні лінійні співвідношення між електричним током, потоком тепла і електричним полем й градієнтом температури:

$$(1.218) \quad \mathbf{I}_Q = L_Q \mathbf{E} - L_{QT} \frac{\nabla T}{T} \cdot,$$

$$(1.219) \quad \mathbf{I}_T = L_{TQ} \mathbf{E} - L_T \frac{\nabla T}{T} \cdot,$$

де  $\mathbf{I}_Q$ ,  $\mathbf{I}_T$  - оператори потоку електричного заряду і тепла.

Практично введені нами кінетичні коефіцієнти вимірювати, як правило, не зручно.

**Вимірювання електропровідності.** Легко реалізується ситуація, коли градієнт температури відсутній, тобто зразок підтримується за сталої температури, і вимірюється лише електричний струм. Тоді, відповідно до експериментального закону Ома,

$$(1.220) \quad \mathbf{I}_Q = \sigma \mathbf{E}$$

( $\sigma$  - коефіцієнт електропровідності). Відповідно до теорії лінійної реакції Кубо той самий закон Ома має вигляд

$$(1.221) \quad \mathbf{I}_Q = L_Q \mathbf{E} \cdot$$

Наведемо також друге співвідношення, хоча у зазначеному експерименті потік тепла не вимірюється

$$\mathbf{I}_T = L_{TQ} \mathbf{E} .$$

Порівнюючи два вирази для закону Ома, отримаємо

$$(1.222) \quad \sigma = L_Q .$$

Це - єдиний кінетичний коефіцієнт теорії лінійної реакції Кубо, який зручно безпосередньо знаходити експериментально. Як видно з останнього наведеного варіанта формул теорії лінійної реакції Кубо, наявність у системі електричного поля викликає не тільки появу електричного струму, але і потоку тепла. При цьому є очевидним існування безпосередньої залежності між електричним струмом і потоком тепла у цьому разі. Ця залежність має назву ефекту Пельтье і розглядатиметься нижче.

**Вимірювання теплопровідності.** Нехай тепер відсутній електричний струм, але існує градієнт тепла. Будемо вимірювати потік тепла, що виникає у системі. Експериментальна ситуація описується законом Фур'є

$$(1.223) \quad \mathbf{I}_T = -\kappa \nabla T$$

( $\kappa$  - коефіцієнт теплопровідності). Співвідношення теорія лінійної реакції Кубо у такій ситуації мають вигляд:

$$0 = L_Q \mathbf{E} - L_{QT} \frac{\nabla T}{T} ,$$

$$\mathbf{I}_T = L_{TQ} \mathbf{E} - L_T \frac{\nabla T}{T} .$$

Останні два співвідношення можна записати так

$$(1.224) \quad \mathbf{E} = \frac{L_{QT}}{L_Q T} \nabla T ,$$

$$(1.225) \quad \mathbf{I}_T = -\frac{1}{T} \left[ L_T - \frac{L_{QT} L_{TQ}}{L_Q} \right] \nabla T .$$

Порівнюючи останнє співвідношення із законом Фур'є, отримаємо такий вираз для коефіцієнта теплопровідності через кінетичні коефіцієнти

$$(1.226) \quad \kappa = \frac{1}{T} \left[ L_T - \frac{L_{QT} L_{TQ}}{L_Q} \right] .$$

Насправді й тут, у всякому разі для металів, ситуація не така вже і драматична, оскільки другий доданок у правій частині має порядок величини  $(k_B T / E_F)^2$ . Тому з великою точністю

$$(1.227) \quad \kappa = L_T / T .$$

**Вимірювання термо-електрорушійної сили (ефект Зеебека).** За наявності градієнта тепла і відсутності електричного струму ми можемо вимірювати не потік тепла, а електричне поле, що виникає разом з потоком тепла. Відповідний експериментальний лінійний закон має вигляд

$$(1.228) \quad \mathbf{E} = Q \nabla T$$

( $Q$  - коефіцієнт термо-е.р.с.). Формули теорії лінійної реакції Кубо, що описують цю ситуацію, такі:

$$0 = L_Q \mathbf{E} - L_{QT} \frac{\nabla T}{T} ,$$

$$\mathbf{I}_T = L_{TQ} \mathbf{E} - L_T \frac{\nabla T}{T} .$$

Нам потрібне лише перше співвідношення, яке можна записати у вигляді

$$\mathbf{E} = \frac{L_{QT}}{L_Q T} \nabla T .$$

Порівнюючи його з експериментальним законом, отримаємо

$$(1.229) \quad Q = \frac{L_{QT}}{L_Q T} .$$

**Коефіцієнт Пельтьє.** Експериментальне співвідношення між електричним струмом і потоком тепла, має вигляд

$$(1.230) \quad \mathbf{I}_T = \Pi \mathbf{I}_Q$$

( $\Pi$  - коефіцієнт Пельтьє). Експеримент полягає у пропущенні через провідник електричного струму і вимірюванні відповідного потоку тепла. Формули теорії лінійної реакції Кубо мають при цьому вигляд:

$$(1.231) \quad \mathbf{I}_Q = L_Q \mathbf{E} ,$$

$$(1.232) \quad \mathbf{I}_T = L_{TQ} \mathbf{E} .$$

Виключаючи з них електричне поле, що у даному разі виникає внаслідок пропускання електричного струму, отримаємо

$$(1.233) \quad \mathbf{I}_T = \frac{L_{TQ}}{L_Q} \mathbf{I}_Q .$$

Порівнюючи останнє теоретичне співвідношення з експериментальним законом, отримуємо такий результат для коефіцієнта Пельтьє

$$(1.234) \quad \Pi = \frac{L_{TQ}}{L_Q} .$$

Очевидно, що між коефіцієнтами Пельтьє і Зеебека існує такий зв'язок



$$Q = \frac{\Pi}{T}.$$

Цей самий результат впливає і зі співвідношень Кельвіна-Онзагера.

Отже, ми навели чотири поширені експериментальні ситуації для вимірювання кінетичних коефіцієнтів у металах. Останні два експерименти: ефект Зеебека і ефект Пельтьє - вимірюють фактично одну і ту саму величину, оскільки, відповідно до теорії взаємності Онзагера, перехресні кінетичні коефіцієнти безпосередньо пов'язані між собою.

Отримані результати можуть бути поширені на змінне у часі електричне поле та неоднорідні й неізотропні системи.

## Глава 2

### Квантовомеханічні функції Гріна

Теорія лінійної реакції Кубо виражає кінетичні коефіцієнти через квантовомеханічні функції Гріна. Ці функції можуть бути двох типів: причинні та загаяні або споріднені з ними передуючі функції Гріна. Таким чином, знаходження кінетичних коефіцієнтів - це знаходження відповідних функцій Гріна. Симетрія кінетичних коефіцієнтів - це симетрія функцій Гріна. Властивості кінетичних коефіцієнтів - це властивості функцій Гріна. У зв'язку з цим розглянемо деякі властивості квантовомеханічних функцій Гріна.

#### 2.1. Спектральні функції

Розглянемо таку кореляційну функцію  $\langle A_1(t_1) \dots A_N(t_N) \rangle$ , складену з довільних операторів. Для операторів, що явно не залежать від часу, використане представлення Гайзенберга

$$(2.1) \quad A_k(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} H t\right) A_k(0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right),$$

де  $H$  – гамільтоніан системи, кутові дужки позначають усереднення за канонічним ансамблем Гібса за допомогою статистичного оператора, матричні елементи якого мають вигляд

$$(2.2) \quad \rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = Q^{-1}(T, V, N)^*$$

$$* \sum_n \exp(-\beta \varepsilon_n) \Psi_n^* (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi_n (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N),$$

де  $\Psi_n (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ ,  $\varepsilon_n$  - власні функції і власні значення оператора Гамільтона системи,  $Q(T, V, N)$  - статистична сума,  $\beta = 1/k_B T$ ,  $T$  - температура системи,  $V, N$  - її об'єм та кількість частинок. З урахуванням останнього виразу кореляційні функції можна подати таким чином

$$\begin{aligned} \langle A_1(t_1) \dots A_N(t_N) \rangle &= Q^{-1}(T, V, N) * \\ &* \sum_{n_1, \dots, n_N} \exp(-\beta \varepsilon_{n_1}) A_1(n_1, n_2) \dots A_N(n_N, n_1) * \\ &* \exp \left[ \frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{n_1} - \varepsilon_{n_2}) t_1 \right] \dots \exp \left[ \frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{n_N} - \varepsilon_{n_1}) t_N \right], \end{aligned}$$

де матричні елементи операторів визначаються так

$$\begin{aligned} A_k(n_{k-1}, n_k) &= \int \dots \int \Psi_{n_{k-1}}^* (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) * \\ &* A_k \Psi_{n_k} (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N. \end{aligned}$$

Кореляційні функції можуть бути як дійсними, так і комплексними. Якщо вони складені з ермітових операторів, для яких

$$A_k = A_k^+,$$

або

$$A_k(n_{k-1}, n_k) = A_k^*(n_k, n_{k-1}),$$

то між кореляційною функцією та комплексно спряженою до неї існує досить просте співвідношення. Для його отримання розглянемо

$$\begin{aligned} \langle A_1(t_1) \dots A_N(t_N) \rangle^* &= Q^{-1}(T, V, N) * \\ &* \sum_{n_1, \dots, n_N} \exp(-\beta \varepsilon_{n_1}) A_1^*(n_1, n_2) \dots A_N^*(n_N, n_1) * \\ &* \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{n_1} - \varepsilon_{n_2}) t_1 \right] \dots \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{n_N} - \varepsilon_{n_1}) t_N \right]. \end{aligned}$$

Останній вираз можна записати й інакше, використовуючи ермітовість операторів

$$\begin{aligned} & \langle A_1(t_1) \cdots A_N(t_N) \rangle^* = Q^{-1}(T, V, N)^* \\ & * \sum_{n_1, \dots, n_N} \exp(-\beta \varepsilon_{n_1}) A_N(n_1, n_N) \cdots A_1(n_2, n_1)^* \\ & * \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{n_1} - \varepsilon_{n_N}) t_N \right] \cdots \exp \left[ \frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{n_2} - \varepsilon_{n_1}) t_1 \right] \end{aligned}$$

або

$$(2.3) \quad \boxed{\langle A_1(t_1) \cdots A_N(t_N) \rangle^* = \langle A_N(t_N) \cdots A_1(t_1) \rangle}.$$

Отже, у загальному випадку навіть для ермітових операторів, що не комутують, кореляційна функція є комплексною.

У разі двооператорних кореляційних функцій, що відповідають ермітовим операторам, кореляційні функції, складені з антикомутаторів цих операторів, будуть дійсними

$$\langle [A_1(t_1), A_2(t_2)]_+ \rangle^* = \langle [A_1(t_1), A_2(t_2)]_+ \rangle.$$

Аналогічним чином легко переконатись, що двооператорні кореляційні функції, складені з комутаторів цих операторів, будуть уявними

$$\langle [A_1(t_1), A_2(t_2)]_- \rangle^* = -\langle [A_1(t_1), A_2(t_2)]_- \rangle.$$

Щодо відповідних функцій Гріна, то дійсною буде комутаторна функція

$$(2.4) \quad \langle \langle A_1(t_1), A_2(t_2) \rangle_- \rangle^* = \langle \langle A_2(t_2), A_1(t_1) \rangle_- \rangle,$$

а уявною антикомутативна

$$(2.5) \quad \langle \langle A_1(t_1), A_2(t_2) \rangle_+ \rangle^* = -\langle \langle A_2(t_2), A_1(t_1) \rangle_+ \rangle.$$

З виразу для довільної кореляційної функції видно, що остання інваріантна щодо зсуву всіх часових аргументів на одну й ту саму величину

$$(2.6) \quad \langle A_1(t_1) \cdots A_N(t_N) \rangle = \langle A_1(t_1 + \tau) \cdots A_N(t_N + \tau) \rangle,$$

оскільки

$$\begin{aligned} & \exp \left[ \frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{n_1} - \varepsilon_{n_2}) (t_1 + \tau) \right] \cdots \exp \left[ \frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{n_N} - \varepsilon_{n_1}) (t_N + \tau) \right] = \\ & = \exp \left[ \frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{n_1} - \varepsilon_{n_2}) t_1 \right] \cdots \exp \left[ \frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{n_N} - \varepsilon_{n_1}) t_N \right]. \end{aligned}$$

Це є проявом однорідності часу і, зокрема, означає, що



$$\begin{aligned}
& \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \exp[i(\omega_1 - \Omega_1)t_1] \dots * \\
& * \int_{-\infty}^{\infty} dt_k \exp[i(\omega_k + \Omega_1 + \dots + \Omega_{k-1} + \Omega_{k+1} + \Omega_n)t_k] \dots * \\
& * \int_{-\infty}^{\infty} dt_n \exp[i(\omega_n - \Omega_n)t_n] = (2\pi)^n * \\
& * \delta(\omega_1 - \Omega_1) \dots \delta(\omega_k - \Omega_1 - \dots - \Omega_{k-1} - \Omega_{k+1} - \Omega_n) \dots \delta(\omega_n - \Omega_n) .
\end{aligned}$$

Тепер у передостанньому виразі можна обчислити інтеграли за частотами, і остаточний результат буде таким

$$(2.7) \quad \boxed{\begin{aligned} & \langle A_1(\omega_1) \dots A_n(\omega_n) \rangle = \\ & = 2\pi \delta(\omega_1 + \dots + \omega_n) \langle A_1(\omega_1) \dots A_k \dots A_n(\omega_n) \rangle . \end{aligned}}$$

Розглядаючи інші спектральні функції, що відрізняються лише порядком операторів під знаком усереднення бачимо, що не всі вони є незалежними. Між деякими з них можна встановити досить прості співвідношення. Розглянемо це питання докладніше. За означенням усереднення

$$\begin{aligned}
& \langle A_1(\omega_1) \dots A_N(\omega_N) \rangle = (2\pi\hbar)^N Q^{-1}(T, V, N) * \\
& * \sum_{n_1, \dots, n_N} \exp(-\beta \varepsilon_{n_1}) A_1(n_1, n_2) \dots A_N(n_N, n_1) * \\
& * \delta(\varepsilon_{n_1} - \varepsilon_{n_2} + \hbar\omega_1) \dots \delta(\varepsilon_{n_N} - \varepsilon_{n_1} + \hbar\omega_N) .
\end{aligned}$$

Аналогічно маємо

$$\begin{aligned}
& \langle A_N(\omega_N) A_1(\omega_1) \dots A_{N-1}(\omega_{N-1}) \rangle = (2\pi\hbar)^N Q^{-1}(T, V, N) * \\
& * \sum_{n_1, \dots, n_N} \exp(-\beta \varepsilon_{n_N}) A_N(n_N, n_1) A_1(n_1, n_2) \dots A_{N-1}(n_{N-1}, n_N) * \\
& * \delta(\varepsilon_{n_N} - \varepsilon_{n_1} + \hbar\omega_N) \delta(\varepsilon_{n_1} - \varepsilon_{n_2} + \hbar\omega_1) \dots \delta(\varepsilon_{n_{N-1}} - \varepsilon_{n_N} + \hbar\omega_{N-1}) .
\end{aligned}$$

Враховуючи, що  $\varepsilon_{n_N} = \varepsilon_{n_1} - \hbar\omega_N$ , і порівнюючи останні два вирази, отримаємо

$$(2.8) \quad \boxed{\begin{aligned} & \langle A_N(\omega_N) A_1(\omega_1) \dots A_{N-1}(\omega_{N-1}) \rangle = \\ & = \exp(\beta\hbar\omega_N) \langle A(\omega_1) \dots A(\omega_N) \rangle . \end{aligned}}$$

Абсолютно аналогічно отримаємо і наступні  $N-2$  спектральні співвідношення

$$(2.9) \quad \langle A_{N-1}(\omega_{N-1})A_N(\omega_N)A_1(\omega_1)\cdots A_{N-2}(\omega_{N-2}) \rangle = \\ = \exp[\beta\hbar(\omega_N + \omega_{N-1})] \langle A_1(\omega_1)\cdots A_N(\omega_N) \rangle$$

тощо. Як бачимо, вся сукупність  $N$ -операторних структурних функцій може бути розбита на  $N-1$  класів, всередині кожного з яких структурні функції відрізняються лише циклічною перестановкою аргументів і, відповідно, можуть бути виражені одна через іншу за допомогою  $N-1$  спектрального співвідношення наведеного типу.

У разі трьохчасових структурних функцій таких класів два, і для кожного з них існують два незалежні спектральні співвідношення, а саме:

$$(2.10) \quad \langle A_3(\omega_3)A_1(\omega_1)A_2(\omega_2) \rangle = \\ = \exp(\beta\hbar\omega_3) \langle A_1(\omega_1)A_2(\omega_2)A_3(\omega_3) \rangle,$$

$$(2.11) \quad \langle A_2(\omega_2)A_3(\omega_3)A_1(\omega_1) \rangle = \\ = \exp[\beta\hbar(\omega_3 + \omega_2)] \langle A_1(\omega_1)A_2(\omega_2)A_3(\omega_3) \rangle,$$

і

$$(2.12) \quad \langle A_2(\omega_2)A_1(\omega_1)A_3(\omega_3) \rangle = \\ = \exp(\beta\hbar\omega_2) \langle A_1(\omega_1)A_3(\omega_3)A_2(\omega_2) \rangle,$$

$$(2.13) \quad \langle A_3(\omega_3)A_2(\omega_2)A_1(\omega_1) \rangle = \\ = \exp[\beta\hbar(\omega_2 + \omega_3)] \langle A_1(\omega_1)A_3(\omega_3)A_2(\omega_2) \rangle.$$

У менш симетричній формі такі спектральні співвідношення вперше були наведені в [20]. Для двооператорних структурних функцій існує лише одне спектральне співвідношення

$$(2.14) \quad \boxed{\langle A_2(\omega_2)A_1(\omega_1) \rangle = \exp(\beta\hbar\omega_2) \langle A_1(\omega_1)A_2(\omega_2) \rangle}.$$

Це спектральне співвідношення широко використовується і часто вживається у літературі (дивись, наприклад, [18] - [24], [41], [42]).

З'ясуємо тепер умови, за яких спектральні інтенсивності будуть дійсними величинами. При цьому зауважимо, що статистичний оператор інваріантний відносно одночасної заміни  $t \rightarrow -t$  і  $i \rightarrow -i$ . Ця його властивість у відсутності магнітного поля є наслідком інваріантності рівняння Шредінгера для замкненої системи відносно цієї заміни, так само як і хвильових функцій, що йому задовольняють і формують статистичний оператор. Якщо рівняння руху для операторів, добуток яких ми

усереднюємо, теж інваріантні відносно заміни  $t \rightarrow -t$  і  $i \rightarrow -i$ , то самі оператори можуть або залишатися незмінними, або змінювати знак, у залежності від їх парності чи непарності відносно заміни напрямку швидкості на протилежний. Тобто

$$A_k(\omega_k) = \varepsilon_k A_k(\omega_k),$$

де  $\varepsilon_k = 1$ , якщо оператор парний відносно такої заміни і  $\varepsilon_k = -1$ , якщо - непарний. Зауважимо, що оператор струму є непарним відносно цієї заміни, а оператор густини та оператор електричного дипольного моменту - парними. Дійсно, швидкість змінює знак при заміні  $t \rightarrow -t$ , а оператор струму лінійний за швидкістю. Оператори ж густини та дипольного моменту від швидкості не залежать. Залежність же операторів від часу у представленні Гайзенберга така, що при заміні  $t \rightarrow -t$  і  $i \rightarrow -i$  вони залишаються незмінними, якщо явно оператори від часу не залежать. Отже при зазначеній заміні

$$(2.15) \quad \langle A_1(-t_1) \cdots A_N(-t_N) \rangle^* = \varepsilon_1 \cdots \varepsilon_N \langle A_1(t_1) \cdots A_N(t_N) \rangle.$$

Якщо перейти до фур'є-образів, то заміна  $t \rightarrow -t$  і  $i \rightarrow -i$  залишить незмінним ядро інтегрального перетворення, а аргументи кореляційної функції змінять знаки, що при знаходженні фур'є-образів еквівалентне зміні знаків усіх частот

$$\langle A_1(-\omega_1) \cdots A_N(-\omega_N) \rangle = \varepsilon_1 \cdots \varepsilon_N \langle A_1(\omega_1) \cdots A_N(\omega_N) \rangle.$$

Останнє ж еквівалентне комплексному спряженню відповідної спектральної функції, тобто

$$\langle A_1(-\omega_1) \cdots A_N(-\omega_N) \rangle = \langle A_1(\omega_1) \cdots A_N(\omega_N) \rangle^*.$$

У результаті остаточно отримаємо

$$(2.16) \quad \boxed{\langle A_1(\omega_1) \cdots A_N(\omega_N) \rangle = \varepsilon_1 \cdots \varepsilon_N \langle A_1(\omega_1) \cdots A_N(\omega_N) \rangle^*}$$

або

$$\langle A_1(\omega_1) \cdots A_N(\omega_N) \rangle^* = \varepsilon_1 \cdots \varepsilon_N \langle A_1(\omega_1) \cdots A_N(\omega_N) \rangle.$$

Звідси можна дійти висновку, що спектральна інтенсивність завжди дійсна для парних операторів. Зокрема, спектральні інтенсивності для кореляційних функцій, складених з довільного числа операторів густини (структурні фактори), будуть дійсними. Спектральні інтенсивності для кореляційних функцій, складених з довільного числа операторів струму - непарних операторів, - будуть дійсними для добутку парного числа операторів. Спектральні інтенсивності для кореляційних функцій, складених з довільного числа різних за природою операторів, завжди будуть дійсними для добутку парного числа непарних операторів тощо. В іншому

разі спектральні функції будуть уявними. Зокрема буде уявною спектральна інтенсивність для кореляційної функції оператор струму - оператор електричного дипольного моменту. Буде уявною й сама кореляційна функція для часових аргументів, що збігаються. Саме ця обставина і використовувалася нами при реалізації методу асимптотичного розвинення. Якщо ж рівняння, яким задовольняють оператори, не інваріантні відносно заміни  $t \rightarrow -t$  і  $i \rightarrow -i$ , то спектральні функції будуть комплексними.

З останнього співвідношення можна отримати ще одну властивість симетрії. Як відомо, операція ермітового спряження щодо оператора заданого у матричному зображенні полягає у заміні місцями індексів матричних елементів і їх комплексному спряженні

$$T_{nm}^+ = T_{mn}^* .$$

Для діагональних елементів це є лише операція комплексного спряження

$$T_{nn}^+ = T_{nn}^* .$$

Кореляційна функція є, за означенням усереднення, сумою діагональних матричних елементів оператора. Отже, щодо кореляційної функції операція ермітового спряження еквівалентна комплексному спряженню, тобто

$$\begin{aligned} \langle A_1(\omega_1) \cdots A_N(\omega_N) \rangle^+ &= \\ &= \langle [A_1(\omega_1) \cdots A_N(\omega_N)]^+ \rangle = \langle A_1(\omega_1) \cdots A_N(\omega_N) \rangle . \end{aligned}$$

У свою чергу, ермітове спряження для добутку операторів означає таке

$$\langle [A_1(\omega_1) \cdots A_N(\omega_N)]^+ \rangle = \langle A_N^+(\omega_N) \cdots A_1^+(\omega_1) \rangle .$$

Таким чином,

$$(2.17) \quad \langle A_N^+(\omega_N) \cdots A_1^+(\omega_1) \rangle = \varepsilon_1 \cdots \varepsilon_N \langle A_1(\omega_1) \cdots A_N(\omega_N) \rangle .$$

Для ермітових операторів

$$(2.18) \quad \langle A_N(\omega_N) \cdots A_1(\omega_1) \rangle = \varepsilon_1 \cdots \varepsilon_N \langle A_1(\omega_1) \cdots A_N(\omega_N) \rangle .$$

Наявність магнітного поля приводить лише до того, що разом із попередніми змінами знаків необхідно змінити знак і вектора напруженості магнітного поля. Останні співвідношення тепер запишуться так:

$$(2.19) \quad \begin{aligned} \langle A_1(\omega_1) \cdots A_N(\omega_N) \rangle_{\mathbf{H}} &= \varepsilon_1 \cdots \varepsilon_N \langle A_1(\omega_1) \cdots A_N(\omega_N) \rangle_{-\mathbf{H}}^* , \\ \langle A_N^+(\omega_N) \cdots A_1^+(\omega_1) \rangle_{\mathbf{H}} &= \varepsilon_1 \cdots \varepsilon_N \langle A_1(\omega_1) \cdots A_N(\omega_N) \rangle_{-\mathbf{H}} . \end{aligned}$$



Наведені властивості симетрії кореляційних функцій є одночасно властивостями симетрії й відповідних функцій Гріна, а саме

$$(2.20) \quad \left\langle \left\langle A_N^+(\omega_N) \dots A_1^+(\omega_1) \right\rangle \right\rangle_{\mathbf{H}} = \varepsilon_1 \dots \varepsilon_N \left\langle \left\langle A_1(\omega_1) \dots A_N(\omega_N) \right\rangle \right\rangle_{-\mathbf{H}}.$$

З останнього співвідношення і випливають співвідношення взаємності Онзагера для кінетичних коефіцієнтів і сприйнятливостей довільної системи. Згодом ми розглянемо ці співвідношення більш детально.

## 2.2. Спектральні співвідношення для загаяних функцій Гріна

Фізичні величини, що становлять практичний інтерес, дуже часто визначаються через фур'є-образи кореляційних функцій. Ці кореляційні функції не зручно шукати безпосередньо. Звичайно знаходять функції Гріна, споріднені з кореляційними функціями. Оскільки між фур'є-образами знайдених функцій Гріна і фур'є-образами відповідних їм кореляційних функцій існують універсальні співвідношення, які називаються спектральними, то ми й отримаємо шукані кореляційні функції. У даному параграфі ми встановимо ці спектральні співвідношення для загаяних функцій Гріна з довільним числом аргументів. Розглянемо багаточасову загаяну функцію Гріна типу

$$(2.21) \quad \left\langle \left\langle A_1(t_1) \dots A_n(t_n) \right\rangle \right\rangle = \\ = \frac{1}{(i\hbar)^{n-1}} \Theta(t_1 - t_2) \dots \Theta(t_{n-1} - t_n) \left\langle A_1(t_1) \dots A_n(t_n) \right\rangle^* \\ * \exp[-\delta(t_1 - t_2)] \exp[-\delta(t_2 - t_3)] \dots \exp[-\delta(t_{n-1} - t_n)].$$

Добуток експонент звичайно може бути спрощеним. Тут

$$\Theta(t) = \begin{cases} 1, & t \geq 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases}$$

- функція Хевісайда, експоненційні множники забезпечує відсутність відгуку системи на зовнішнє збурення у далекому минулому. Сам же відгук з'являється нескінченно повільно (адіабатично). Математична роль цих множників полягає у забезпеченні існування перетворення Фур'є за часовими змінними. Надалі нам зручно буде позначати функцію Гріна і так

$$G(t_1, \dots, t_n) = \left\langle \left\langle A_1(t_1) \dots A_n(t_n) \right\rangle \right\rangle.$$

Фур'є-образ цієї функції Гріна має вигляд

$$G(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) = \frac{1}{(i\hbar)^{n-1}} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \exp[i(\omega_1 + i\delta)t_1] * \\ * \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \exp(i\omega_2 t_2) \dots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n \exp[i(\omega_n - i\delta)t_n] * \\ * \langle A_1(t_1) \dots A_n(t_n) \rangle .$$

Нескінченно мала уявна добавка до частоти присутня лише у першому та останньому інтегралах. При інтегруванні вона послідовно переходить у кожний наступний інтеграл, а у зовнішньому інтегралі компенсує вже там існуючу. Подамо кореляційну функцію під знаком інтеграла інтегралом Фур'є

$$\langle A_1(t_1) \dots A_n(t_n) \rangle = \frac{1}{(2\pi)^n} * \\ * \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \exp(-i\Omega_1 t_1) \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_n \exp(-i\Omega_n t_n) \langle A_1(t_1) \dots A_n(t_n) \rangle_{\Omega_1 \dots \Omega_n} .$$

Від фур'є-образу кореляційної функції зручно перейти до кореляційної функції фур'є-образів

$$\langle A_1(t_1) \dots A_n(t_n) \rangle_{\Omega_1 \dots \Omega_n} = \\ = \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \exp(i\Omega_1 t_1) \dots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n \exp(i\Omega_n t_n) \langle A_1(t_1) \dots A_n(t_n) \rangle = \\ = \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \exp(i\Omega_1 t_1) \dots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n \exp(i\Omega_n t_n) \frac{1}{(2\pi)^n} * \\ * \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \exp(-i\omega_1 t_1) \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_n \exp(-i\omega_n t_n) \langle A_1(\omega_1) \dots A_n(\omega_n) \rangle .$$

Використовуючи інтегральне зображення дельта-функції Дірака

$$\delta(\omega_n - \Omega_n) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt_n \exp[i(\Omega_n - \omega_n)t_n] ,$$

отримаємо

$$\langle A_1(t_1) \dots A_n(t_n) \rangle_{\Omega_1 \dots \Omega_n} = \langle A_1(\Omega_1) \dots A_n(\Omega_n) \rangle.$$

Отже,

$$\begin{aligned} G(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) &= \\ &= \frac{1}{(i\hbar)^{n-1}} \frac{1}{(2\pi)^n} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \exp[i(\omega_1 + i\delta)t_1]^* \\ & * \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \exp(i\omega_2 t_2) \dots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n \exp[i(\omega_n - i\delta)t_n]^* \\ & * \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \exp(-i\Omega_1 t_1) \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_n \exp(-i\Omega_n t_n) \langle A_1(\Omega_1) \dots A_n(\Omega_n) \rangle. \end{aligned}$$

Інтеграли за часами можуть бути легко обчислені. Видно, що саме адіабатний характер вмикання зовнішнього збурення забезпечує існування цих інтегралів. Таким чином:

$$\int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n \exp[i(\omega_n - \Omega_n)t_n + \delta t_n] = \frac{\exp[i(\omega_n - \Omega_n)t_{n-1} + \delta t_{n-1}]}{i(\omega_n - \Omega_n) + \delta},$$

.....

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \exp[i(\omega_2 + \dots + \omega_n - \Omega_2 - \dots - \Omega_n)t_2 + \delta t_2] = \\ & = \frac{\exp[i(\omega_2 + \dots + \omega_n - \Omega_2 - \dots - \Omega_n)t_1 + \delta t_1]}{i(\omega_2 + \dots + \omega_n - \Omega_2 - \dots - \Omega_n) + \delta}, \\ & \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \exp[i(\omega_1 + \dots + \omega_n - \Omega_1 - \dots - \Omega_n)t_1] = \\ & = 2\pi\delta(\omega_1 + \dots + \omega_n - \Omega_1 - \dots - \Omega_n). \end{aligned}$$

Після обчислення чергового інтеграла відповідне  $\delta$  слід спрямувати до нуля. Остаточний результат буде таким

$$G(\omega_1, \dots, \omega_n) = \frac{(1)^{n-1}}{(2\pi\hbar)^{n-1}} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_n \langle A_1(\Omega_1) \dots A_n(\Omega_n) \rangle^*$$

$$* \delta(\omega_1 + \dots + \omega_n - \Omega_1 - \dots - \Omega_n) *$$

$$* [\omega_2 + \dots + \omega_n - \Omega_2 - \dots - \Omega_n - i\delta]^{-1} \dots [\omega_n - \Omega_n - i\delta]^{-1} .$$

Однорідність часу означає залежність кореляційної функції у правій частині останнього виразу не від  $n$ , а від  $n-1$  часового аргументу. Це дозволяє подати спектральну функцію так (дивись попередній параграф)

$$(2.22) \quad \langle A_1(\Omega_1) \dots A_n(\Omega_n) \rangle = 2\pi \delta(\Omega_1 + \dots + \Omega_n) *$$

$$* \langle A_1(\Omega_1) \dots A_k \dots A_n(\Omega_n) \rangle .$$

У правій частині відсутній фур'є-образ одного з операторів. Цей оператор обирається довільним чином. Замість фур'є-образу присутній сам оператор. Якщо таким оператором є перший, то

$$G(\omega_1, \dots, \omega_n) = 2\pi \delta(\omega_1 + \dots + \omega_n) G_1(\omega_2, \dots, \omega_n) ,$$

де

$$G_1(\omega_2, \dots, \omega_n) = \frac{(-1)^{n-1}}{(2\pi\hbar)^{n-1}} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_n \langle A_1 A_2(\Omega_2) \dots A_n(\Omega_n) \rangle *$$

$$* [\omega_2 + \dots + \omega_n - \Omega_2 - \dots - \Omega_n - i\delta]^{-1} \dots [\omega_n - \Omega_n - i\delta]^{-1} .$$

Якщо другий, то

$$G(\omega_1, \dots, \omega_n) = 2\pi \delta(\omega_1 + \dots + \omega_n) G_2(\omega_1, \omega_3, \dots, \omega_n) ,$$

де

$$G_2(\omega_1, \omega_3, \dots, \omega_n) =$$

$$= \frac{(-1)^{n-2}}{(2\pi\hbar)^{n-1}} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_n \langle A_1(\Omega_1) A_2 \dots A_n(\Omega_n) \rangle *$$

$$* [\omega_1 - \Omega_1 + i\delta]^{-1} [\omega_3 + \dots + \omega_n - \Omega_3 - \dots - \Omega_n - i\delta]^{-1} \dots [\omega_n - \Omega_n - i\delta]^{-1} .$$

Для довільного оператора

$$G(\omega_1, \dots, \omega_n) = 2\pi \delta(\omega_1 + \dots + \omega_n) G_k(\omega_1, \dots, \omega_{k-1}, \omega_{k+1}, \dots, \omega_n) ,$$

де

$$G_k(\omega_1, \dots, \omega_{k-1}, \omega_{k+1}, \dots, \omega_n) = \frac{(-1)^{n-k}}{(2\pi\hbar)^{n-1}} *$$

$$* \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_{k-1} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_{k+1} \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_n *$$

$$\begin{aligned}
& * \langle A_1(\Omega_1) \dots A_{k-1}(\Omega_{k-1}) A_k A_{k+1}(\Omega_{k+1}) \dots A_n(\Omega_n) \rangle^* \\
& * [\omega_1 - \Omega_1 + i\delta]^{-1} \dots [\omega_1 + \dots + \omega_{k-1} - \Omega_1 - \dots - \Omega_{k-1} + i\delta]^{-1} * \\
& * [\omega_{k+1} + \dots + \omega_n - \Omega_{k+1} - \dots - \Omega_n - i\delta]^{-1} \dots [\omega_n - \Omega_n - i\delta]^{-1} .
\end{aligned}$$

Для останнього оператора

$$G(\omega_1, \dots, \omega_n) = 2\pi\delta(\omega_1 + \dots + \omega_n) G_n(\omega_1, \dots, \omega_{n-1}),$$

де

$$\begin{aligned}
G_n(\omega_1, \dots, \omega_{n-1}) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{n-1}} * \\
& * \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_{n-1} \langle A_1(\Omega_1) \dots A_{n-1}(\Omega_{n-1}) A_n \rangle^* \\
& * [\omega_1 - \Omega_1 + i\delta]^{-1} \dots [\omega_1 + \dots + \omega_{n-1} - \Omega_1 - \dots - \Omega_{n-1} + i\delta]^{-1} .
\end{aligned}$$

### 2.3. Формула Сохоцького

Відгук системи на будь-яке збурення, що визначається загальною або передуючою функцією Гріна, має особливі точки у верхній або нижній півплощині комплексної частоти зовнішнього збурення. Для системи взаємодіючих частинок ці особливі точки лежать на скінченій відстані від дійсної осі. Для невзаємодіючих частинок вони лежать на дійсній осі (нескінченно близько від неї). Інтегрування таких функції має ряд особливостей, тому розглянемо його детальніше. Обмежимося полюсами першого порядку на дійсній осі, оскільки це гарантує існування відповідних інтегралів у сенсі головного значення, зрозуміло, при виконанні й інших необхідних стандартних умов. При цьому зручно з формальної точки зору розглядати ці особливі точки як такі, що лежать нескінченно близько від дійсної осі. Отже, йдеться про інтеграли типу

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x - x_0 - i\delta} dx, \quad n \in \mathbb{N} .$$

Тут функція  $f(x)$  неперервна і не має особливостей на дійсній осі й поблизу неї та досить швидко прямує до нуля при наближенні до нескінченно віддаленої точки, щоб забезпечити збіжність відповідних інтегралів. Насамперед дамо декілька потрібних означень.

Інтегралом у сенсі головного значення називається

$$(2.23) \quad P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x-x_0} dx = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left[ \int_{-\infty}^{x_0-\delta} \frac{f(x)}{x-x_0} dx + \int_{x_0+\delta}^{\infty} \frac{f(x)}{x-x_0} dx \right].$$

Можливе й інше означення

$$(2.24) \quad P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x-x_0} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)-f(x_0)}{x-x_0} dx.$$

Розглянемо тепер інтеграл

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x-x_0-i\delta} dx = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x-x_0+i\delta}{(x-x_0)^2+\delta^2} f(x) dx.$$

Праву частину останньої рівності можна виразити і через інтеграл у сенсі головного значення. Для цього подамо його у вигляді наступної суми

$$\begin{aligned} \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x-x_0-i\delta} dx &= \\ &= f(x_0) \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x-x_0+i\delta}{(x-x_0)^2+\delta^2} dx + \\ &+ \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x-x_0+i\delta}{(x-x_0)^2+\delta^2} [f(x)-f(x_0)] dx. \end{aligned}$$

Другий інтеграл, за означенням, є інтегралом у сенсі головного значення

$$\begin{aligned} &+ \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x-x_0+i\delta}{(x-x_0)^2+\delta^2} [f(x)-f(x_0)] dx = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)-f(x_0)}{x-x_0} dx = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x-x_0} dx. \end{aligned}$$

Перший інтеграл у правій частині легко обчислюється. Дійсно,

$$\begin{aligned} & \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x-x_0+i\delta}{(x-x_0)^2+\delta^2} dx = \\ & = i \frac{1}{\delta} \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\left(\frac{x-x_0}{\delta}\right)^2+1^2} dx + \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x-x_0}{(x-x_0)^2+\delta^2} dx . \end{aligned}$$

Після обчислення інтегралів у правій частині маємо

$$\begin{aligned} & \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x-x_0+i\delta}{(x-x_0)^2+\delta^2} dx = \\ & = i \lim_{\delta \rightarrow 0} \left[ \arctan\left(\frac{x-x_0}{\delta}\right) \Big|_{-\infty}^{\infty} \right] + \frac{1}{2} \lim_{\delta \rightarrow 0} \ln |(x-x_0)^2+\delta^2| \Big|_{-\infty}^{\infty} . \end{aligned}$$

Остаточний результат буде таким

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x-x_0+i\delta}{(x-x_0)^2+\delta^2} dx = i\pi .$$

Тепер для шуканого інтеграла матимемо

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x-x_0-i\delta} dx = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x-x_0} dx + i\pi f(x_0) .$$

Другий доданок фактично співпадає з лишком підінтегральної функції, обчисленим у точці  $x_0$  і помноженим на  $i\pi$ . Зауважимо, що теорема про лишки для особливої точки на скінченій відстані від границі вимагає коефіцієнта 2. Останній результат можна написати у такому символічному вигляді. Саме так він і використовується у теоретичній фізиці

$$(2.25) \quad \boxed{\lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{x-x_0-i\delta} = P \frac{1}{x-x_0} + i\pi\delta(x-x_0)} .$$

Це і є формула Сохоцького (дивись, наприклад, [43]). Її можна отримати і шляхом контурного інтегрування у комплексній площині, обходячи особливу точку на дійсній осі півколом нескінченно малого радіуса [44].

## 2.4. Двочасові загаяні і передуючі функції Гріна

Розглянемо двочасові функції Гріна. З урахуванням однорідності часу

$$G(\omega_1, \omega_2) = 2\pi\delta(\omega_1 + \omega_2)G_1(\omega_2),$$

де

$$G_1(\omega_2) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \frac{\langle A_1 A_2(\Omega) \rangle}{\omega_2 - \Omega - i\delta},$$

або

$$G(\omega_1, \omega_2) = 2\pi\delta(\omega_1 + \omega_2)G_2(\omega_1),$$

де

$$G_2(\omega_1) = \frac{-1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \frac{\langle A_1(\Omega) A_2 \rangle}{\omega_1 - \Omega + i\delta}.$$

Оскільки

$$\langle A_1(\omega) A_2 \rangle = \langle A_1 A_2(\omega) \rangle = \langle A_1(t_1) A_2(t_2) \rangle_{\omega},$$

то

$$G_1(-\omega_1) = -G_2(\omega_1),$$

Подібність двох функцій Гріна дозволяє обмежитися однією з них. Традиційно як таку беруть функцію

$$G(\omega) = G_1(\omega) = -G_2(\omega),$$

яка є фур'є-образом такої загаяної функції Гріна

$$(2.26) \quad \begin{aligned} & \langle\langle A_1(t_1) A_2(t_2) \rangle\rangle = \\ & = \frac{1}{i\hbar} \Theta(t_1 - t_2) \langle A_1(t_1) A_2(t_2) \rangle \exp[-\delta(t_1 - t_2)]. \end{aligned}$$

Спектральне співвідношення для неї має вигляд

$$(2.27) \quad G(\omega + i\delta) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \frac{\langle A_1(\Omega) A_2 \rangle}{\Omega - \omega - i\delta}.$$

Загаяний характер цієї функції Гріна можна явно зазначати, додаючи до її частотного аргументу нескінченно малу уявну добавку, тобто використовуючи для неї запис  $G(\omega + i\delta)$ . Саме функції Гріна такої



природи фігурують у виразах для тензорів електропровідності або електричної чи магнітної сприйнятливостей.

Аналогічним чином можна ввести і передуючу функцію Гріна, використовуючи для неї запис у вигляді  $G(\omega - i\delta)$ . Ця функція Гріна визначається так

$$(2.28) \quad \begin{aligned} \langle\langle A_1(t_1)A_2(t_2) \rangle\rangle &= \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \Theta(t_2 - t_1) \langle A_1(t_1)A_2(t_2) \rangle \exp[\delta(t_1 - t_2)]. \end{aligned}$$

Спектральне співвідношення для неї має вигляд

$$(2.29) \quad G(\omega - i\delta) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \frac{\langle A_1(\Omega)A_2 \rangle}{\Omega - \omega + i\delta}.$$

Фур'є-образи передуючої й загаяної функції Гріна відрізняються лише знаком уявної добавки до частоти і можуть розглядатися як єдина аналітична функція з особливістю на дійсній осі - полюсом першого порядку. Уявна нескінченно мала добавка у знаменнику фактично визначає спосіб обходу цієї особливої точки й є певною мірою штучним і зручним засобом надання інтегралу однозначного математичного змісту. Наслідком наявності особливості на дійсній осі є той факт, що навіть у разі інтеграла від дійсної функції результат інтегрування буде комплексним. Важливим для практики обчислення таких інтегралів є те, що інтеграл легко розбивається на дійсну й уявну частини за допомогою такої операторної тотожності (дивись попередній параграф)

$$\frac{1}{x \pm i\delta} = P \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x).$$

З останніх виразів тепер легко знайти спектральні співвідношення

$$(2.30) \quad \boxed{G(\omega - i\delta) - G(\omega + i\delta) = \frac{i}{\hbar} \langle A_1(\omega)A_2 \rangle}$$

або

$$\langle\langle A_1(t_1)A_2(t_2) \rangle\rangle_{\omega - i\delta} - \langle\langle A_1(t_1)A_2(t_2) \rangle\rangle_{\omega + i\delta} = \frac{i}{\hbar} \langle A_1(t_1)A_2(t_2) \rangle_{\omega}.$$

Для дійсних спектральних інтенсивностей його можна також виразити або лише через загаяну, або лише через передуючу функцію Гріна

$$(2.31) \quad \boxed{-2\hbar \operatorname{Im} \langle\langle A_1(t_1)A_2(t_2) \rangle\rangle_{\omega + i\delta} = \langle A_1(t_1)A_2(t_2) \rangle_{\omega}},$$

$$(2.32) \quad \boxed{2\hbar \operatorname{Im} \langle \langle A_1(t_1) A_2(t_2) \rangle \rangle_{\omega-i\delta} = \langle A_1(t_1) A_2(t_2) \rangle_{\omega}}.$$

При цьому

$$(2.33) \quad \operatorname{Re} \langle \langle A_1(t_1) A_2(t_2) \rangle \rangle_{\omega+i\delta} = \operatorname{Re} \langle \langle A_1(t_1) A_2(t_2) \rangle \rangle_{\omega-i\delta},$$

$$(2.34) \quad \operatorname{Im} \langle \langle A_1(t_1) A_2(t_2) \rangle \rangle_{\omega+i\delta} = -\operatorname{Im} \langle \langle A_1(t_1) A_2(t_2) \rangle \rangle_{\omega-i\delta}.$$

Спектральні співвідношення можна використати і для знаходження термодинамічних середніх від добутку операторів. Дійсно, виконуючи обернене перетворення Фур'є, отримаємо

$$\langle A_1(t_1) A_2(t_2) \rangle = \frac{\hbar}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \exp[-i\omega(t_1-t_2)] \operatorname{Im} \langle \langle A_1(t_1) A_2(t_2) \rangle \rangle_{\omega+i\delta}.$$

При співпадаючих часових аргументах

$$\langle A_1(t_1) A_2(t_1) \rangle = \langle A_1(0) A_2(0) \rangle,$$

і

$$(2.35) \quad \boxed{\langle A_1(0) A_2(0) \rangle = -\frac{\hbar}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \operatorname{Im} \langle \langle A_1(t_1) A_2(t_2) \rangle \rangle_{\omega+i\delta}}.$$

Розглянемо тепер комутаторну двочасову функцію Гріна

$$(2.36) \quad \begin{aligned} \langle \langle A_1(t_1), A_2(t_2) \rangle \rangle &= \\ &= \frac{1}{i\hbar} \Theta(t_1 - t_2) \langle [A_1(t_1), A_2(t_2)]_- \rangle \exp[-\delta(t_1 - t_2)]. \end{aligned}$$

Спектральне співвідношення також можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} \langle \langle A_1(t_1), A_2(t_2) \rangle \rangle_{\omega-i\delta} - \langle \langle A_1(t_1), A_2(t_2) \rangle \rangle_{\omega+i\delta} &= \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle [A_1(t_1), A_2(t_2)]_- \rangle_{\omega}. \end{aligned}$$

Якщо використати співвідношення між спектральними інтенсивностями, що відрізняються лише порядком аргументів

$$\langle A_2(t_2) A_1(t_1) \rangle_{\omega} = \exp(-\beta\hbar\omega) \langle A_1(t_1) A_2(t_2) \rangle_{\omega},$$

то спектральне співвідношення можна записати тепер і так

$$(2.37) \quad \begin{aligned} \langle \langle A_1(t_1), A_2(t_2) \rangle \rangle_{\omega-i\delta} - \langle \langle A_1(t_1), A_2(t_2) \rangle \rangle_{\omega+i\delta} &= \\ &= \frac{i}{\hbar} [1 - \exp(-\beta\hbar\omega)] \langle A_1(t_1) A_2(t_2) \rangle_{\omega}. \end{aligned}$$

Для дійсних спектральних інтенсивностей

$$(2.38) \quad -2\hbar \operatorname{Im} \left\langle \left\langle A_1(t_1), A_2(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta} = \\ = [1 - \exp(-\beta\hbar\omega)] \left\langle A_1(t_1) A_2(t_2) \right\rangle_{\omega},$$

$$(2.39) \quad 2\hbar \operatorname{Im} \left\langle \left\langle A_1(t_1), A_2(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega-i\delta} = \\ = [1 - \exp(-\beta\hbar\omega)] \left\langle A_1(t_1) A_2(t_2) \right\rangle_{\omega}.$$

При цьому

$$(2.40) \quad \operatorname{Re} \left\langle \left\langle A_1(t_1), A_2(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta} = \operatorname{Re} \left\langle \left\langle A_1(t_1), A_2(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega-i\delta},$$

$$(2.41) \quad \operatorname{Im} \left\langle \left\langle A_1(t_1), A_2(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta} = -\operatorname{Im} \left\langle \left\langle A_1(t_1), A_2(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega-i\delta}.$$

Порівнюючи спектральні співвідношення для мультиплікативної та комутаторної функцій Гріна, можна отримати і зв'язок між ними

$$(2.42) \quad \operatorname{Im} \left\langle \left\langle A_1(t_1), A_2(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta} = \\ = [1 - \exp(-\beta\hbar\omega)] \operatorname{Im} \left\langle \left\langle A_1(t_1) A_2(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta},$$

$$(2.43) \quad \operatorname{Im} \left\langle \left\langle A_1(t_1), A_2(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega-i\delta} = \\ = [\exp(-\beta\hbar\omega) - 1] \operatorname{Im} \left\langle \left\langle A_1(t_1) A_2(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega-i\delta}.$$

Отримані спектральні співвідношення дозволяють подати формулу Кубо для компонент тензора електропровідності в таких варіантах:

$$(2.44) \quad \operatorname{Re} \sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{1}{\omega V} \operatorname{Im} \left\langle \left\langle I_{\alpha}(t), I_{\beta}(t') \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta},$$

$$(2.45) \quad \boxed{\operatorname{Re} \sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}{\omega V} \operatorname{Im} \left\langle \left\langle I_{\alpha}(t) I_{\beta}(t') \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta}},$$

$$(2.46) \quad \operatorname{Re} \sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}{2\hbar\omega V} \left\langle I_{\alpha}(t) I_{\beta}(t') \right\rangle_{\omega}.$$

Крім загаяних функцій Гріна, компоненти тензора електропровідності можна виразити й через передуючі функції Гріна, а саме:

$$(2.47) \quad \operatorname{Re} \sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{\omega V} \operatorname{Im} \left\langle \left\langle I_{\alpha}(t), I_{\beta}(t') \right\rangle \right\rangle_{\omega-i\delta},$$

$$(2.48) \quad \operatorname{Re} \sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}{\omega V} \operatorname{Im} \left\langle \left\langle I_{\alpha}(t) I_{\beta}(t') \right\rangle \right\rangle_{\omega - i\delta}.$$

Ця обставина зайвий раз засвідчує рівноправність цих функцій Гріна.

Для нульової частоти коефіцієнт електропровідності є дійсною величиною. Для однорідної та ізотропної системи

$$(2.49) \quad \boxed{\sigma = \frac{\beta\hbar}{V} \operatorname{Im} \left\langle \left\langle I_{\alpha}(t) I_{\alpha}(t') \right\rangle \right\rangle_{0 - i\delta}}.$$

## 2.5. Дисперсійні співвідношення для функцій Гріна

Використовуючи спектральне співвідношення для загальної (передуючої) функції Гріна з дійсною спектральною інтенсивністю, можна отримати для неї й дисперсійне співвідношення, тобто знайти зв'язок між її дійсною та уявною частинами. Дійсно, для комутаторної функції Гріна

$$(2.50) \quad \left\langle \left\langle A_1(t_1), A_2(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega + i\delta} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \frac{\left\langle [A_1(t_1), A_2(t_2)]_{-} \right\rangle_{\Omega}}{\omega - \Omega + i\delta},$$

або

$$(2.51) \quad \left\langle \left\langle A_1(t_1), A_2(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega + i\delta} = \frac{1}{2\pi\hbar} P \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \frac{\left\langle [A_1(t_1), A_2(t_2)]_{-} \right\rangle_{\Omega}}{\omega - \Omega} - i \frac{1}{2\hbar} \left\langle [A_1(t_1), A_2(t_2)]_{-} \right\rangle_{\omega}.$$

Нехай спектральна інтенсивність розглянутих функцій Гріна є дійсною. Якщо тепер замість спектральної інтенсивності підставити її вираз через уявну частину функції Гріна, то отримаємо наступне співвідношення

$$(2.52) \quad \left\langle \left\langle A_1(t_1), A_2(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega + i\delta} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \frac{\operatorname{Im} \left\langle \left\langle A_1(t_1), A_2(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\Omega + i\delta}}{\omega - \Omega} + i \operatorname{Im} \left\langle \left\langle A_1(t_1), A_2(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega + i\delta}.$$

Беручи дійсну частину цієї рівності, матимемо

$$(2.53) \quad \boxed{\begin{aligned} & \operatorname{Re} \langle \langle A_1(t_1), A_2(t_2) \rangle \rangle_{\omega+i\delta} = \\ & = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \frac{\operatorname{Im} \langle \langle A_1(t_1), A_2(t_2) \rangle \rangle_{\Omega+i\delta}}{\Omega - \omega} \end{aligned}}$$

Останнє співвідношення називається дисперсійним. З нього випливає наступний зв'язок між дійсною та уявною частинами коефіцієнта електропровідності або компонентами тензора електропровідності, що визначається саме комутаторною функцією Гріна, утвореною двома операторами, один з яких ермітовий, інший - антиермітовий,

$$(2.54) \quad \boxed{\operatorname{Re} \sigma(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \frac{\operatorname{Im} \sigma(\omega)}{\Omega - \omega}}$$

Для коефіцієнта теплопровідності, або компонент тензора теплопровідності та коефіцієнта термо-е.р.с, або компонент тензора термо-е.р.с. дисперсійні співвідношення, строго кажучи, відсутні, оскільки ці кінетичні коефіцієнти мають більш складну структуру і не визначаються однією функцією Гріна як у разі коефіцієнта електропровідності.

Для мультиплікативної функції Гріна аналогічним чином маємо

$$(2.55) \quad \boxed{\operatorname{Re} \langle \langle A_1(t_1) A_2(t_2) \rangle \rangle_{\omega+i\delta} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \frac{\operatorname{Im} \langle \langle A_1(t_1) A_2(t_2) \rangle \rangle_{\Omega+i\delta}}{\omega - \Omega}}$$

Розглянемо тепер тензори електричної та магнітної сприйнятливостей:

$$(2.56) \quad \kappa_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{1}{V} \langle \langle P_{\alpha}(t), P_{\beta}(t') \rangle \rangle_{\omega},$$

$$(2.57) \quad \chi_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{1}{V} \langle \langle M_{\alpha}(t), M_{\beta}(t') \rangle \rangle_{\omega}.$$

Оскільки спектральні інтенсивності відповідних функцій Гріна дійсні, то дисперсійні співвідношення для компонент цих тензорів матимуть вигляд:

$$(2.58) \quad \boxed{\operatorname{Re} \kappa_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \frac{\operatorname{Im} \kappa_{\alpha\beta}(\Omega)}{\Omega - \omega}},$$

$$(2.59) \quad \operatorname{Re} \chi_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \frac{\operatorname{Im} \chi_{\alpha\beta}(\Omega)}{\Omega - \omega}.$$

Дисперсійні співвідношення мають місце і для всіх фізичних величин, що безпосередньо виражаються через відповідні загаяні (передуючі) функції Гріна. Ці співвідношення називаються дисперсійними, оскільки вперше були отримані незалежно Крамерсом і Кронігом для дійсної та уявної частин показника заломлення.

Обмеження, пов'язане з дійсністю спектральної інтенсивності, може бути знятим, і дисперсійні співвідношення матимуть найбільш загальний вигляд. Для цього достатньо виходити з інтегральної формули Коші, що вірна для довільної аналітичної функції

$$(2.60) \quad f(z_0) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} dz \frac{f(z)}{z - z_0}.$$

Тут функція  $f(z)$  - аналітична як всередині замкненого контуру  $\Gamma$ , так і на самому контурі,  $z_0$  - довільна точка всередині цього контуру. Загаяні  $f_r(z)$  і передуючі  $f_a(z)$  функції Гріна аналітичні у всій комплексній площині, за виключенням скінченної кількості особливих точок. Для ідеального електронного газу деякі особливі точки загаяних і передуючих функцій Гріна лежать нескінченно близько від дійсною осі. В усіх інших випадках - на скінченній відстані від неї. Зручним для застосування є контур  $\Gamma$ , що складається з дійсної осі, і півкола нескінченно великого радіуса, що доповнює її до замкненого контуру. Для загаяних функцій півколо лежить у верхній півплощині, для передуючих функцій Гріна - у нижній:

$$f_r(z_0) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{f_r(x)}{x - z_0} + \frac{1}{2\pi i} \int_{C_R} dz \frac{f_r(z)}{z - z_0},$$

$$f_a(z_0) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{f_a(x)}{x - z_0} - \frac{1}{2\pi i} \int_{C_R} dz \frac{f_a(z)}{z - z_0}.$$

Якщо в обох випадках дійсна вісь проходиться в одному напрямку, то якщо цей напрямок додатний для загаяної функції Гріна, то він буде від'ємним для передуючої функції Гріна. Саме тому знаки у правих частинах останніх двох формул різні. Суттєве спрощення в обох випадках виникає тоді, коли нескінченно віддалена точка є для обох функцій Гріна нулем не нижче першого порядку, тобто для великих значень аргументу

$$|f_{r,a}(z)| < \frac{A}{|z|}.$$

Такою, наприклад, є частотна залежність коефіцієнта електропровідності. Тоді

$$f_r(z_0) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{f_r(x)}{x-z_0},$$

$$f_a(z_0) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{f_a(x)}{x-z_0}.$$

Якщо точку  $z_0$  взяти нескінченно близько від дійсної осі, тобто у першому разі  $z_0 = x + i\delta$ , у другому -  $z_0 = x - i\delta$ , то

$$f_r(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{f_r(y)}{y-x-i\delta},$$

$$f_a(x) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{f_a(y)}{y-x+i\delta}.$$

Спрямуємо тепер  $\delta$  до нуля і використаємо відому операторну тотожність

$$\frac{1}{x+i\delta} = P \frac{1}{x} - i\pi\delta(x).$$

Отримаємо

$$f_r(x) = \frac{1}{2\pi i} P \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{f_r(y)}{y-x} + \frac{1}{2} f_r(x),$$

$$f_a(x) = -\frac{1}{2\pi i} P \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{f_a(y)}{y-x} + \frac{1}{2} f_a(x).$$

Остаточні вирази для інтегралів Коші будуть такими:

$$(2.61) \quad \boxed{f_r(x) = \frac{1}{\pi i} P \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{f_r(y)}{y-x}},$$

$$(2.62) \quad f_a(x) = -\frac{1}{\pi i} P \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{f_a(y)}{y-x}.$$

Тепер шукані дисперсійні співвідношення стануть такими:

$$(2.63) \quad \operatorname{Re} f_r(x) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{\operatorname{Im} f_r(y)}{y-x},$$

$$(2.64) \quad \operatorname{Im} f_r(x) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{\operatorname{Re} f_r(y)}{y-x}.$$

$$(2.65) \quad \operatorname{Re} f_a(x) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{\operatorname{Im} f_a(y)}{y-x},$$

$$(2.66) \quad \operatorname{Im} f_a(x) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{\operatorname{Re} f_a(y)}{y-x}.$$

Звичайно роль незалежної змінної відіграє частота зовнішнього поля.

## 2.6. Трьохчасові загаяні, передуючі і змішані функції Гріна

Для трьохчасової загаяної функції Гріна спектральне співвідношення таке

$$G(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3^* \\ * \delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 - \Omega_1 - \Omega_2 - \Omega_3) \langle A_1(\Omega_1) A_2(\Omega_2) A_3(\Omega_3) \rangle^* \\ * [\omega_2 + \omega_3 - \Omega_2 - \Omega_3 + i\delta]^{-1} [\omega_3 - \Omega_3 - i\delta]^{-1}.$$

З урахуванням однорідності часу і належного вибору аргументів кореляційної функції отримаємо один із можливих варіантів, але найбільш симетричний і простий,

$$G(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = 2\pi\delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) G_2(\omega_1, \omega_3),$$

де



$$G_2(\omega_1, \omega_3) = \frac{-1}{(2\pi\hbar)^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 \langle A_1(\Omega_1) A_2 A_3(\Omega_3) \rangle^* \\ * [\omega_1 - \Omega_1 + i\delta]^{-1} [\omega_3 - \Omega_3 - i\delta]^{-1}.$$

Оскільки тут кожний з частотних аргументів входить з нескінченно малою уявною добавкою, то доцільно вказати її явно, записавши функцію Гріна з такими аргументами  $G_2(\omega_1 + i\delta, \omega_3 - i\delta)$ . Надалі ми опускатимемо нижній індекс там, де це не викличе суперечності. Звідси легко знайти і спектральну інтенсивність тричасової функції Гріна

$$(2.67) \quad G(\omega_1 + i\delta, \omega_3 - i\delta) + G(\omega_1 - i\delta, \omega_3 + i\delta) - \\ - G(\omega_1 - i\delta, \omega_3 - i\delta) - G(\omega_1 + i\delta, \omega_3 + i\delta) = \\ = \frac{1}{\hbar^2} \langle A_1(\omega_1) A_2 A_3(\omega_3) \rangle.$$

Тут у лівій частині рівності присутня комбінація тричасових функцій Гріна, що відрізняються лише знаками уявної нескінченно малої добавки. За аналогією до двочасових функцій Гріна можна відповідно до знаку цієї добавки ввести загальну функцію Гріна  $G(\omega_1 + i\delta, \omega_3 + i\delta)$ , передуючу функцію Гріна  $G(\omega_1 - i\delta, \omega_3 - i\delta)$  і дві змішані функції Гріна:  $G(\omega_1 + i\delta, \omega_3 - i\delta)$ ,  $G(\omega_1 - i\delta, \omega_3 + i\delta)$ .

Розглянемо тепер комутаторну тричасову функцію Гріна

$$(2.68) \quad G(t_1, t_2, t_3) = \\ = \frac{1}{(i\hbar)^2} \Theta(t_1 - t_2) \Theta(t_2 - t_3) \langle [A_1(t_1), [A_2(t_2), A_3(t_3)]] \rangle^* \\ * \exp[-\delta(t_1 - t_2)] \exp[-\delta(t_2 - t_3)].$$

Ця функція Гріна виражається через чотири спектральні інтенсивності. Дві з них є незалежними, оскільки їх неможливо виразити одну через іншу за допомогою циклічної перестановки операторів. Дві інші, що відрізняються від перших двох циклічною перестановкою операторів, можуть бути виражені через попередні дві так

$$(2.69) \quad \langle A_2(\Omega_2) A_3(\Omega_3) A_1(\Omega_1) \rangle = \\ = \exp(-\beta\hbar\Omega_1) \langle A_1(\Omega_1) A_2(\Omega_2) A_3(\Omega_3) \rangle,$$

$$(2.70) \quad \langle A_3(\Omega_3) A_2(\Omega_2) A_1(\Omega_1) \rangle =$$

$$= \exp(-\beta\hbar\Omega_1) \langle A_1(\Omega_1) A_3(\Omega_3) A_2(\Omega_2) \rangle.$$

Аналогічно попередньому спектральне співвідношення для комутаторної функції Гріна може бути отримане таким

$$(2.71) \quad \begin{aligned} & G(\omega_1 + i\delta, \omega_3 - i\delta) + G(\omega_1 - i\delta, \omega_3 + i\delta) - \\ & - G(\omega_1 - i\delta, \omega_3 - i\delta) - G(\omega_1 + i\delta, \omega_3 + i\delta) = \\ & = \left[ \langle A_1(\omega_1) A_2 A_3(\omega_3) \rangle - \langle A_1(\omega_1) A_3(\omega_3) A_2 \rangle \right]^* \\ & \quad * \frac{1}{\hbar^2} [1 - \exp(-\beta\hbar\Omega_1)]. \end{aligned}$$

З отриманих співвідношень видно, що вони пов'язують лінійну комбінацію двох незалежних спектральних інтенсивностей з відповідною комбінацією загаяних, випереджаючих і змішаних функцій Гріна і не можуть бути безпосередньо використані для обчислення якоїсь спектральної інтенсивності. Аналогічним чином можна знайти спектральні інтенсивності довільних мультиплікативних функцій Гріна

$$(2.72) \quad \begin{aligned} & \langle A_1(\omega_1) \dots A_n(\omega_n) \rangle = \\ & = \hbar^{n-1} \sum_{P=1}^{n-1} (-1)^P P G(\omega_1, \omega_2 - i\delta, \dots, \omega_n - i\delta). \end{aligned}$$

Тут оператор перестановок  $P$  змінює знак перед кожною з величин  $\delta$  всіма можливими способами. При цьому знак відповідного доданку залежить від парності або непарності відповідного числа замінів.

## 2.7. Двочасові причинні функції Гріна

Крім загаяних, передуючих і змішаних функцій Гріна широко застосовуються так звані причинні функції Гріна. Вони зручні тоді, коли відповідна характеристика системи може бути розвинена в ряд за додатними степенями взаємодії. Нагадаємо, що використання тих чи інших функцій Гріна залежить лише від зручності та простоти розв'язання тієї чи іншої задачі. Часто вибір конкретних функцій Гріна залежить лише від смаку дослідника. Метод причинних функцій Гріна викладений у низці монографій [40], [41], [45] - [47], і ми тут зупинимося лише на деяких аспектах цієї проблеми, пов'язаних з подальшим застосуванням у даній монографії й, у тому числі, відсутніх в монографічній літературі. Останнє стосується тричасових причинних функцій Гріна. За означенням двочасових причинних функцій Гріна

$$(2.73) \quad \langle T\{A_1(t_1)A_2(t_2)\} \rangle = \frac{1}{i\hbar} * \begin{cases} \langle A_1(t_1)A_2(t_2) \rangle \exp[-\delta(t_1-t_2)], & t_1 > t_2 \\ \langle A_2(t_2)A_1(t_1) \rangle \exp[-\delta(t_2-t_1)], & t_1 < t_2 \end{cases}.$$

Як і раніше кутові дужки позначають статистичне усереднення за канонічним ансамблем Гібса, параметр адиабатичності  $\delta$  вважається нескінченно малим. Обчислимо фур'є-образ цієї функції Гріна, враховуючи, що кореляційні функції залежать лише від різниці часових аргументів. Фур'є-образ цієї функції Гріна знайдемо за формулою

$$\langle T\{A_1(\omega_1)A_2(\omega_2)\} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \langle T\{A_1(t_1)A_2(t_2)\} \rangle.$$

Відповідно обернене перетворення Фур'є має вигляд

$$\langle T\{A_1(t_1)A_2(t_2)\} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \langle T\{A_1(\omega_1)A_2(\omega_2)\} \rangle.$$

Визначимо тепер фур'є-образ двочасової причинної функції Гріна через фур'є-образи двочасових кореляційних функцій

$$\begin{aligned} \langle T\{A_1(\omega_1)A_2(\omega_2)\} \rangle &= \\ &= \frac{1}{i(2\pi)^2 \hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \sum_P \langle A_1(\Omega_1)A_2(\Omega_2) \rangle * \\ &* \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \exp[i(\omega_1 - \Omega_1)t_1 - \delta t_1] \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \exp[i(\omega_2 - \Omega_2)t_2 + \delta t_2]. \end{aligned}$$

Тут оператор  $P$  позначає перестановку за всіма вказаними індексами у всіх множниках, що знаходяться праворуч від нього. Після обчислення внутрішніх інтегралів фур'є-образ набуває вигляду

$$\begin{aligned} \langle T\{A_1(\omega_1)A_2(\omega_2)\} \rangle &= -\frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 * \\ &* \langle A_1(\Omega_1)A_2(\Omega_2) \rangle [\omega_2 - \Omega_2 - i\delta]^{-1} + \end{aligned}$$

$$\langle A_2(\Omega_2)A_1(\Omega_1) \rangle [\omega_1 - \Omega_1 - i\delta]^{-1} \}^* \\ * \delta(\Omega_1 + \Omega_2 - \omega_1 - \omega_2) .$$

Враховуючи однорідність та ізотропність системи

$$\langle A_1(\Omega_1)A_2(\Omega_2) \rangle = 2\pi\delta(\Omega_1 + \Omega_2) \langle A_1(\Omega_1)A_2 \rangle = \\ = 2\pi\delta(\Omega_1 + \Omega_2) \langle A_1A_2(\Omega_2) \rangle = 2\pi\delta(\Omega_1 + \Omega_2) \langle A_1(t_1)A_2(t_2) \rangle_{\Omega_1} = \\ = 2\pi\delta(\Omega_1 + \Omega_2) \langle A_1(t_1)A_2(t_2) \rangle_{\Omega_2} ,$$

фур'є-образ можна записати так

$$\langle T\{A_1(\omega_1)A_2(\omega_2)\} \rangle = \\ = -\delta(\omega_1 + \omega_2) \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \delta(\Omega_1 + \Omega_2) * \\ * \{ \langle A_1(t_1)A_2(t_2) \rangle_{\Omega_1} [\omega_2 - \Omega_2 - i\delta]^{-1} + \\ + \langle A_2(t_2)A_1(t_1) \rangle_{\Omega_1} [\omega_1 - \Omega_1 - i\delta]^{-1} \} ,$$

або

$$\langle T\{A_1(\omega_1)A_2(\omega_2)\} \rangle = \\ = -\delta(\omega_1 + \omega_2) \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \delta(\Omega_1 + \Omega_2) * \\ * \{ \langle A_1(t_1)A_2(t_2) \rangle_{\Omega_2} [\omega_2 - \Omega_2 - i\delta]^{-1} + \\ + \langle A_2(t_2)A_1(t_1) \rangle_{\Omega_2} [\omega_1 - \Omega_1 - i\delta]^{-1} \} .$$

У першому разі

$$\langle T\{A_1(\omega_1)A_2(\omega_2)\} \rangle = 2\pi\delta(\omega_1 + \omega_2) Q_1(\omega_1) ,$$

де

$$Q_1(\omega_1) = -\frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \left\{ \frac{\langle A_1(t_1)A_2(t_2) \rangle_{\Omega}}{\omega_1 - \Omega + i\delta} - \frac{\langle A_2(t_2)A_1(t_1) \rangle_{\Omega}}{\omega_1 - \Omega - i\delta} \right\} .$$

У другому разі

$$\langle T\{A_1(\omega_1)A_2(\omega_2)\} \rangle = 2\pi\delta(\omega_1 + \omega_2) Q_2(\omega_2) ,$$

де

$$Q_2(\omega_2) = -\frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \left\{ \frac{\langle A_1(t_1)A_2(t_2) \rangle_{\Omega}}{\omega_2 - \Omega - i\delta} - \frac{\langle A_2(t_2)A_1(t_1) \rangle_{\Omega}}{\omega_2 - \Omega + i\delta} \right\}.$$

Для дійсних спектральних інтенсивностей функції  $Q_1(\omega)$ ,  $Q_2(\omega)$  є комплексно спряженими. Перша з них є фур'є-образом причинної функції

$$(2.74) \quad \langle T\{A_1(t_1)A_2(t_2)\} \rangle = \frac{1}{i\hbar} * \begin{cases} \langle A_1(t_1)A_2(t_2) \rangle \exp[-\delta(t_1 - t_2)], & t_1 > t_2 \\ \langle A_2(t_2)A_1(t_1) \rangle \exp[-\delta(t_2 - t_1)], & t_1 < t_2 \end{cases}.$$

Надалі ми використовуватимемо таке позначення

$$\langle T\{A_1(t_1)A_2(t_2)\} \rangle_{\omega} = Q_1(\omega)$$

Використавши відомий зв'язок між спектральними інтенсивностями

$$\langle A_2(t_2)A_1(t_1) \rangle_{\omega} = \exp(-\beta\hbar\omega) \langle A_1(t_1)A_2(t_2) \rangle_{\omega},$$

матимемо

$$\langle T\{A_1(t_1)A_2(t_2)\} \rangle_{\omega} = -\frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \langle A_1(t_1)A_2(t_2) \rangle_{\Omega} * \left\{ \frac{1}{\omega - \Omega + i\delta} - \frac{\exp(-\beta\hbar\Omega)}{\omega - \Omega - i\delta} \right\}.$$

Перейдемо до границі  $\delta \rightarrow 0$ , використовуючи співвідношення

$$\frac{1}{x \pm i\delta} = P \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x).$$

Тоді

$$(2.75) \quad \langle T\{A_1(t_1)A_2(t_2)\} \rangle_{\omega} = i \frac{1}{2\hbar} \langle A_1(t_1)A_2(t_2) \rangle_{\omega} [1 - \exp(-\beta\hbar\omega)].$$

Для дійсної спектральної інтенсивності вираз у правій частині рівності є уявним, і остаточний результат буде таким

$$(2.76) \quad \boxed{\text{Im} \langle T\{A_1(t_1)A_2(t_2)\} \rangle_{\omega} = \frac{1}{2\hbar} [1 - \exp(-\beta\hbar\omega)] \langle A_1(t_1)A_2(t_2) \rangle_{\omega}}.$$

Аналогічне співвідношення ми отримали і для двочасової комутаторної загальної функції Гріна

$$(2.77) \quad \text{Im} \left\langle \left\langle A_1(t_1), A_2(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta} = \\ = \frac{1}{2\hbar} [1 - \exp(-\beta\hbar\omega)] \left\langle A_1(t_1), A_2(t_2) \right\rangle_{\omega}.$$

У результаті можна отримати співвідношення, що пов'язують двочасові загаяні та причинні функції Гріна:

$$(2.78) \quad \frac{\text{Im} \left\langle T \{ A_1(t_1) A_2(t_2) \} \right\rangle_{\omega}}{1 + \exp(-\beta\hbar\omega)} = \text{Im} \left\langle \left\langle A_1(t_1) A_2(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta},$$

$$(2.79) \quad \frac{\text{Im} \left\langle T \{ A_1(t_1) A_2(t_2) \} \right\rangle_{\omega}}{1 + \exp(-\beta\hbar\omega)} = \frac{\text{Im} \left\langle \left\langle A_1(t_1), A_2(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta}}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}.$$

Якщо повернутись до формули Кубо для електропровідності

$$\text{Re} \sigma_{\alpha\beta}(\omega) = - \frac{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}{\omega V} \text{Im} \left\langle \left\langle I_{\alpha}(t) I_{\beta}(t') \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta},$$

то передостаннє співвідношення дозволяє записати ще один варіант формули Кубо, але вже такий, що містить причинну функцію Гріна

$$\text{Re} \sigma_{\alpha\beta}(\omega) = - \frac{1}{\omega V} \frac{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}{1 + \exp(-\beta\hbar\omega)} \text{Im} \left\langle T \{ I_{\alpha}(t) I_{\beta}(t') \} \right\rangle_{\omega}.$$

Аналогічний вираз можна отримати і для оберненого часу релаксації в моделі майже вільних електронів методом асимптотичного розвинення

$$(2.80) \quad \frac{1}{\tau(\omega)} = - \frac{m}{3Ve^2n\omega} \frac{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}{1 + \exp(-\beta\hbar\omega)} \text{Im} \left\langle T \left\{ \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt} \frac{d\mathbf{I}(t')}{dt'} \right\} \right\rangle_{\omega}.$$

У статичному випадку

$$\frac{1}{\tau} = - \frac{m\hbar\beta}{6Ve^2n} \text{Im} \left\langle T \left\{ \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt}, \frac{d\mathbf{I}(t')}{dt'} \right\} \right\rangle_0.$$

Зручність такого зображення стає очевидною у тому разі, коли відповідна величина у лівій частині рівності може бути розвинена у ряд теорії збурень за додатними степенями малого параметра. Для оберненого часу релаксації це завжди має місце, оскільки це наближення добре для моделі майже вільних електронів. Для коефіцієнта електропровідності це вірно якраз у наближенні сильного зв'язку.

## 2.8. Трьохчасові причинні функції Гріна

За означенням трьохчасової причинної функції Гріна вона так визначається через трьохчасові кореляційні функції

$$(2.81) \quad \langle T\{A_1(t_1)A_2(t_2)A_3(t_3)\} \rangle = \frac{1}{(i\hbar)^2} * \left\{ \begin{array}{l} \langle A_1(t_1)A_2(t_2)A_3(t_3) \rangle \exp[-\delta(t_1-t_2)] \exp[-\delta(t_2-t_3)], \quad t_1 > t_2 > t_3 \\ \langle A_3(t_3)A_1(t_1)A_2(t_2) \rangle \exp[-\delta(t_3-t_1)] \exp[-\delta(t_1-t_2)], \quad t_3 > t_1 > t_2 \\ \langle A_2(t_2)A_3(t_3)A_1(t_1) \rangle \exp[-\delta(t_2-t_3)] \exp[-\delta(t_3-t_1)], \quad t_2 > t_3 > t_1 \\ \langle A_3(t_3)A_2(t_2)A_1(t_1) \rangle \exp[-\delta(t_3-t_2)] \exp[-\delta(t_2-t_1)], \quad t_3 > t_2 > t_1 \\ \langle A_1(t_1)A_3(t_3)A_2(t_2) \rangle \exp[-\delta(t_1-t_3)] \exp[-\delta(t_3-t_2)], \quad t_1 > t_3 > t_2 \\ \langle A_2(t_2)A_1(t_1)A_3(t_3) \rangle \exp[-\delta(t_2-t_1)] \exp[-\delta(t_1-t_3)], \quad t_2 > t_1 > t_3 \end{array} \right.$$

Фур'є-образ цієї функції Гріна будемо знаходити за формулою

$$\langle T\{A_1(\omega_1)A_2(\omega_2)A_3(\omega_3)\} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \int_{-\infty}^{\infty} dt_3 * \\ * \langle T\{A_1(t_1)A_2(t_2)A_3(t_3)\} \rangle \exp(i\omega_1 t_1) \exp(i\omega_2 t_2) \exp(i\omega_3 t_3) .$$

Відповідно обернене перетворення Фур'є має вигляд

$$\langle T\{A_1(t_1)A_2(t_2)A_3(t_3)\} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_3 * \\ * \langle T\{A_1(\omega_1)A_2(\omega_2)A_3(\omega_3)\} \rangle \exp(-i\omega_1 t_1) \exp(-i\omega_2 t_2) \exp(-i\omega_3 t_3) .$$

Визначимо тепер фур'є-образ трьохчасової причинної функції Гріна через фур'є-образи трьохчасових кореляційних функцій

$$\langle T\{A_1(\omega_1)A_2(\omega_2)A_3(\omega_3)\} \rangle = \\ = -\frac{1}{(2\pi)^3 \hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 * \\ * \sum_P P \langle A_1(\Omega_1)A_2(\Omega_2)A_3(\Omega_3) \rangle *$$

$$\begin{aligned}
& * \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \exp[i(\omega_1 - \Omega_1)t_1 - \delta t_1]^* \\
& * \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \exp[i(\omega_2 - \Omega_2)t_2]^* \\
& * \int_{-\infty}^{t_2} dt_3 \exp[i(\omega_3 - \Omega_3)t_3 + \delta t_3].
\end{aligned}$$

Тут оператор  $P$  позначає перестановку за всіма вказаними індексами у всіх множниках, що знаходяться праворуч від нього. Після обчислення внутрішніх інтегралів фур'є-образ набуває вигляду

$$\begin{aligned}
& \langle T \{ A_1(\omega_1) A_2(\omega_2) A_3(\omega_3) \} \rangle = \\
& = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 * \\
& * \{ \langle A_1(\Omega_1) A_2(\Omega_2) A_3(\Omega_3) \rangle \}^* \\
& * [\omega_3 - \Omega_3 - i\delta]^{-1} [\omega_2 + \omega_3 - \Omega_2 - \Omega_3 - i\delta]^{-1} + \\
& + \langle A_3(\Omega_3) A_1(\Omega_1) A_2(\Omega_2) \rangle^* \\
& * [\omega_2 - \Omega_2 - i\delta]^{-1} [\omega_1 + \omega_2 - \Omega_1 - \Omega_2 - i\delta]^{-1} + \\
& + \langle A_2(\Omega_2) A_3(\Omega_3) A_1(\Omega_1) \rangle^* \\
& * [\omega_1 - \Omega_1 - i\delta]^{-1} [\omega_3 + \omega_1 - \Omega_3 - \Omega_1 - i\delta]^{-1} + \\
& + \langle A_3(\Omega_3) A_2(\Omega_2) A_1(\Omega_1) \rangle^* \\
& * [\omega_1 - \Omega_1 - i\delta]^{-1} [\omega_2 + \omega_1 - \Omega_2 - \Omega_1 - i\delta]^{-1} + \\
& + \langle A_1(\Omega_1) A_3(\Omega_3) A_2(\Omega_2) \rangle^* \\
& * [\omega_2 - \Omega_2 - i\delta]^{-1} [\omega_3 + \omega_2 - \Omega_3 - \Omega_2 - i\delta]^{-1} + \\
& + \langle A_2(\Omega_2) A_1(\Omega_1) A_3(\Omega_3) \rangle^*
\end{aligned}$$



$$*[\omega_3 - \Omega_3 - i\delta]^{-1}[\omega_1 + \omega_3 - \Omega_1 - \Omega_3 - i\delta]^{-1}\}^* \\ * \delta(\Omega_1 + \Omega_2 + \Omega_3 - \omega_1 - \omega_2 - \omega_3) .$$

Враховуючи однорідність та ізотропність системи, фур'є-образ можна записати так

$$\langle T\{A_1(\omega_1)A_2(\omega_2)A_3(\omega_3)\} \rangle = -\delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)^* \\ * \frac{1}{2\pi\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 \delta(\Omega_1 + \Omega_2 + \Omega_3)^* \\ \{ \langle A_1(\Omega_1)A_2A_3(\Omega_3) \rangle [\omega_1 - \Omega_1 + i\delta]^{-1} [\omega_3 - \Omega_3 - i\delta]^{-1} + \\ + \langle A_3(\Omega_3)A_1A_2(\Omega_2) \rangle [\omega_3 - \Omega_3 + i\delta]^{-1} [\omega_2 - \Omega_2 - i\delta]^{-1} + \\ + \langle A_2(\Omega_2)A_3A_1(\Omega_1) \rangle [\omega_2 - \Omega_2 + i\delta]^{-1} [\omega_1 - \Omega_1 - i\delta]^{-1} + \\ + \langle A_3(\Omega_3)A_2A_1(\Omega_1) \rangle [\omega_3 - \Omega_3 + i\delta]^{-1} [\omega_1 - \Omega_1 - i\delta]^{-1} + \\ + \langle A_1(\Omega_1)A_3A_2(\Omega_2) \rangle [\omega_1 - \Omega_1 + i\delta]^{-1} [\omega_2 - \Omega_2 - i\delta]^{-1} + \\ + \langle A_2(\Omega_2)A_1A_3(\Omega_3) \rangle [\omega_3 - \Omega_3 - i\delta]^{-1} [\omega_2 - \Omega_2 + i\delta]^{-1} \} .$$

Можливі й інші зображення трьохчасової функції Гріна.

Перейдемо тепер до розгляду дійсної та уявної частин фур'є-образу трьохчасової причинної функції Гріна. Переходячи у попередньому випадку до границі  $\delta \rightarrow 0$ , отримаємо

$$(2.82) \quad \text{Re} \langle T\{A_1(\omega_1)A_2(\omega_2)A_3(\omega_3)\} \rangle = \\ = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 * \\ \{ \langle A_1(\Omega_1)A_2(\Omega_2)A_3(\Omega_3) \rangle [\omega_3 - \Omega_3]^{-1} [\omega_2 + \omega_3 - \Omega_2 - \Omega_3]^{-1} + \\ + \langle A_3(\Omega_3)A_1(\Omega_1)A_2(\Omega_2) \rangle [\omega_2 - \Omega_2]^{-1} [\omega_1 + \omega_2 - \Omega_1 - \Omega_2]^{-1} + \\ + \langle A_2(\Omega_2)A_3(\Omega_3)A_1(\Omega_1) \rangle [\omega_1 - \Omega_1]^{-1} [\omega_3 + \omega_1 - \Omega_3 - \Omega_1]^{-1} + \\ + \langle A_3(\Omega_3)A_2(\Omega_2)A_1(\Omega_1) \rangle [\omega_1 - \Omega_1]^{-1} [\omega_2 + \omega_1 - \Omega_2 - \Omega_1]^{-1} + \\ + \langle A_1(\Omega_1)A_3(\Omega_3)A_2(\Omega_2) \rangle [\omega_2 - \Omega_2]^{-1} [\omega_3 + \omega_2 - \Omega_3 - \Omega_2]^{-1} + \\ + \langle A_2(\Omega_2)A_1(\Omega_1)A_3(\Omega_3) \rangle [\omega_3 - \Omega_3]^{-1} [\omega_1 + \omega_3 - \Omega_1 - \Omega_3]^{-1} \}^*$$

$$\begin{aligned}
& * \delta(\Omega_1 + \Omega_2 + \Omega_3 - \omega_1 - \omega_2 - \omega_3) - \frac{1}{(2\hbar)^2} * \\
& \{ \langle A_1(\omega_1) A_2(\omega_2) A_3(\omega_3) \rangle + \langle A_3(\omega_3) A_1(\omega_1) A_2(\omega_2) \rangle + \\
& + \langle A_2(\omega_2) A_3(\omega_3) A_1(\omega_1) \rangle + \langle A_3(\omega_3) A_2(\omega_2) A_1(\omega_1) \rangle + \\
& + \langle A_1(\omega_1) A_3(\omega_3) A_2(\omega_2) \rangle + \langle A_2(\omega_2) A_1(\omega_1) A_3(\omega_3) \rangle \},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(2.83) \quad \text{Im} \langle T \{ A_1(\omega_1) A_2(\omega_2) A_3(\omega_3) \} \rangle &= \frac{\pi}{(2\pi\hbar)^2} * \\
& * \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \langle A_1(\Omega_1) A_2(\Omega_2) A_3(\omega_3) \rangle \frac{\delta(\Omega_1 + \Omega_2 - \omega_1 - \omega_2)}{\omega_2 - \Omega_2} + \right. \\
& + \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 \langle A_3(\Omega_3) A_1(\Omega_1) A_2(\omega_2) \rangle \frac{\delta(\Omega_1 + \Omega_3 - \omega_1 - \omega_3)}{\omega_1 - \Omega_1} + \\
& + \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 \langle A_2(\Omega_2) A_3(\Omega_3) A_1(\omega_1) \rangle \frac{\delta(\Omega_2 + \Omega_3 - \omega_2 - \omega_3)}{\omega_3 - \Omega_3} + \\
& + \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 \langle A_3(\Omega_3) A_2(\Omega_2) A_1(\omega_1) \rangle \frac{\delta(\Omega_2 + \Omega_3 - \omega_2 - \omega_3)}{\omega_2 - \Omega_2} + \\
& + \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 \langle A_1(\Omega_1) A_3(\Omega_3) A_2(\omega_2) \rangle \frac{\delta(\Omega_1 + \Omega_3 - \omega_1 - \omega_3)}{\omega_3 - \Omega_3} + \\
& + \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \langle A_2(\Omega_2) A_1(\Omega_1) A_3(\omega_3) \rangle \frac{\delta(\Omega_1 + \Omega_2 - \omega_1 - \omega_2)}{\omega_1 - \Omega_1} - \\
& - \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 \langle A_1(\omega_1) A_2(\Omega_2) A_3(\Omega_3) \rangle \frac{\delta(\Omega_2 + \Omega_3 - \omega_2 - \omega_3)}{\omega_2 - \Omega_2} - \\
& \left. - \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \langle A_3(\omega_3) A_1(\Omega_1) A_2(\Omega_2) \rangle \frac{\delta(\Omega_1 + \Omega_2 - \omega_1 - \omega_2)}{\omega_1 - \Omega_1} \right\},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 \langle A_2(\omega_2) A_3(\Omega_3) A_1(\Omega_1) \rangle \frac{\delta(\Omega_3 + \Omega_1 - \omega_3 - \omega_1)}{\omega_3 - \Omega_3} - \\
& - \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \langle A_3(\omega_3) A_2(\Omega_2) A_1(\Omega_1) \rangle \frac{\delta(\Omega_2 + \Omega_1 - \omega_2 - \omega_1)}{\omega_2 - \Omega_2} - \\
& - \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 \langle A_1(\omega_1) A_3(\Omega_3) A_2(\Omega_2) \rangle \frac{\delta(\Omega_3 + \Omega_2 - \omega_3 - \omega_2)}{\omega_3 - \Omega_3} - \\
& - \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 * \langle A_2(\omega_2) A_1(\Omega_1) A_3(\Omega_3) \rangle \frac{\delta(\Omega_1 + \Omega_3 - \omega_1 - \omega_3)}{\omega_1 - \Omega_1} \}.
\end{aligned}$$

Наведені результати були отримані в [48].

## 2.9. Співвідношення взаємності Кельвіна - Онзагера

Розглянемо знову співвідношення Кельвіна - Онзагера, але отримаємо їх тепер вже не на основі термодинамічних міркувань, а використовуючи властивості симетрії функцій Гріна. Співвідношення взаємності Онзагера однаковою мірою застосовні як до різних кінетичних коефіцієнтів, що відрізняються лише порядком операторів, так і до різних компонент одного тензора, що характеризує один конкретний процес. Як вже зазначалось вище, вони ґрунтуються на такій властивості симетрії функції Гріна. Для двочасових функцій Гріна їх можна записати так

$$\left\langle \left\langle A_2^+(t_2) A_1^+(t_1) \right\rangle \right\rangle_{\omega \mathbf{H}} = \varepsilon_1 \varepsilon_2 \left\langle \left\langle A_1(t_1) A_2(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega - \mathbf{H}}.$$

Почнемо розгляд з компонент тензора електропровідності. Їхні дійсні частини визначаються добутком відповідних компонент операторів струму, які є лінійними за швидкістю. Крім того, вони є ермітовими, тому

$$\left\langle \left\langle I_y(t_2) I_x(t_1) \right\rangle \right\rangle_{\omega \mathbf{H}} = \left\langle \left\langle I_y(t_2) I_x(t_1) \right\rangle \right\rangle_{\omega - \mathbf{H}}.$$

Отже, між недіагональними компонентами тензора електропровідності металу в магнітному полі існує таке співвідношення

$$\operatorname{Re} \sigma_{xy}(\omega, \mathbf{H}) = \operatorname{Re} \sigma_{yx}(\omega, -\mathbf{H}).$$

Останньому результату можна надати і більш загальний вигляд. Для цього використаємо вирази для компонент тензора електропровідності через комутаторну функцію Гріна, побудовану на операторах струму і дипольного

моменту. Перший з них, як уже зазначалось вище, лінійний за швидкістю, другий від швидкості не залежить, тому матимемо

$$\left\langle \left\langle D_y(t_2), I_x(t_1) \right\rangle_- \right\rangle_{\omega \mathbf{H}} = - \left\langle \left\langle I_x(t_1) D_x(t_2) \right\rangle_- \right\rangle_{\omega - \mathbf{H}}.$$

У лівій частині рівності, помінявши місцями оператори, ми лише поміняємо знак комутатора, тому

$$(2.84) \quad \boxed{\sigma_{xy}(\omega, \mathbf{H}) = \sigma_{yx}(\omega, -\mathbf{H})}.$$

Зауважимо, що у сталому і однорідному магнітному полі інші недиагональні компоненти тензора електропровідності відсутні. Аналогічне співвідношення має місце і для компонент тензора електронного внеску в теплопровідність та термо-е.р.с.

Розглянемо тепер кінетичні явища в разі одночасної дії зовнішнього електричного поля і градієнта температури для однорідної та ізотропної системи у відсутності зовнішнього магнітного поля. Тоді всі кінетичні коефіцієнти будуть скалярними, і легко встановити зв'язок між перехресними кінетичними коефіцієнтами

$$\mathbf{I}_Q(t) = L_Q(t) \mathbf{E}(t) - L_{QT}(t) \frac{\nabla T}{T},$$

$$\mathbf{I}_T(t) = L_{TQ}(t) \mathbf{E}(t) - L_T(t) \frac{\nabla T}{T}.$$

Оскільки оператор потоку тепла є сумою лінійного і кубічного за швидкістю доданків, тобто є непарним щодо швидкості, а кінетичні коефіцієнти, що визначають перехресні процеси, відрізняються лише порядком операторів струму і тепла, то, очевидно,

$$\operatorname{Re} L_{YQ}(\omega) = \operatorname{Re} L_{QT}(\omega).$$

Використання ж комутаторних функцій Гріна, побудованих на операторах струму і дипольного моменту, для переносу заряду та їхніх аналогів для переносу тепла дозволяє отримати і найбільш загальне співвідношення

$$(2.85) \quad \boxed{L_{YQ}(\omega) = L_{QT}(\omega)}.$$

Якщо зовнішнє магнітне поле у попередній задачі присутнє, то система втрачає ізотропність і наведені співвідношення стають тензорними

$$I_{Q\alpha}(t) = \sum_{\beta=1}^3 L_{Q\alpha\beta}(t) E_{\beta}(t) - \sum_{\beta=1}^3 L_{QT\alpha\beta}(t) \left( \frac{\nabla T}{T} \right)_{\beta},$$

$$I_{T\alpha}(t) = \sum_{\beta=1}^3 L_{TQ\alpha\beta}(t) E_{\beta}(t) - \sum_{\beta=1}^3 L_{T\alpha\beta}(t) \left( \frac{\nabla T}{T} \right)_{\beta}.$$

Тепер співвідношення Кельвіна - Онзагера мають дійсно нетривіальний характер. Їх існування різко зменшує кількість незалежних фізичних явищ, пов'язаних з переносом заряду і тепла у системі, що описуються останніми співвідношеннями. Для отримання співвідношення Кельвіна - Онзагера останні два співвідношення слід записати у вигляді однієї суми

$$(2.86) \quad I_{\alpha}(t) = \sum_{\beta=1}^6 L_{\alpha\beta}(t) X_{\beta}(t),$$

де вектори струму і зовнішнього збурення, а також тензор відгуку системи, мають такі компоненти:

$$(2.87) \quad \mathbf{I} = (I_{Qx}, I_{Qy}, I_{Qz}, I_{Tx}, I_{Ty}, I_{Tz}),$$

$$(2.88) \quad \mathbf{X} = \left( E_x, E_y, E_z, \left( \frac{\nabla T}{T} \right)_x, \left( \frac{\nabla T}{T} \right)_y, \left( \frac{\nabla T}{T} \right)_z \right),$$

$$(2.89) \quad L = \begin{pmatrix} L_{Qxx} & L_{Qxy} & L_{Qxz} & L_{QTxx} & L_{QTxy} & L_{QTxz} \\ L_{Qyx} & L_{Qyy} & L_{Qyz} & L_{QTyx} & L_{QTy y} & L_{QTy z} \\ L_{Qzx} & L_{Qzy} & L_{Qzz} & L_{QTzx} & L_{QTzy} & L_{QTzz} \\ L_{TQxx} & L_{TQxy} & L_{TQxz} & L_{Txx} & L_{Txy} & L_{Txz} \\ L_{TQyx} & L_{TQyy} & L_{TQyz} & L_{Tyx} & L_{Tyy} & L_{Tyz} \\ L_{TQzx} & L_{TQzy} & L_{TQzz} & L_{Tzx} & L_{Tzy} & L_{Tzz} \end{pmatrix}.$$

Співвідношення Кельвіна - Онзагера мають тепер місце для компонент останнього тензора

$$(2.90) \quad \boxed{L_{\alpha\beta}(\omega, \mathbf{H}) = L_{\beta\alpha}(\omega, -\mathbf{H})}.$$

Тут ми врахували той факт, що всі оператори, з яких будуються компоненти останнього тензора, непарні щодо швидкості і ермітові.

## 2.10. Температурні (Мацубарівські) функції Гріна

Температурні функції Гріна (Мацубарівські) вважаються дуже зручними для тих задач, де температурна залежність шуканої фізичної характеристики системи є суттєвою. Це не означає, що відповідна задача не може бути розв'язана за допомогою інших функцій Гріна, але існують цілі класи задач, де використання температурних функцій Гріна стало переважаючим: [40], [46], [47]. Тут ми розглянемо температурні функції

Гріна лише для повноти розгляду і дуже побіжно. Температурна функція Гріна, побудована на двох операторах  $A$  і  $B$ , визначається так

$$\langle\langle A(\tau)B(\tau') \rangle\rangle_{\pm} = -\frac{1}{\hbar} \langle T_{\tau} \{A(\tau)B(\tau')\}_{\pm} \rangle.$$

Тут параметр  $\tau$  змінюється в інтервалі  $0 \leq \tau \leq \beta = 1/k_B T$ , відповідно  $-\beta \leq \tau - \tau' \leq \beta$ . Кутові дужки як завжди позначають усереднення за канонічним ансамблем Гібса, оператори задані у Гайзенберґівському представленні але із заміною  $it/\hbar$  на параметр  $\tau$

$$A(\tau) = \exp(H\tau)A\exp(-H\tau).$$

Оператор температурного упорядкування  $T_{\tau}$  визначається так

$$T_{\tau} \{A(\tau)B(\tau')\}_{\pm} = \begin{cases} A(\tau)B(\tau'), & \tau > \tau' \\ \mp B(\tau')A(\tau), & \tau < \tau' \end{cases}.$$

Температурні функції Гріна, що містять знак "+", звичайно використовуються для опису Бозе-частинок, знак "-" - для опису Фермі-частинок Розглянемо тепер кореляційні функції:

$$\langle A(\tau)B(\tau') \rangle = Q^{-1}(\beta, V, N) * \sum_{n,m} \exp(-\beta\varepsilon_n) A_{nm}(0) B_{mn}(0) \exp[(\varepsilon_n - \varepsilon_m)(\tau - \tau')],$$

$$\langle B(\tau')A(\tau) \rangle = Q^{-1}(\beta, V, N) * \sum_{n,m} \exp(-\beta\varepsilon_n) B_{nm}(0) A_{mn}(0) \exp[(\varepsilon_n - \varepsilon_m)(\tau' - \tau)].$$

Циклічна перестановка операторів, що не змінює шпуру, дозволяє записати останній вираз так

$$\langle B(\tau')A(\tau) \rangle = Q^{-1}(\beta, V, N) * \sum_{n,m} \exp(-\beta\varepsilon_m) A_{mn}(0) B_{nm}(0) \exp[(\varepsilon_m - \varepsilon_n)(\tau - \tau' + \beta)].$$

Порівнюючи вирази для двох різних кореляційних функцій, помічаємо, що

$$\langle B(\tau')A(\tau) \rangle = \langle A(\tau + \beta)B(\tau') \rangle = \langle A(\tau)B(\tau' - \beta) \rangle.$$

Останнє співвідношення для кореляційних функцій приводить до відповідних співвідношень для функцій Гріна, побудованих на цих кореляційних функціях:

$$\langle\langle B(\tau')A(\tau) \rangle\rangle_{+} = -\langle\langle A(\tau + \beta)B(\tau') \rangle\rangle_{+} = -\langle\langle A(\tau)B(\tau' - \beta) \rangle\rangle_{+}.$$

$$\langle\langle B(\tau')A(\tau)\rangle\rangle_{-} = \langle\langle A(\tau+\beta)B(\tau')\rangle\rangle_{-} = \langle\langle A(\tau)B(\tau'-\beta)\rangle\rangle_{-},$$

що доводиться безпосередньою перевіркою.

Оскільки аргументи температурної функції Гріна належать скінченному інтервалу, то функція Гріна може бути розкладена у ряд Фур'є за своїми аргументами

$$\langle\langle A(\tau)B(\tau')\rangle\rangle_{\pm} = \frac{1}{\beta} \sum_n \langle\langle A(\tau)B(\tau')\rangle\rangle_{\pm, \omega_n} \exp[-i\omega_n(\tau-\tau')],$$

де коефіцієнти Фур'є визначаються так

$$\langle\langle A(\tau)B(\tau')\rangle\rangle_{\pm, \omega_n} = \int_{-\beta}^{\beta} \langle\langle A(\tau)B(\tau')\rangle\rangle_{\pm} \exp[i\omega_n(\tau-\tau')] d(\tau-\tau').$$

Останній інтеграл можна подати і так

$$\langle\langle A(\tau)B(0)\rangle\rangle_{\pm, \omega_n} = \int_{-\beta}^{\beta} \langle\langle A(\tau)B(0)\rangle\rangle_{\pm} \exp(i\omega_n\tau) d\tau.$$

Відповідно

$$\begin{aligned} \langle\langle B(0)A(\tau)\rangle\rangle_{\pm, \omega_n} &= \langle\langle B(-\tau)A(0)\rangle\rangle_{\pm, \omega_n} = \\ &= \int_{-\beta}^{\beta} \langle\langle B(-\tau)A(0)\rangle\rangle_{\pm} \exp(i\omega_n\tau) d\tau. \end{aligned}$$

Спектр частот для різних температурних функцій Гріна можна отримати, порівнюючи їх ряди Фур'є. Дійсно, розглянемо такі ряди Фур'є:

$$\begin{aligned} \langle\langle A(\tau+\beta)B(\tau')\rangle\rangle_{+} &= \\ &= \frac{1}{\beta} \sum_n \langle\langle A(\tau+\beta)B(\tau')\rangle\rangle_{+, \omega_n} \exp[-i\omega_n(\tau+\beta-\tau')], \\ \langle\langle B(\tau')A(\tau)\rangle\rangle_{+} &= \frac{1}{\beta} \sum_n \langle\langle B(\tau')A(\tau)\rangle\rangle_{+, \omega_n} \exp[-i\omega_n(\tau-\tau')]. \end{aligned}$$

Оскільки

$$\langle\langle B(\tau')A(\tau)\rangle\rangle_{+} = -\langle\langle A(\tau+\beta)B(\tau')\rangle\rangle_{+},$$

то, підставивши сюди обидва ряди, можна отримати таке співвідношення між коефіцієнтами Фур'є

$$\left\langle \left\langle B(\tau')A(\tau) \right\rangle_+ \right\rangle_{\omega_n} = - \left\langle \left\langle A(\tau+\beta)B(\tau') \right\rangle_+ \right\rangle_{\omega_n} \exp[-i\omega_n\beta].$$

Остання рівність можлива лише за умови, що

$$\left\langle \left\langle B(\tau')A(\tau) \right\rangle_+ \right\rangle_{\omega_n} = \left\langle \left\langle A(\tau+\beta)B(\tau') \right\rangle_+ \right\rangle_{\omega_n}$$

і

$$\exp[-i\omega_n\beta] = -1.$$

Оскільки у показниковій формі запису комплексних чисел

$$-1 = \exp[i\pi(2n+1)],$$

то

$$\exp[-i\omega_n\beta] = \exp[i\pi(2n+1)].$$

Звідси

$$\omega_n = \pi(2n+1)/\beta.$$

Отже, для цих температурних функцій Гріна відмінними від нуля є лише непарні частоти. Тут  $n$  - довільне ціле число.

Аналогічним чином можна отримати і співвідношення

$$\left\langle \left\langle B(\tau')A(\tau) \right\rangle_- \right\rangle_{\omega_n} = \left\langle \left\langle A(\tau+\beta)B(\tau') \right\rangle_- \right\rangle_{\omega_n} \exp[-i\omega_n\beta].$$

Звідси

$$\left\langle \left\langle B(\tau')A(\tau) \right\rangle_- \right\rangle_{\omega_n} = \left\langle \left\langle A(\tau+\beta)B(\tau') \right\rangle_- \right\rangle_{\omega_n},$$

$$\exp[-i\omega_n\beta] = 1.$$

Оскільки

$$1 = \exp(2i\pi n),$$

то

$$\omega_n = 2\pi n/\beta.$$

Отже, для цих температурних функцій Гріна відмінними від нуля є лише парні частоти. Знайдемо тепер спектральні інтенсивності (коефіцієнти Фур'є) температурних функцій Гріна:

$$\begin{aligned} \left\langle A(\tau)B(\tau') \right\rangle_{\omega_k} &= Q^{-1}(\beta, V, N) * \\ &* \sum_{n,m} \exp(-\beta\varepsilon_n) A_{nm}(0) B_{mn}(0) * \\ &* \frac{\exp[\beta(\varepsilon_n - \varepsilon_m + i\omega_k)] - \exp[\beta(\varepsilon_n - \varepsilon_m - i\omega_k)]}{\varepsilon_n - \varepsilon_m + i\omega_k}, \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \langle B(\tau')A(\tau) \rangle_{\omega_k} &= Q^{-1}(\beta, V, N) * \\ &* \sum_{n,m} \exp(-\beta \varepsilon_n) B_{nm}(0) A_{mn}(0) * \\ &* \frac{\exp[\beta(\varepsilon_n - \varepsilon_m + i\omega_k)] - \exp[\beta(\varepsilon_n - \varepsilon_m - i\omega_k)]}{\varepsilon_n - \varepsilon_m + i\omega_k} . \end{aligned}$$

Після елементарних перетворень

$$\begin{aligned} \langle A(\tau)B(\tau') \rangle_{\omega_k} &= Q^{-1}(\beta, V, N) * \\ &* \sum_{n,m} \exp(-\beta \varepsilon_n) A_{nm}(0) B_{mn}(0) \frac{\pm \exp[\beta(\varepsilon_n - \varepsilon_m)] - 1}{\varepsilon_n - \varepsilon_m + i\omega_k} , \\ \langle B(\tau')A(\tau) \rangle_{\omega_k} &= Q^{-1}(\beta, V, N) * \\ &* \sum_{n,m} \exp(-\beta \varepsilon_n) B_{nm}(0) A_{mn}(0) \frac{\pm \exp[-\beta(\varepsilon_n - \varepsilon_m)] - 1}{-\varepsilon_n + \varepsilon_m + i\omega_k} , \end{aligned}$$

де знак "+" - для додатних частот, знак "-" - для від'ємних частот.

Нехай  $\tau > \tau'$ , тоді температурну функцію Гріна можна подати у вигляді такого інтеграла

$$\langle \langle A(\tau)B(0) \rangle_{\pm} \rangle_{\omega_n} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_{AB}(\omega) [1 \pm \exp(-\beta\hbar\omega)]}{i\omega_n - \omega} d\omega ,$$

де

$$\begin{aligned} J_{AB}(\omega) &= Q^{-1}(\beta, V, N) * \\ &* \sum_{n,m} \exp(-\beta \varepsilon_n) A_{nm}(0) B_{mn}(0) \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_m + \hbar\omega) \end{aligned}$$

- спектральна інтенсивність двочасової кореляційної функції, побудованої на тих самих операторах,

$$\langle A(t)B(t') \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J_{AB}(\omega) \exp[-i\omega(t-t')] d\omega .$$

Через зазначену спектральну інтенсивність можна виразити і двочасову загаяну функцію Гріна, побудовану на тих самих операторах

$$\left\langle \left\langle A(t)B(t') \right\rangle_{\pm} \right\rangle_{\omega+i\delta} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_{AB}(\omega')[1 \pm \exp(-\beta\hbar\omega)]}{\omega - \omega' + i\delta} d\omega .$$

В останньому виразі знаки "+" і "-" означають антикомутаторну або комутаторну функцію Гріна. Порівнюючи спектральні зображення температурної та загальної функцій Гріна, побудованих на тих самих операторах, можна дійти висновку, що на дискретній множині точок

$$\left\langle \left\langle A(t)B(t') \right\rangle_{\pm} \right\rangle_{i\omega_n - \delta} = \left\langle \left\langle A(\tau)B(\tau') \right\rangle_{\pm} \right\rangle_{i\omega_n} .$$

Аналогічний вигляд має і зв'язок температурної функції Гріна з передуючою функцією Гріна

$$\left\langle \left\langle A(t)B(t') \right\rangle_{\pm} \right\rangle_{-i\omega_n + \delta} = \left\langle \left\langle A(\tau)B(\tau') \right\rangle_{\pm} \right\rangle_{-i\omega_n} .$$

## Глава 3

### Ідеальний електронний газ

Для переважної більшості простих рідких та аморфних металів і значної кількості перехідних металів наближення майже вільних електронів [49] - [52] є добрим [1], [4] - [7]. У цьому наближенні електрон-іонна

взаємодія розглядається як збурення, а для електронної підсистеми найчастіше використовуються дві моделі: модель невзаємодіючого електронного газу і модель випадкових фаз [53], [54]. Однаковою мірою ці наближення використовуються й у теорії плазми (дивись, наприклад, [55]). У цій главі ми розглянемо першу з цих моделей.

### 3.1. Одноелектронні функції Гріна

Розглянемо загаяну, передуючу і причинну функції Гріна, побудовані на парі операторів народження і знищення електронів у станах з даним значенням хвильового вектора. Зазначена загаяна антикомутативна функція має вигляд

$$(3.1) \quad \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1), a_{\mathbf{k}}(t_2) \right\rangle_+ \right\rangle = \\ = \frac{1}{i\hbar} \Theta(t_1 - t_2) \left\langle \left[ a_{\mathbf{k}}^+(t_1), a_{\mathbf{k}}(t_2) \right]_+ \right\rangle \exp[-\delta(t_1 - t_2)].$$

Щоб не виникало невизначеності, позначатимемо антикомутатори явно за допомогою відповідного нижнього індексу. Ця функція, як буде видно з подальшого, є найбільш простою функцією Гріна зазначеної структури. Для операторів, у тому числі для операторів народження і знищення електронів, що вважаються не залежними явно від часу, використовуватимемо представлення Гайзенберга

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

де

$$(3.2) \quad H = H_0 - \mu N = \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}}$$

- гамільтоніан невзаємодіючого електронного газу, кутові дужки позначають усереднення за великим канонічним ансамблем Гібса.

Для ідеального електронного газу зазначені вище функції Гріна можуть бути знайдені безпосередньо, без використання спеціальної техніки, що надалі нами і буде виконано. Крім того, аналогічні результати можуть

бути отримані і при використанні рівнянь руху для знаходження загаяних і передуючих функцій Гріна.

Легко перевірити, що оператори народження і знищення наступним чином комутують з гамільтоніаном невзаємодіючого електронного газу в довільному степеню

$$\begin{aligned} [H, a_{\mathbf{k}}^+] &= (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) a_{\mathbf{k}}^+, \\ [H, a_{\mathbf{k}}] &= -(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) a_{\mathbf{k}}, \\ [H^2, a_{\mathbf{k}}^+] &= (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^2 a_{\mathbf{k}}^+, \\ [H^2, a_{\mathbf{k}}] &= (-1)^2 (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^2 a_{\mathbf{k}}, \\ \dots\dots\dots \\ [H^n, a_{\mathbf{k}}^+] &= (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^n a_{\mathbf{k}}^+, \\ [H^n, a_{\mathbf{k}}] &= (-1)^n (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^n a_{\mathbf{k}}, \\ \dots\dots\dots \end{aligned}$$

Так само оператори народження і знищення комутують і з операторами, що можуть бути подані степеневими рядами за степенями гамільтоніана невзаємодіючого електронного газу

$$\begin{aligned} \left[ \exp\left(\pm \frac{i}{\hbar} Ht\right), a_{\mathbf{k}}^+ \right] &= \exp\left[\pm \frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)t\right], \\ \left[ \exp\left(\pm \frac{i}{\hbar} Ht\right), a_{\mathbf{k}} \right] &= \exp\left[\mp \frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)t\right]. \end{aligned}$$

Наслідком всіх попередніх співвідношень комутації для невзаємодіючого електронного газу є можливість подання часової залежності операторів народження і знищення у звичайній функціональній формі:

$$(3.3) \quad a_{\mathbf{k}}(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} Ht\right) a_{\mathbf{k}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Ht\right) = a_{\mathbf{k}} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)t\right],$$

$$(3.4) \quad a_{\mathbf{k}}^+(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Ht\right) a_{\mathbf{k}}^+ \exp\left(\frac{i}{\hbar} Ht\right) = a_{\mathbf{k}}^+ \exp\left[+\frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)t\right],$$

Ця обставина дозволяє записати шукану функцію Гріна у вигляді

$$\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1), a_{\mathbf{k}}(t_2) \right\rangle_+ \right\rangle = \frac{1}{i\hbar} \Theta(t_1 - t_2) \exp[-\delta(t_1 - t_2)]^*$$

$$* \left\langle \left[ a_{\mathbf{k}}^+, a_{\mathbf{k}} \right]_+ \right\rangle \exp \left[ \frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)(t_1 - t_2) \right].$$

Враховуючи антикомутативність операторів народження і знищення

$$\left[ a_{\mathbf{k}}^+, a_{\mathbf{k}'} \right]_+ = \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'),$$

шукану загаяну функцію Гріна можна записати тепер так

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1), a_{\mathbf{k}}(t_2) \right\rangle_+ \right\rangle &= \frac{1}{i\hbar} \Theta(t_1 - t_2) \exp[-\delta(t_1 - t_2)] * \\ &* \exp \left[ \frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)(t_1 - t_2) \right]. \end{aligned}$$

Її фур'є-образ за часом буде наступним

$$(3.5) \quad \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1), a_{\mathbf{k}}(t_2) \right\rangle_+ \right\rangle_{\omega+i\delta} = \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \hbar\omega + i\delta}.$$

Уявна частина цієї функції Гріна буде найпростішою серед усіх можливих функції Гріна і матиме вигляд

$$(3.6) \quad \text{Im} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1), a_{\mathbf{k}}(t_2) \right\rangle_+ \right\rangle_{\omega+i\delta} = -\pi\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \hbar\omega).$$

Ми навели уявну частину відповідної функції Гріна, оскільки саме її доцільно використовувати для знаходження закону розподілу електронів провідності, або їх густини станів. З попереднього безпосередньо випливає й таке узагальнення одноелектронної загаяної функції Гріна

$$(3.7) \quad \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1), a_{\mathbf{k}'}(t_2) \right\rangle_+ \right\rangle_{\omega+i\delta} = \frac{\Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \hbar\omega + i\delta}.$$

Подібний вигляд має і передуюча одноелектронна функція Гріна

$$(3.8) \quad \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1), a_{\mathbf{k}'}(t_2) \right\rangle_+ \right\rangle_{\omega-i\delta} = \frac{\Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \hbar\omega - i\delta}.$$

Розглянемо мультиплікативну загаяну функцію Гріна

$$(3.9) \quad \begin{aligned} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1) a_{\mathbf{k}}(t_2) \right\rangle \right\rangle &= \\ &= \frac{1}{i\hbar} \Theta(t_1 - t_2) \exp[-\delta(t_1 - t_2)] \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1) a_{\mathbf{k}}(t_2) \right\rangle. \end{aligned}$$

Аналогічно до попереднього для її фур'є-образу можна отримати вираз

$$\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1) a_{\mathbf{k}'}(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta} = \frac{\langle a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}'} \rangle}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \hbar\omega + i\delta} .$$

Насамперед термодинамічне середнє для ідеального газу, оскільки він є однорідним та ізотропним, має залежати лише від різниці хвильових векторів, а не від кожного окремо. Це можливо лише в разі, якщо

$$\langle a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}'} \rangle = \langle a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} \rangle \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') .$$

Термодинамічне середнє може бути безпосередньо знайдене з властивостей хвильової функції основного стану електронного газу лише для нульової температури. Дійсно, оскільки результат дії на хвильову функцію основного стану в зображенні вторинного квантування оператора знищення електронів  $a_{\mathbf{k}}$  за означенням такий

$$a_{\mathbf{k}} |0, \dots, n_{\mathbf{k}}, \dots, 0\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}}} |0, \dots, n_{\mathbf{k}} - 1, \dots, 0\rangle ,$$

де  $n_{\mathbf{k}}$  - кількість електронів у стані з хвильовим вектором  $\mathbf{k}$ , відповідно

$$a_{\mathbf{k}}^+ |0, \dots, n_{\mathbf{k}} - 1, \dots, 0\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}}} |0, \dots, n_{\mathbf{k}}, \dots, 0\rangle$$

і

$$\langle 0, \dots, n_{\mathbf{k}}, \dots, 0 | 0, \dots, n_{\mathbf{k}}, \dots, 0 \rangle = 1 ,$$

то

$$\langle a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}'} \rangle = n_{\mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') .$$

Очевидно, що для фермі-частинок можливі лише варіанти  $n_{\mathbf{k}} = 0, 1$ . Якщо електронний газ знаходиться в основному стані, тобто його температура дорівнює нулю, то всі стани нижче рівня Фермі містять по одному електрону, вище рівня Фермі - порожні. Отже,

$$n_{\mathbf{k}} = \Theta(\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}}) .$$

Остаточно для нульової температури фур'є-образ мультиплікативної функції Гріна буде таким

$$(3.10) \quad \boxed{\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1) a_{\mathbf{k}'}(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta} = \frac{\Theta(\mu - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \hbar\omega + i\delta} .}$$

Для довільної температури термодинамічне середнє не можна знайти безпосередньо, і

$$(3.11) \quad \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1) a_{\mathbf{k}'}(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta} = \frac{\langle a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} \rangle \Delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}')}{\varepsilon_k - \mu + \hbar\omega + i\delta}.$$

Зауважимо, що для знаходження термодинамічного середнього зручно використати антикомутативну функцію Гріна і відповідне спектральне співвідношення або температурну (Мацубарівську) функцію Гріна, що і буде виконано нижче. Аналогічним чином визначається і передуюча функція Гріна

$$(3.12) \quad \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1) a_{\mathbf{k}'}(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega-i\delta} = \frac{\langle a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} \rangle \Delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}')}{\varepsilon_k - \mu + \hbar\omega - i\delta}.$$

Причинна функція Гріна також може бути знайдена безпосередньо. За означенням одноелектронної причинної функції Гріна

$$(3.13) \quad \left\langle T \left\{ a_{\mathbf{k}}^+(t_1), a_{\mathbf{k}'}(t_2) \right\} \right\rangle = \frac{1}{i\hbar} * \begin{cases} \Theta(t_1 - t_2) \exp[-\delta(t_1 - t_2)] \langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1) a_{\mathbf{k}'}(t_2) \rangle, & t_1 > t_2 \\ -\Theta(t_2 - t_1) \exp[-\delta(t_2 - t_1)] \langle a_{\mathbf{k}'}(t_2) a_{\mathbf{k}}^+(t_1) \rangle, & t_2 > t_1. \end{cases}$$

Фактично, причинна функція Гріна побудована з двох мультиплікативних загаяної й передуючої функцій Гріна подібної структури. Аналогічно попередньому легко знаходимо:

$$(3.14) \quad \left\langle T \left\{ a_{\mathbf{k}}^+(t_1), a_{\mathbf{k}'}(t_2) \right\} \right\rangle_{\omega} = \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \left[ \frac{\langle a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} \rangle}{\varepsilon_k - \mu + \hbar\omega + i\delta} + \frac{\langle a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+ \rangle}{\varepsilon_k - \mu + \hbar\omega - i\delta} \right].$$

Отриманий вираз для причинної функції Гріна ідеального газу вірний для довільних температур, але особливо просто він виглядає для нульової температури. У цьому разі він матиме вигляд

$$(3.15) \quad \left\langle T \left\{ a_{\mathbf{k}}^+(t_1), a_{\mathbf{k}'}(t_2) \right\} \right\rangle_{\omega} =$$

$$= \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \left[ \frac{\Theta(\varepsilon_k - \mu)}{\varepsilon_k - \mu + \hbar\omega + i\delta} + \frac{1 - \Theta(\varepsilon_k - \mu)}{\varepsilon_k - \mu + \hbar\omega - i\delta} \right].$$

Для енергії, меншої за енергію Фермі, буде лише перший доданок. Для енергії, більшої за енергію Фермі, буде лише другий доданок. Відміна цих доданків полягає лише у знаку перед  $\delta$ . Саме тому при нульовій температурі вираз для причинної функції Гріна можна записати більш компактно, а саме

$$(3.16) \quad \left\langle T \left\{ a_{\mathbf{k}}^+(t_1) a_{\mathbf{k}'}(t_2) \right\} \right\rangle_{\omega} = \frac{\Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}{\varepsilon_k - \mu + \hbar\omega + i\delta \operatorname{sign}(\mu - \varepsilon_k)},$$

де

$$\operatorname{sign}(\mu - \varepsilon_k) = \begin{cases} 1, & \mu - \varepsilon_k > 0 \\ -1, & \mu - \varepsilon_k < 0 \end{cases}$$

Тобто причинна функція Гріна аналітична в усій комплексній площині за виключенням двох особливих точок - полюсів першого порядку, що лежать по одному у верхній та нижній півплощинах нескінченно близько до дійсної осі. Між трьома функціями Гріна, як видно з отриманих результатів, при нульовій температурі існують такі співвідношення

$$(3.17) \quad \operatorname{Re} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1) a_{\mathbf{k}'}(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta} = \operatorname{Re} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1) a_{\mathbf{k}'}(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega-i\delta} = \\ = \operatorname{Re} \left\langle T \left\{ a_{\mathbf{k}}^+(t_1), a_{\mathbf{k}'}(t_2) \right\} \right\rangle_{\omega},$$

$$(3.18) \quad \operatorname{Im} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1) a_{\mathbf{k}'}(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta} = -\operatorname{Im} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1) a_{\mathbf{k}'}(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega-i\delta},$$

$$(3.19) \quad \operatorname{Im} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1) a_{\mathbf{k}'}(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta} = \left\langle T \left\{ a_{\mathbf{k}}^+(t_1), a_{\mathbf{k}'}(t_2) \right\} \right\rangle_{\omega} \operatorname{sign}(\varepsilon_k - \mu),$$

$$(3.20) \quad \operatorname{Im} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1) a_{\mathbf{k}'}(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega-i\delta} = -\left\langle T \left\{ a_{\mathbf{k}}^+(t_1), a_{\mathbf{k}'}(t_2) \right\} \right\rangle_{\omega} \operatorname{sign}(\varepsilon_k - \mu).$$

Насправді ці співвідношення є універсальними і вірні за наявності взаємодії.

### 3.2. Закон розподілу

Закон розподілу для ідеального електронного газу можна знайти використанням спектрального співвідношення для відповідної загаяної або передуючої функції Гріна. Найзручнішою тут є антикомутативна одноелектронна функція Гріна. Спектральне співвідношення для неї таке



$$\begin{aligned} & \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1), a_{\mathbf{k}}(t_2) \right\rangle_+ \right\rangle_{\omega-i\delta} - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1), a_{\mathbf{k}}(t_2) \right\rangle_+ \right\rangle_{\omega+i\delta} = \\ & = \frac{i}{\hbar} [1 + \exp(-\beta\hbar\omega)] \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1) a_{\mathbf{k}}(t_2) \right\rangle_{\omega}. \end{aligned}$$

Звідси

$$\begin{aligned} \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1) a_{\mathbf{k}}(t_2) \right\rangle &= -\frac{\hbar}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \exp[-i\omega(t_1 - t_2)]^* \\ & * \frac{\text{Im} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1), a_{\mathbf{k}}(t_2) \right\rangle_+ \right\rangle_{\omega+i\delta}}{1 + \exp(-\beta\hbar\omega)}, \end{aligned}$$

або

$$\left\langle a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} \right\rangle = -\frac{\hbar}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\text{Im} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1), a_{\mathbf{k}}(t_2) \right\rangle_+ \right\rangle_{\omega+i\delta}}{1 + \exp(-\beta\hbar\omega)}.$$

На основі результату попереднього параграфу

$$\text{Im} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1), a_{\mathbf{k}}(t_2) \right\rangle_+ \right\rangle_{\omega+i\delta} = -\pi \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \hbar\omega),$$

для закону розподілу ідеального електронного газу отримаємо формулу Фермі - Дірака

$$(3.21) \quad \left\langle a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} \right\rangle = n(k) = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)] + 1}.$$

Саме цей вираз для закону розподілу слід використовувати у виразах для інших одноелектронних загаяних, передуючих і причинних функцій Гріна для довільних температур. У разі нульової температури функція Фермі - Дірака має вигляд сходинки із одиничним стрибком на енергії Фермі. Хімічний потенціал електронного газу при нульовій температурі, як буде показано далі, збігається з енергією Фермі. У міру зростання температури ця сходинка розмивається.

Закон розподілу  $n(k)$  має сенс кількості електронів у даному стані лише для нульової температури. Для відмінної від нуля температури функція  $n(k)$  має сенс ймовірності знаходження електрона у стані з даним хвильовим вектором. Крім хвильового вектора стан вільного електрона характеризується ще спіном, проекція якого на виділений напрямок має два різних значення. При цьому закон розподілу ідеального електронного газу у

відсутності зовнішнього магнітного поля від спіну не залежить. Оскільки у кожному стані з конкретним значенням хвильового вектора і спіну може знаходитись лише один електрон, а у стані, що визначаються лише хвильовим вектором - два електрони, то, за означенням математичного очікування, середня кількість електронів у системі, що для замкненої системи просто збігається з кількістю електронів, визначається так

$$\sum_k 2n(k) = N .$$

Тут підумування ведеться лише за хвильовим вектором. Звичайно останню рівність для електронних станів пишуть у вигляді

$$(3.22) \quad \sum_k 1n(k) = N ,$$

маючи на увазі, що підсумування ведеться не лише за хвильовими векторами, але і за значенням проекції спіну. У випадках, коли вираз під знаком суми від спіну не залежить, спінову змінну як індекс сумування звичайно не пишуть, але про неї пам'ятають. При цьому коефіцієнт 2 появляється як множник при переході від підсумування за хвильовим вектором до інтегрування. Якщо підсумування ведеться за імпульсом, що передається електроном або електрону при розсіюванні, то замість коефіцієнта 2 з'являється коефіцієнт 1. Отже, при спрощеному запису суми варто бути уважним щодо сенсу хвильового вектора, який відіграє роль індексу підсумування. Надалі ми використовуватимемо, дотримуючись традиції, саме другий спосіб запису. Остання умова ще називається умовою нормування. Саме з неї ми можемо знайти хімічний потенціал електронного газу як функцію температури.

Розглянемо тепер поведінку закону розподілу для дуже високих температур. Для низьких температур відповідна ймовірність близька або до одиниці, або до нуля. Для дуже високих температур вона завжди близька до нуля. Умова  $n(k) \ll 1$  для всіх значень хвильового вектора рівноцінна умові  $\exp[\beta(\varepsilon_k - \mu)] \gg 1$ . Останнє означає, що закон розподілу для високих температур матиме вигляд

$$n(k) = \exp[-\beta(\varepsilon_k - \mu)] .$$

Його зручно записати так

$$n(k) = C \exp(-\beta\varepsilon_k) ,$$

де введено позначення

$$C = \exp(\beta\mu) .$$

Сталу  $C$  можна знайти з умови нормування. Перейдемо у цій умові від підсумування до інтегрування за відомою формулою

$$\sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} dk k^2 n(k) \int d\Omega .$$

Детальне пояснення такого переходу міститься у наступному параграфі. Оскільки закон розподілу не залежить від кутів, то

$$\int d\Omega = 4\pi .$$

Тоді

$$\sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) = C \frac{V}{\pi^2} \int_0^{\infty} dk k^2 \exp(-\beta \varepsilon_k) .$$

Для обчислення інтеграла використаємо інтеграл Пуасона

$$(3.23) \quad \int_0^{\infty} dx \exp(-\alpha x^2) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} .$$

Диференціюємо обидві частини цього виразу за  $\alpha$ . У результаті

$$\int_0^{\infty} dx x^2 e^{-\alpha x^2} = \frac{1}{4} \frac{\pi^{1/2}}{\alpha^{3/2}} .$$

Якщо покласти

$$\alpha = \frac{\hbar^2}{2mk_B T} ,$$

то

$$\int_0^{\infty} dk k^2 \exp\left[-\frac{\hbar^2 k^2}{2mk_B T}\right] = \frac{1}{4} \frac{\pi^{1/2} (2mk_B T)^{3/2}}{\hbar^3} .$$

Таким чином,

$$\frac{V}{\pi^2} C \cdot \frac{1}{4} \frac{\pi^{1/2} (2mk_B T)^{3/2}}{\hbar^3} = N .$$

Звідки

$$C = 4\pi^3 \hbar^3 n \frac{1}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} ,$$

де  $n = N/V$  - середня густина електронів. Закон розподілу матиме вигляд

$$(3.24) \quad n(k) = \frac{4\pi^3 \hbar^3 n}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left[-\frac{\hbar^2 k^2}{2m k_B T}\right].$$

Останній результат можна виразити і через швидкість електронів

$$v = \frac{\hbar k}{m}.$$

У цьому разі

$$n(v) = \frac{4\pi^3 \hbar^3 n}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right].$$

Якщо розглядати електронний газ з квантовомеханічної точки зору, виходячи з існування дискретного набору станів, у яких знаходиться електрон, то статистичні властивості електронного газу доцільно описувати за допомогою закону розподілу  $n(k)$ . Якщо розглядати електронний газ з класичної точки зору, то у відсутності взаємодії єдиним параметром, що характеризує стан електрона, є його швидкість. Цей параметр змінюється неперервно, і статистичні властивості електронного газу доцільно описувати за допомогою густини розподілу  $f(\mathbf{v})$ . За означенням

$$dp(\mathbf{v}) = f(\mathbf{v})d\mathbf{v}$$

- ймовірність знаходження електрона у стані з швидкістю  $\mathbf{v}$ , що належить інтервалу  $[\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}]$ . Із загальних принципів статистичної фізики випливає, що густина розподілу

$$f(\mathbf{v}) = C \exp\left[-\frac{\varepsilon_k(\mathbf{v})}{k_B T}\right],$$

де кінетична енергія

$$\varepsilon(\mathbf{v}) = \frac{mv^2}{2}.$$

Сталу  $C$  можна знайти з умови нормування

$$\int f(\mathbf{v})d\mathbf{v} = 1.$$

Абсолютно аналогічно попереднього знаходимо

$$(3.25) \quad f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right].$$

Густина цього розподілу називається густиною розподілу Максвелла. Порівнюючи закон розподілу Фермі - Дірака для розрідженого електронного газу і густину розподілу Максвелла, бачимо, що

$$(3.26) \quad n(v) = \frac{4\pi^3 \hbar^3 n}{m^3} f(v) .$$

### 3.3. Густина станів

У невзаємодіючому електронному газі електрон має лише кінетичну енергію, яку можна записати так

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} ,$$

де хвильовий вектор електрона  $k$  є добрим квантовим числом, що характеризує стан електрона. Разом із спіновим квантовим числом

$$s = \pm 1/2$$

хвильовий вектор утворює повний набір квантових чисел для стану вільного електрона. Оскільки енергія електрона у даному разі не залежить від спінового квантового числа, то останнє ми явно писати не будемо.

Розглянемо функцію  $n(k)$ , що має сенс ймовірного знаходження електрона у стані з хвильовим вектором  $k$ . Оскільки у кожному стані може знаходитись лише один електрон, то, за означенням математичного очікування, середня кількість електронів у системі, що для замкненої системи просто збігається з кількістю електронів, визначається так

$$\sum_{\mathbf{k}} n(k) = N .$$

Підсумування за квантовими числами є характерною операцією при квантовомеханічному розгляді довільної квантовомеханічної системи, якою є й електронний газ, тому широко використовується у теорії електронного газу. З іншого боку, на заключному етапі отримання конкретних фізичних результатів доцільно від підсумування за хвильовим вектором перейти до інтегрування за ним. Інтегрування слід провадити у фазовому просторі, точка якого визначається координатами  $(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ . Тому останнє співвідношення можна у вигляді інтеграла записати так

$$N = \sum_{\mathbf{k}} n(k) = \int_{V_{\mathbf{r}}} d\mathbf{r} \int_{V_{\mathbf{k}}} d\mathbf{k} N(\mathbf{r}, \mathbf{k}) n(k) ,$$

де  $V_{\mathbf{r}}$  - координатний трьохвимірний простір,  $V_{\mathbf{k}}$  - трьохвимірний простір хвильового вектора,  $N(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  - густина станів електронного газу у фазовому просторі, тобто кількість станів електронів в одиниці об'єму фазового простору. Ця густина станів може бути знайдена з наступних міркувань. Відповідно до принципу невизначеності Гайзенберга, для невизначеностей координат і хвильових векторів електрона існують такі співвідношення:

$$\Delta x \Delta k_x \approx 2\pi,$$

$$\Delta y \Delta k_y \approx 2\pi,$$

$$\Delta z \Delta k_z \approx 2\pi,$$

або

$$\Delta \mathbf{r} \Delta \mathbf{k} \approx (2\pi)^3.$$

Тобто фазовий простір може бути розбитим на комірки об'ємом  $(2\pi)^3$ , у кожній з яких, відповідно до принципу Паулі, можуть знаходитись два електрони з різними значеннями проекції спіну. Отже,

$$N(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{2}{(2\pi)^3}.$$

Тепер вираз для кількості електронів можна записати так

$$N = \sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{V_{\mathbf{r}}} d\mathbf{r} \int_{V_{\mathbf{k}}} d\mathbf{k} n(\mathbf{k}).$$

Інтегруючи за об'ємом системи (підінтегральна функція не залежить від координат), отримаємо

$$\sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) = \int_0^{\infty} d\mathbf{k} N(\mathbf{k}) n(\mathbf{k}),$$

де

$$N(\mathbf{k}) = \frac{2V}{(2\pi)^3}$$

густина станів у просторі хвильового вектора. Тепер передостання формула буде такою

$$(3.27) \quad \sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} d\mathbf{k} n(\mathbf{k}).$$

Отже, формальний перехід від підсумування за хвильовим вектором до інтегрування за ним можна здійснювати за правилом

$$(3.28) \quad \boxed{\sum_{\mathbf{k}} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} d\mathbf{k}} .$$

У полярній системі координат

$$d\mathbf{k} = k^2 dk d\Omega .$$

Оскільки підінтегральна функція не залежить від кутів, то інтеграл за тілесним кутом  $\Omega$  може бути обчисленим, і

$$\sum_{\mathbf{k}} n(k) = \int_0^{\infty} dk N(k) n(k) ,$$

де густина станів як функція абсолютної величини хвильового вектора визначається так

$$\boxed{N(k) = \frac{V}{\pi^2} k^2} .$$

Тепер для кількості електронів маємо вираз

$$\sum_{\mathbf{k}} n(k) = \frac{V}{\pi^2} \int_0^{\infty} dk k^2 n(k) .$$

Вираз для кількості електронів можна розглядати також і як вираз для математичного очікування при інтегруванні за абсолютною величиною хвильового вектора. Густина ймовірностей тепер визначається так

$$P(k) = N(k) n(k) .$$

Від інтегрування за абсолютною величиною хвильового вектора можна перейти до інтегрування за енергією, тоді

$$\sum_{\mathbf{k}} n(k) = \int_0^{\infty} d\varepsilon N(\varepsilon) n(\varepsilon) .$$

Тут густина станів за енергетичною шкалою вже буде визначатись так

$$(3.29) \quad \boxed{N(\varepsilon) = N[k(\varepsilon)] \frac{dk(\varepsilon)}{d\varepsilon}} .$$

Для довільного енергетичного спектра електронів густина станів може бути складною функцією. Для вільних електронів

$$\frac{d\varepsilon(k)}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m}$$

i

$$(3.30) \quad N(\varepsilon) = \frac{2^{1/2} m^{3/2} V}{\pi^2 \hbar^3} \varepsilon^{1/2}.$$

Очевидно, що густина розподілу за енергією буде такою

$$P(\varepsilon) = N(\varepsilon)n(\varepsilon).$$

Густина станів електронів як функція енергії може бути знайдена і методом функцій Гріна. За означенням

$$(3.31) \quad N(\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar i} * \sum_{\mathbf{k}} \left[ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1) a_{\mathbf{k}}(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta} - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1) a_{\mathbf{k}}(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega-i\delta} \right].$$

Використовуючи знайдену нами раніше уявну частину одночастинкової антикомутативної функції Гріна ідеального електронного газу

$$\text{Im} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t_1), a_{\mathbf{k}'}(t_2) \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta} = -\pi \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \hbar\omega),$$

для шуканої густини станів отримаємо

$$N(\omega) = \hbar^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu + \hbar\omega),$$

або.

$$(3.32) \quad N(\varepsilon) = \hbar^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon),$$

В останній формулі змінна  $\varepsilon = \mu - \hbar\omega$  має сенс енергії електрона. Після переходу від піжсумування до інтегрування матимемо

$$N(\varepsilon) = \frac{V}{\pi^2 \hbar} \int_0^{\infty} dk k^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon).$$

Оскільки

$$\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon) = \frac{\delta\left(k - \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon}\right)}{\left| \frac{d\varepsilon_{\mathbf{k}}}{dk} \right|} = \frac{m}{\hbar^2 k} \delta\left(k - \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon}\right),$$

то густина станів ідеального електронного газу за енергетичною шкалою матиме вигляд



$$(3.33) \quad N(\varepsilon) = \frac{2^{1/2} m^{3/2} V}{\pi^2 \hbar^3} \varepsilon^{1/2},$$

що збігається з результатом, знайденим раніше.

### 3.4. Спіновий парамагнетизм

У явищі спінового парамагнетизму виявляється квантова природа електрона. Розглянемо випадок слабкого магнітного поля. Зауважимо, що для електронів у металі саме така ситуація є типовою. Згідно з квантовомеханічною природою електрона кожний електрон має власний момент кількості руху - спін, що характеризується оператором  $\mathbf{S}$ . Цей оператор для електрона має лише два власні значення

$$(3.34) \quad s = \pm 1/2,$$

що відповідають двом можливим значенням проекції спіну на виділений напрямок. Оператор власного моменту кількості руху визначається так  $\hbar \mathbf{S}$ , його власні числа -  $\hbar s = \pm \hbar/2$ . Оскільки електрон є зарядженою частинкою, то наявність власного моменту кількості руху зумовлює і наявність пов'язаного з ним магнітного моменту. Оператор останнього визначається як  $2\mu_B \mathbf{S}$ . Його власними числами є

$$2\mu_B s = \pm \mu_B,$$

де

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

- магнетон Бора. Наявність у електронів власного магнітного моменту приводить до зумовленої ним взаємодії електронів з зовнішнім магнітним полем. Гамільтоніан цієї взаємодії такий

$$(3.35) \quad H_{\text{int}} = -2\mu_B \mathbf{S} \mathbf{H}.$$

Тут знак "мінус" відповідає спіну електрона, спрямованому вздовж магнітного поля, "плюс" - проти магнітного поля. Власні значення цього гамільтоніану є такими

$$E_{+-} = \mp \mu_B H.$$

Наявність магнітного поля впливає на енергію електрона не тільки завдяки наявності у електрона власного магнітного моменту, але і завдяки руху електрона, тобто наявності в електрона імпульсу. У даному параграфі ми братимемо до уваги, для простоти, другий механізм взаємодії й обчислимо лише парамагнітний відгук електронної підсистеми на зовнішнє магнітне поле. Тобто обчислимо результуючий магнітний момент, що виникає в

електронного газу при ввімкненні зовнішнього магнітного поля, спрямований вздовж цього поля й обумовлений лише спінами електронів. Тоді повний гамільтоніан ідеального електронного газу у слабкому магнітному полі можна записати так

$$(3.36) \quad H = H_0 + H_{\text{int}} - \mu N = \sum_{\mathbf{k}, s} (\varepsilon_{\mathbf{k}s} - \mu) a_{\mathbf{k}s}^+ a_{\mathbf{k}s} .$$

Тут

$$\varepsilon_{\mathbf{k}+} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu_B H$$

- одночастинкова енергія електрона, спін якого спрямований за полем,

$$\varepsilon_{\mathbf{k}-} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \mu_B H$$

- одночастинкова енергія електрона, спін якого спрямований проти поля.

Оскільки енергія вільного електрона входить у гамільтоніан разом з хімічним потенціалом електронного газу, то можливі дві формальні точки зору. Відповідно до першої, так як і записано нами вище, електрони становлять одну систему з хімічним потенціалом  $\mu$  і енергіями електронів  $\varepsilon_{\mathbf{k}-}$ ,  $\varepsilon_{\mathbf{k}+}$ , залежними від взаємного напрямку поля і спінів електронів. Відповідно до другої, ми можемо вважати ідеальний газ складеним з двох електронних підсистем, кожна з яких має свій хімічний потенціал

$$\mu_+ = \mu + \mu_B H ,$$

$$\mu_- = \mu - \mu_B H ,$$

але однакову для всіх електронів енергію

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

Якщо стати на останню точку зору, то, відповідно до результатів попереднього параграфа, кількість електронів з орієнтацією спінів за полем така

$$(3.37) \quad N_+ = \int_0^{\infty} d\varepsilon N_+(\varepsilon) n_+(\varepsilon) ,$$

проти поля -

$$(3.38) \quad N_- = \int_0^{\infty} d\varepsilon N_-(\varepsilon) n_-(\varepsilon) ,$$

де, очевидно,

$$(3.39) \quad N_+(\varepsilon) = N_-(\varepsilon) = \frac{1}{2} N(\varepsilon) = \frac{1}{2} \frac{2^{1/2} m^{3/2} V}{\pi^2 \hbar^2} \varepsilon^{1/2}$$

- густина станів електронів. Закони розподілу будуть такими:

$$n_+(k) = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_{k+} - \mu)] + 1} ,$$

або

$$(3.40) \quad n_+(k) = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_k - \mu_+)] + 1} ,$$

- закон розподілу Фермі - Дірака для електронів із спінами за полем,

$$n_-(k) = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_{k-} - \mu)] + 1} ,$$

або

$$(3.41) \quad n_-(k) = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_k - \mu_-)] + 1} ,$$

- закон розподілу Фермі - Дірака для електронів із спінами проти поля.

Для нульової температури, а це добре наближення навіть для рідких металів, оскільки теплова енергія електронів на декілька порядків менша за енергію Фермі, вирази для відповідних кількостей електронів суттєво спрощуються і набувають вигляду

$$(3.42) \quad N_+ = \int_0^{\mu_+} d\varepsilon N(\varepsilon) ,$$

$$(3.43) \quad N_- = \int_0^{\mu_-} d\varepsilon N(\varepsilon) .$$

Очевидно, що кількості електронів зі спінами за полем і проти поля будуть різними, оскільки різними є верхні границі інтегрування в останніх інтегралах при однакових підінтегральних функціях. Магнітний момент електронного газу як цілого визначатиметься різницею цих кількостей і буде спрямованим за полем. Якщо відповідні кількості збігаються, то магнітний момент електронного газу як цілого відсутній. Отже,

$$(3.44) \quad M = \mu_B (N_+ - N_-),$$

або, враховуючи, що за нульової температури хімічний потенціал електронного газу збігається з енергією Фермі,

$$M = \frac{1}{2} \mu_B \int_{\varepsilon_F - \mu_B H}^{\varepsilon_F + \mu_B H} d\varepsilon N(\varepsilon).$$

Для малих магнітних полів, коли верхня і нижня границі інтегрування мало відрізняються, результат інтегрування буде таким

$$(3.45) \quad \boxed{M = \mu_B^2 N(\varepsilon_F) H}.$$

Магнітна сприйнятливність електронного газу, що визначається похідною магнітного моменту за напруженістю зовнішнього магнітного поля, буде такою [28], [56]

$$(3.46) \quad \boxed{\chi = \frac{dM}{dH} = \mu_B^2 N(\varepsilon_F)}.$$

Густина магнітного моменту та питома магнітна сприйнятливність отримуються діленням відповідних виразів на об'єм системи.

### 3.5. Гармонійний осцилятор

Для з'ясування впливу сталого й однорідного магнітного поля на орбітальний рух електронів в ідеальному електронному газі нам необхідно розглянути рівняння Шредінгера для одновимірного гармонійного осцилятора. Тобто знайти власні функції та власні числа граничної задачі [15], [57]:

$$(3.47) \quad \boxed{\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + (k - \lambda^2 x^2) u(x) = 0}, \quad x \in [-\infty, \infty].$$

Як граничну умову візьмемо умову належності розв'язку до простору  $L_2(-\infty, \infty)$ . Оскільки функція  $u(x)$  матиме сенс хвильової функції мікрочастинки, то остання гранична умова записується як умова нормування

$$(3.48) \quad \int_{-\infty}^{\infty} |u(x)|^2 dx = 1.$$

Принциповим моментом цієї умови є збіжність відповідного інтеграла, тобто належності розв'язку до простору  $L_2(-\infty, \infty)$ , не принциповим – конкретне значення інтеграла. Оскільки необхідною

умовою існування такого інтеграла є прямування відповідної функції до нуля при наближенні до нескінченності, то у даній задачі автоматично виконується і така гранична умова:  $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} u(x) = 0$ . Тобто наша гранична

задача є одночасно типовою задачею Штурма - Ліувіля.

Фізичною інтерпретацією цієї задачі може бути рівняння Шредінгера для мікрочастинки, що знаходиться у полі пружної сили. Іншими словами, це є квантовий аналог рівняння гармонійних коливань матеріальної точки. Тут повна енергія мікрочастинки  $E = \hbar^2 \kappa / 2m$ ,  $\lambda = m\omega / \hbar$ ,  $\omega$  - частота коливань,  $V(x) = m\omega^2 x^2 / 2$  - її потенційна енергія.

До розв'язання рівняння можна застосувати метод степеневих рядів, але відповідні рекурентні співвідношення для коефіцієнтів ряду будуть містити відразу три коефіцієнти і будуть достатньо складними. Простіше спочатку спростити рівняння. Для цього знайдемо асимптотику розв'язку для великих значень аргументу. Тоді у рівнянні можна знехтувати малим доданком при великих значеннях аргументу і воно набере вигляду

$$(3.49) \quad \frac{d^2 u(x)}{dx^2} - \lambda^2 x^2 u(x) = 0.$$

Спробуємо шукати розв'язок рівняння у вигляді

$$u(x) = \exp(\pm \lambda x^2 / 2).$$

Оскільки для великих значень аргументу

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} = -\lambda^2 x^2 u(x) \pm \lambda u(x) = -\lambda^2 x^2 u(x),$$

то така спроба вгадати розв'язок є вдалою. Із двох лінійно незалежних розв'язків граничним умовам задовольняє лише один, а саме

$$u(x) = \exp(-\lambda x^2 / 2).$$

Інший в околі нескінченно віддаленої точки прямуватиме до нескінченності. З урахуванням отриманого результату, для довільних значень аргументу розв'язок вихідного рівняння будемо шукати у вигляді

$$u(x) = v(x) \exp(-\lambda x^2 / 2).$$

Після підстановки цього виразу в рівняння воно відносно нової невідомої функції  $v(x)$  набере вигляду

$$\frac{d^2 v(x)}{dx^2} - 2\lambda x \frac{dv(x)}{dx} + (k - \lambda)v(x) = 0,$$

або

$$\frac{d^2 v(y)}{dy^2} - 2y \frac{dv(y)}{dy} + (k/\lambda - 1)v(y) = 0,$$

де введена нова незалежна змінна  $y = \sqrt{\lambda}x$ . Отримане рівняння є рівнянням Ерміта. Його власні числа

$$k/\lambda - 1 = 2n .$$

Звідси для можливих значень повної енергії системи отримаємо:

$$(3.50) \quad \boxed{E_n = \hbar\omega(n + 1/2)}, \quad n = 0, 1, 2, \dots .$$

Власними функціями цього рівняння є лінійна комбінація поліномів Ерміта та функцій Ерміта

$$v_n(\sqrt{\lambda}x) = A_n H_n(\sqrt{\lambda}x) + B_n h_n(\sqrt{\lambda}x) .$$

Повертаючись до вихідної невідомої функції, матимемо:

$$u_n(x) = A_n H_n(\sqrt{\lambda}x) \exp(-\lambda x^2 / 2) + \\ + B_n h_n(\sqrt{\lambda}x) \exp(-\lambda x^2 / 2) .$$

Другий доданок для великих за модулем значень аргументу розбігається і може бути сумісним з граничною умовою лише у разі  $B_n = 0$ . Отже, власні функції рівняння Шредінгера для гармонійного осцилятора мають вигляд

$$(3.51) \quad \boxed{u_n(x) = H_n(\sqrt{\lambda}x) \exp(-\lambda x^2 / 2)} .$$

Довільна стала (для простоти ми її у виразі для власних функцій опустили) може бути знайдена із умови нормування, яка одночасно є і граничною умовою. Власні функції відповідно до властивостей поліномів Ерміта складаються з парних та непарних функцій, що відповідають поліномам Ерміта з парними та непарними степенями.

### 3.6. Орбітальний діамagnetизм

Крім магнітного моменту, зумовленого спіном електрона, у нього є й магнітний момент, зумовлений поступальним (орбітальним) рухом. Оскільки нас цікавитиме, у першу чергу, індивідуальна поведінка кожного електрона, то, для простоти, розглянемо рівняння Шредінгера для окремого електрона. Це добра стартова позиція для розгляду будь-яких властивостей електронного газу. Отже для окремого електрона у відсутності магнітного поля рівняння стаціонарне Шредінгера має вигляд

$$(3.52) \quad H\Psi_n(\mathbf{r}) = E_n \Psi_n(\mathbf{r}) ,$$

де оператор гамільтона

$$(3.53) \quad H = \frac{p^2}{2m} ,$$

оператор імпульсу

$$p = -i\hbar\nabla ,$$

у свою чергу, у декартовій системі координат

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

За наявності магнітного поля, враховуючи його вплив лише на орбітальний рух електрона, ми маємо формально у гамільтоніані виконати заміну

$$p \rightarrow p - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) ,$$

де  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  - векторний потенціал магнітного поля. Якщо вектор напруженості сталого і однорідного магнітного поля спрямованого вздовж осі  $Z$ , то векторний потенціал безпосередньо можна виразити через вектор напруженості магнітного поля  $\mathbf{H}$  наступним чином

$$(3.54) \quad \begin{aligned} A_x(\mathbf{r}) = A_z(\mathbf{r}) = 0 , \\ A_y(\mathbf{r}) = Hx . \end{aligned}$$

За наявності сталого й однорідного магнітного поля рівняння Шредінгера для електрона матиме вигляд

$$(3.55) \quad \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{1}{2m} \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} - \frac{e}{c} Hx \right)^2 \right] \Psi_n(x, y, z) = E_n \Psi_n(x, y, z) .$$

Як звичайно, роль граничних умов відіграє умова нормування хвильової функції.

Оскільки область, де шукається розв'язок рівняння Шредінгера нескінченна, а коефіцієнти рівняння залежать лише від  $x$ , то за рештою змінних доцільно використати інтегральне перетворення Фур'є

$$\begin{aligned} \Psi_n(x, y, z) = \\ = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \exp(ik_y y) \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \exp(ik_z z) \Psi_n(x, k_y, k_z) . \end{aligned}$$

Відповідно

$$\begin{aligned} \Psi_n(x, k_y, k_z) = \\ = \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp(-ik_y y) \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp(-ik_z z) \Psi_n(x, y, z) . \end{aligned}$$

Оскільки за властивістю зображення похідної

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial y} \Psi_n(x, y, z) &:= ik_y \Psi_n(x, k_y, z), \\ \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Psi_n(x, y, z) &:= -k_y^2 \Psi_n(x, k_y, z), \\ \frac{\partial}{\partial z} \Psi_n(x, y, z) &:= ik_z \Psi_n(x, y, k_z), \\ \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Psi_n(x, y, z) &:= -k_z^2 \Psi_n(x, y, k_z),\end{aligned}$$

то після застосування перетворення Фур'є до рівняння Шредінгера, отримаємо

$$\begin{aligned}\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \frac{1}{2m} \left( \hbar k_y - \frac{e}{c} Hx \right)^2 \right] \Psi_n(x, k_y, k_z) = \\ = E_n \Psi_n(x, k_y, k_z).\end{aligned}$$

Після простих перетворень рівняння можна записати так

$$\begin{aligned}\left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{m^2 \Omega^2}{\hbar^2} \left( x - \frac{\hbar k_y}{m\Omega} \right)^2 \right] \Psi_n(x, k_y, k_z) = \\ = -\frac{2m}{\hbar^2} \left( E_n - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) \Psi_n(x, k_y, k_z).\end{aligned}$$

Тут

$$\Omega = \frac{|e|H}{mc}$$

- циклотронна частота для електрона, тобто частота, з якою він обертається довкола силових ліній магнітного поля. Якщо ввести нову змінну

$$x' = x - \frac{\hbar k_y}{m\Omega}$$

і позначення:

$$k = \frac{2m}{\hbar^2} \left( E_n - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right),$$



$$\lambda = \frac{m\Omega}{\hbar},$$

то рівняння Шредінгера для електрона у магнітному полі набуде вигляду рівняння Шредінгера для гармонічного осцилятора

$$(3.56) \quad \frac{d^2 u(x')}{dx'^2} + (k - \lambda^2 x'^2) u(x') = 0.$$

Його власними числами (дивися попередній параграф) є

$$k_n = \lambda(2n + 1),$$

а власні функції так визначаються через поліноми Ерміта

$$u_n(x') = H_n(\sqrt{\lambda}x') \exp(-\lambda x'^2/2).$$

Повертаючись до старих позначень, маємо:

$$(3.57) \quad \boxed{E_n(k_z) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \hbar\Omega(n + 1/2)},$$

$$\Psi_n(x', k_y, k_z) = H_n(\sqrt{\lambda}x') \exp(-\lambda x'^2/2).$$

Таким чином, енергетичний спектр електрона визначається двома квантовими числами. Одне з них  $k_z$  може приймати квазідискретний набір значень, інше  $n$  може приймати лише дискретний набір значень, яким є натуральні числа і число 0. Перше з квантових чисел характеризує індивідуальну поведінку окремого електрона, друге - колективну поведінку всього електронного газу. Очевидно, що відстань між енергетичними рівнями за квантовим числом  $n$  є

$$(3.58) \quad \Delta E_n(k_z) = [E_{n+1}(k_z) - E_n(k_z)] = \hbar\Omega$$

і пропорційна напруженості магнітного поля.

Окремо взятий вільний електрон має три степені свободи. У фазовому просторі його рух можна описати трьома парами спряжених змінних - координат і відповідних проекцій імпульсів або хвильових векторів. Крім того, ці проекції імпульсів або хвильових векторів є добрими квантовими числами, що однозначно описують стан вільного електрона. При ввімкненні сталого й однорідного магнітного поля набір квантових чисел ускладнюється. Замість однієї з проекцій імпульсу появляється номер квантового рівня. Тепер кількість електронів системи запишеться так

$$\sum_{n, k_y, k_z} 2 \cdot n[E_n(k_z)] = N.$$

Фазовий простір тепер буде описувати рух електрона лише частково, оскільки він буде чотирьохвимірним, а не шестивимірним, як для вільного

електрона. Якщо від підсумування перейти до інтегрування за хвильовим вектором, то останнє співвідношення у вигляді інтеграла запишеться так

$$(3.59) \quad N_e = \sum_{n, k_y, k_z} n[E_n(k_z)] = \\ = \sum_n \int_{-L}^L dy \int_{-L}^L dz \int_{-L_k}^{L_k} dk_y \int_{-L_k}^{L_k} dk_z N(y, z, k_y, k_z) n[E_n(k_z)],$$

де  $N(y, z, k_y, k_z)$  - густина станів електронного газу у фазовому просторі, тобто кількість станів електронів в одиниці об'єму фазового простору,  $(2L)^3 = V$  - об'єм системи,  $(2L_k)^3 = V_k$  - об'єм системи у просторі хвильових векторів. Ця густина станів може бути знайдена з наступних міркувань. Відповідно до принципу невизначеності Гайзенберга, для невизначеностей координат і хвильових векторів електрона мають місце наступні співвідношення:

$$\Delta y \Delta k_y \approx 2\pi, \\ \Delta z \Delta k_z \approx 2\pi.$$

Тобто фазовий простір може бути розбитим на комірки об'ємом  $(2\pi)^2$ , у кожній з яких, відповідно до принципу Паулі, знаходиться один електрон з фіксованим значенням проекції спіну на виділений напрямок. Отже,

$$(3.60) \quad N(y, z, k_y, k_z) = \frac{2}{(2\pi)^2}.$$

Тепер відповідний вираз можна записати так

$$(3.61) \quad N = \frac{2}{(2\pi)^2} \sum_n \int_{-L}^L dy \int_{-L}^L dz \int_{-L_k}^{L_k} dk_y \int_{-L_k}^{L_k} dk_z n[E_n(k_z)].$$

Інтегруючи за об'ємом системи (підінтегральна функція не залежить від координат), отримаємо

$$N = \sum_n \int_{-L}^L dk_y \int_{-L}^L dk_z N(k_y, k_z) n[E_n(k_z)],$$

де

$$N(k_y, k_z) = \frac{2V^{2/3}}{(2\pi)^2}$$

- густина станів у просторі хвильових векторів. Тепер передостанню формулу можна записати так

$$(3.62) \quad N = \frac{2V^{2/3}}{(2\pi)^2} \sum_n \int_{-L_k}^{L_k} dk_y \int_{-L_k}^{L_k} dk_z n[E_n(k_z)] .$$

Насправді ми не врахували ще однієї обставини, а саме, що координата  $x$  центра коливань гармонічного осцилятора має знаходитись в інтервалі

$$-L < x_0 = \frac{\hbar k_y}{m\Omega} < L .$$

Це обмеження на розташування центру коливань автоматично означає обмеження на компоненту  $k_y$  хвильового вектора, а саме

$$-Lm\Omega/\hbar < k_y < Lm\Omega/\hbar .$$

Тому, насправді,

$$(3.63) \quad N = \frac{2V^{2/3}}{(2\pi)^2} \sum_n \int_{-Lm\Omega/\hbar}^{Lm\Omega/\hbar} dk_y \int_{-L_k}^{L_k} dk_z n[E_n(k_z)] .$$

Інтеграл за  $k_y$  тепер легко обчислюється, і

$$(3.64) \quad N = \frac{4Vm\Omega}{(2\pi)^2 \hbar} \sum_n \int_0^{2L_k} dk_z n[E_n(k_z)] .$$

Тут ми врахували, що підінтегральна функція залежить від квадрата проекції хвильового вектора. Переходячи до нескінченності у границях інтегрування, отримаємо

$$(3.65) \quad N = \sum_n \int_0^{\infty} dk_z N(k_z) n[E_n(k_z)] ,$$

де густина станів електронів з фіксованою абсолютною величиною  $k_z$

$$\boxed{N(k_z) = \frac{4Vm\Omega}{(2\pi)^2 \hbar}} .$$

Від інтегрування за абсолютною величиною хвильового вектора можна перейти до інтегрування за енергією, тоді

$$(3.66) \quad N = \sum_n \int_0^{\infty} d\varepsilon N(n, \varepsilon) n(\varepsilon) .$$

Тут густина станів за енергетичною шкалою вже буде визначатись так

$$(3.67) \quad N(n, \varepsilon) = \frac{4Vm\Omega}{(2\pi)^2 \hbar} \frac{dk_z(n, \varepsilon)}{d\varepsilon} ,$$

де  $k_z(n, \varepsilon)$  є розв'язком наступного рівняння

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \hbar\Omega(n + 1/2) .$$

Звідси

$$k_z = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [\varepsilon - \hbar\Omega(n + 1/2)]} .$$

Тепер для густини станів можна навести такий остаточний результат

$$(3.68) \quad N(n, \varepsilon) = \frac{2^{1/2} V m^{3/2} \Omega}{\pi^2 \hbar^2 \sqrt{\varepsilon - \hbar\Omega(n + 1/2)}} .$$

Якщо при використанні цього виразу спочатку виконується підсумування, а потім інтегрування, то квантове число  $n$  вже не є довільним. Очевидне обмеження виникає з необхідності додатності підкореневого виразу

$$\varepsilon - \hbar\Omega(n + 1/2) \geq 0 .$$

Якщо ж спочатку виконується інтегрування, а потім підсумування, то довільною не є енергія, задовольняючи тій самій нерівності.

Наступною нашою метою буде знаходження магнітної сприйнятливості електронного газу. На відміну від випадку знаходження парамагнітної сприйнятливості електронного газу, коли магнітний момент системи міг бути поданим сумою магнітних моментів окремих електронів, зараз ситуація інша. Тепер енергія окремого електрона і відповідного енергетичного стану всього електронного газу не збігаються. Енергія енергетичного стану системи містить індивідуальну і колективну складові, і магнітний момент системи вже не є сумою індивідуальних енергій. Тому ми не можемо безпосередньо знайти магнітний момент, а змушені використати проміжну ланку, якою є термодинамічний потенціал. Вихідною точкою може служити вираз для кількості електронів. Далі, маючи у своєму розпорядженні густина станів за енергетичною шкалою, легко обчислюємо термодинамічний потенціал. Виходячи з виразу для термодинамічного потенціалу, обчислюємо магнітний момент системи та її магнітну сприйнятливість. Розглянемо цей шлях детальніше.

Між кількістю електронів і їх термодинамічним потенціалом існує такий зв'язок

$$(3.69) \quad \left( \frac{\partial \Omega_e}{\partial \mu} \right)_T = N.$$

Для ідеального електронного газу це співвідношення задовольняється, якщо термодинамічний потенціал електронного газу має вигляд

$$(3.70) \quad \Omega_e = -k_B T \sum_{n, k_y, k_z} \ln \{1 + \exp[E_n(k_z) - \mu]\}.$$

Використовуючи знайдену вище густину станів, перейдемо від сумування за проекціями хвильового вектора до інтегрування за енергією

$$\Omega_e = -\frac{2^{1/2} V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^2} \Omega \sum_n \int_{\hbar \Omega(n+1/2)}^{\infty} d\varepsilon n(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon - \hbar \Omega(n+1/2)}.$$

Для малих температур закон розподілу електронів можна взяти у вигляді сходинки із одиничним стрибком на енергії Фермі, тоді

$$\Omega_e = -\frac{2^{1/2} V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^2} \Omega \sum_n \int_{\hbar \Omega(n+1/2)}^{\mu} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon - \hbar \Omega(n+1/2)}.$$

Після обчислення інтеграла

$$(3.71) \quad \Omega_e = -\frac{2^{3/2} V m^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^2} \Omega \sum_n [\mu - \hbar \Omega(n+1/2)].$$

Сума, що залишилась, легко обчислюється лише в оазі малості другого доданку у квадратних дужках. У свою чергу, це можливо або для малих полів і великих значень квантового числа, або для малих значень квантового числа і відносно великих полів. Насправді, для металів дуже добре виконується умова малості магнітного поля. Для обчислення суми для скінчених значень квантового числа служить формула

$$(3.72) \quad \sum_{n=0}^N f(n) = -\frac{1}{24} [f(N+1/2) - f(-1/2)] + \int_{-1/2}^{N+1/2} f(x) dx.$$

Використовуючи цю формулу для термодинамічного потенціалу отримаємо

$$\Omega_e = \frac{V \hbar^2 k_F^5}{15\pi^2 m} + \frac{V m k_F}{24\pi^2} \Omega^2$$

або, якщо використати відомі формули для ідеального виродженого електронного газу,

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

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

то термодинамічний потенціал можна записати і так

$$(3.73) \quad \Omega_e = \frac{2}{5} N \varepsilon_F + \frac{1}{16} N \frac{\hbar^2 \Omega^2}{\varepsilon_F}.$$

Тепер абсолютна величина магнітного моменту визначиться так

$$M = \frac{\partial \Omega_e}{\partial H} = \frac{1}{2} N \mu_B \frac{\mu_B H}{\varepsilon_F}.$$

Відповідно магнітна сприйнятливість [28], [57]

$$\chi = \frac{dM}{dH} = N \frac{\mu_B^2}{2\varepsilon_F},$$

або

$$(3.74) \quad \chi = \frac{1}{3} \mu_B^2 N(\varepsilon_F).$$

Тобто діамагнітна сприйнятливість виродженого ідеального електронного газу становить третину від його парамагнітної сприйнятливості. Нагадаємо, що густина станів виродженого ідеального газу поблизу енергії Фермі визначається так

$$N(\varepsilon_F) = \frac{mV k_F}{\pi^2 \hbar^2}.$$

Зазначимо, що вперше орбітальний діамагнетизм був досліджений Л.Д. Ландау.

### 3.7. Інтегралі, що містять похідну функції Фермі - Дірака

У теорії металів доводиться обчислювати інтегралі, що містять похідну функції Фермі - Дірака, тобто інтегралі типу

$$I = \int_0^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon) \frac{dn(\varepsilon)}{d\varepsilon}.$$

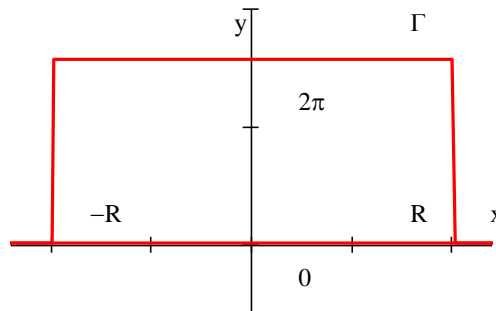
Для низьких температур, а для електронів провідності у металі вони майже завжди низькі, похідна функції Фермі - Дірака веде себе подібно дельта -

функції Дірака. Інтерес становить обчислення температурних поправок як у разі, коли функція  $f(\mathcal{E})$  не має нуля на енергії Фермі, так і у разі, коли у неї там нуль скінченного порядку. Отже розглянемо інтеграл (далі ми додержуємося праці [58])

$$(3.75) \quad I_n = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^n}{[1+\exp(x)][1+\exp(-x-\Omega)]}$$

Аналітичне продовження підінтегральної функції в комплексну площину має нескінчену але злічену кількість особливих точок. Одна з множин особливих точок отримується за умови  $1+\exp(z)=0$ . Звідси  $z_m = i(2m+1)\pi$ . Ця множина розташована еквідистантно на уявній осі. Інша множина особливих точок отримується за умови  $1+\exp(-z-\Omega)=0$ , звідки  $z_m = -\Omega - i(2m+1)\pi$ . Ця множина розташована еквідистантно на прямій, паралельній уявній осі.

Для застосування теореми про лишки нам потрібний замкнений контур. Крім того, доцільним є врахування періодичності знаменника підінтегральної функції з уявним періодом  $T = i2m\pi$ . Зручним контуром, що враховує обидві ці обставини, є контур  $\Gamma$



**Рисунок 1**

Цей контур охоплює дві особливі точки  $z_1 = i\pi$  і  $z_2 = -\Omega + i\pi$ , що є полюсами першого порядку. Інтеграл за боковими сторонами прямокутника, що має скінчену висоту, при прямуванні ширини до нескінченності дорівнюють у границі нулю. Це зумовлене тим, що при підході до нескінченно віддаленої точки вздовж довільної прямої, паралельної дійсній осі й розташованої від неї на скінченій відстані, підінтегральна функція буде експоненційно прямувати до нуля. На верхній стороні прямокутника, завдяки періодичності знаменника підінтегральної функції, інтеграл може бути виражений через інтеграл на нижній стороні прямокутника. Отже, застосовуючи теорему про лишки, маємо

$$\int_{\Gamma} dz \frac{z^n}{[1+\exp(z)][1+\exp(-z-\Omega)]} =$$

$$= 2i\pi \left\{ \text{Res} \left[ \frac{(z-i\pi)z^n}{[1+\exp(z)][1+\exp(-z-\Omega)]}, i\pi \right] + \right.$$

$$\left. + \text{Res} \left[ \frac{(z-i\pi+\Omega)z^n}{[1+\exp(z)][1+\exp(-z-\Omega)]}, i\pi-\Omega \right] \right\}.$$

Для  $n=1$  маємо

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x}{[1+\exp(x)][1+\exp(-x-\Omega)]} -$$

$$- \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x+2i\pi}{[1+\exp(x)][1+\exp(-x-\Omega)]} =$$

$$= 2i\pi \frac{\Omega}{1-\exp(-\Omega)}.$$

Звідси отримуємо

$$(3.76) \quad \boxed{\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{[1+\exp(x)][1+\exp(-x-\Omega)]} = -\frac{\Omega}{1-\exp(-\Omega)}}.$$

Важливим частинним випадком цього інтеграла є випадок, коли  $\Omega \rightarrow 0$ . Тоді

$$(3.77) \quad \boxed{\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{[1+\exp(x)][1+\exp(-x)]} = -1}.$$

Для  $n=2$  маємо

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^2}{[1+\exp(x)][1+\exp(-x-\Omega)]} -$$

$$- \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{(x+2i\pi)^2}{[1+\exp(x)][1+\exp(-x-\Omega)]} =$$



$$= 2i\pi \frac{2i\pi\Omega - \Omega^2}{1 - \exp(-\Omega)}.$$

Після об'єднання інтегралів у лівій частині в один отримаємо

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{-4\pi i x + 4\pi^2}{[1 + \exp(x)][1 + \exp(-x - \Omega)]} = \frac{-2\pi i \Omega^2 - 4\pi^2 \Omega^2}{1 - \exp(-\Omega)}.$$

Прирівнюючи дійсні та уявні частини обох частин рівняння, маємо попередній результат

$$I_0 = -\frac{\Omega}{1 - \exp(-\Omega)},$$

а також

$$(3.78) \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x}{[1 + \exp(x)][1 + \exp(-x - \Omega)]} = \frac{\Omega^2}{2[1 - \exp(-\Omega)]}.$$

Для  $n = 3$  маємо

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^3}{[1 + \exp(x)][1 + \exp(-x - \Omega)]} - \\ & - \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{(x + 2i\pi)^3}{[1 + \exp(x)][1 + \exp(-x - \Omega)]} = \\ & = \frac{-3\pi^2\Omega - 3i\pi\Omega^2 + \Omega^3}{1 - \exp(-\Omega)}. \end{aligned}$$

Після об'єднання інтегралів у лівій частині в один отримаємо

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{-6\pi i x^2 + 12\pi^2 x + 8\pi^3 i}{[1 + \exp(x)][1 + \exp(-x - \Omega)]} = \\ & = \frac{-6\pi^3 i \Omega + 6\pi^2 \Omega^2 + 2\pi i \Omega^3}{1 - \exp(-\Omega)}. \end{aligned}$$

Прирівнюючи дійсні та уявні частини обох частин рівняння, маємо

$$-6\pi i I_2 + 12\pi^2 I_1 + 8\pi^3 i I_0 = \frac{-6\pi^3 i \Omega + 6\pi^2 \Omega^2 + 2\pi i \Omega^3}{1 - \exp(-\Omega)}.$$

Звідси

$$I_1 = \frac{\Omega^2}{2[1-\exp(-\Omega)]},$$

$$-6I_2 - 8\pi^2 \frac{\Omega}{1-\exp(-\Omega)} = \frac{-6\pi^2\Omega + 2\Omega^3}{1-\exp(-\Omega)}.$$

Остаточню

$$(3.79) \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^2}{[1+\exp(x)][1+\exp(-x-\Omega)]} = \frac{\Omega(\pi^2 - \Omega^2)}{3[1-\exp(-\Omega)]}.$$

Важливим частинним випадком є такий, коли  $\Omega \rightarrow 0$ . Тоді

$$\lim_{\Omega \rightarrow 0} I_1 = 0,$$

$$\lim_{\Omega \rightarrow 0} I_2 = \frac{\pi^2}{3}.$$

Аналогічним чином можуть бути обчислені інтеграли для довільних значень  $n$ . Розглянемо тепер інтеграли типу

$$J_n = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^n dx}{[1+\exp(x)][1+\exp(-x-\Omega_1)][1+\exp(-x-\Omega_2)]}.$$

Обравши контур інтегрування аналогічно до попереднього разу отримаємо таке рівняння

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^n dx}{[1+\exp(x)][1+\exp(-x-\Omega_1)][1+\exp(-x-\Omega_2)]} - \\ & - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(x+2i\pi)^n dx}{[1+\exp(x)][1+\exp(-x-\Omega_1)][1+\exp(-x-\Omega_2)]} = \\ & = 2i\pi^* \\ & * \left\{ \lim_{z \rightarrow i\pi} \frac{(z-i\pi)z^n}{[1+\exp(z)][1+\exp(-z-\Omega_1)][1+\exp(-z-\Omega_2)]} + \right. \\ & \left. + \lim_{z \rightarrow i\pi - \Omega_1} \frac{(z-i\pi+\Omega_1)z^n}{[1+\exp(z)][1+\exp(-z-\Omega_1)][1+\exp(-z-\Omega_1)]} \right\} \end{aligned}$$

$$+ \lim_{z \rightarrow i\pi - \Omega_2} \frac{(z - i\pi + \Omega_2) z^n}{[1 + \exp(z)][1 + \exp(-z - \Omega_2)][1 + \exp(-z - \Omega_2)]} \Bigg\}.$$

Для  $n = 0$  це рівняння набуває вигляду

$$J_0 = \frac{i\pi}{[1 - \exp(-\Omega_1)][1 - \exp(-\Omega_2)]} - \frac{i\pi - \Omega_1}{[1 - \exp(-\Omega_1)][1 - \exp(\Omega_1 - \Omega_2)]} - \frac{i\pi - \Omega_2}{[1 - \exp(-\Omega_2)][1 - \exp(\Omega_2 - \Omega_1)]}.$$

Аналогічним чином можна обчислити й інтеграл вигляду

$$\tilde{J}_n = \beta^{n+1} \int_0^\infty d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^n n(\varepsilon) [1 - n(\varepsilon + \hbar\omega_1)][1 - n(\varepsilon + \hbar\omega_2)].$$

Легко бачити, що

$$I_n(\Omega_1, \Omega_2) = (-1)^n J_n(-\Omega_1, -\Omega_2).$$

Розглянемо конкретний приклад використання інтегралів, що містять функції Фермі - Дірака.

### 3.8. Хімічний потенціал

Із умови нормування

$$\sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) = N,$$

записаної у сферичній системі координат

$$\frac{V}{\pi^2} \int_0^\infty dk k^2 n(k) = N,$$

легко встановити зв'язок між середньою густиною електронів і їх хімічним потенціалом.

$$(3.80) \quad n = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{1}{\exp[(\varepsilon_k - \mu)k_B T] + 1} k^2 dk.$$

Зауважимо, що хімічний потенціал є функцією температури, оскільки тільки у цьому разі із зміною температури середня густина електронного газу

залишається сталою за рахунок відповідної зміни хімічного потенціалу. В інтегралі зручно перейти до безрозмірної змінної

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = x.$$

Тоді інтеграл набере вигляду

$$(3.81) \quad n = \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{\exp(x - \mu/k_B T) + 1} dx.$$

Для довільних температур інтеграл може бути обчислений лише чисельно. Але є два випадки, коли можливо отримати аналітичні результати. Це випадки дуже малих та дуже великих температур. Розглянемо спочатку перший з них. Для дуже малих температур для функції Фермі - Дірака має місце такий результат

$$\frac{1}{\exp(x - \mu/k_B T) + 1} \approx \begin{cases} 1, & x < \mu/k_B T \\ 0, & x > \mu/k_B T \end{cases},$$

тобто графік функції має вигляд сходинки. Фактична зміна функції відбувається у дуже вузькому інтервалі, що зумовлено тим, що особливі точки підінтегральної функції дуже близько підходять до дійсної осі. Цю обставину можна врахувати, виконавши інтегрування частинами

$$n = \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \left. \frac{x^{3/2}}{\exp(x - \mu/k_B T) + 1} \right|_0^\infty - \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty x^{3/2} \frac{d}{dx} \frac{1}{\exp(x - \mu/k_B T) + 1} dx.$$

Очевидно, що зінтегрована частина інтеграла дорівнює нулю, а підінтегральна функція інтеграла, що залишився, відмінна від нуля у дуже вузькому інтервалі значень аргументу.

$$n = - \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty x^{3/2} \frac{d}{dx} \frac{1}{\exp(x - \mu/k_B T) + 1} dx.$$

Знову ж таки, у границі низьких температур похідна функції Фермі - Дірака переходить у дельта-функцію Дірака

$$- \lim_{T \rightarrow 0} \frac{d}{dx} \frac{1}{\exp(x - \mu/k_B T) + 1} = \delta(x - \mu/k_B T).$$

У цьому разі інтеграл легко обчислюється

$$n = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} x^{3/2} \delta(x - \mu/k_B T) dx$$

або

$$(3.82) \quad n = \frac{(2m)^{3/2} \mu_0^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}.$$

Звідси хімічний потенціал для нульової температури має вигляд

$$(3.83) \quad \mu_0 = \frac{(3\pi^2 \hbar^3 n)^{2/3}}{2m}.$$

Для малих але ненульових температур

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dx} \frac{1}{\exp(x - \mu/k_B T) + 1} = \\ & = \frac{1}{[\exp(x - \mu/k_B T) + 1][\exp(\mu/k_B T - x) + 1]}. \end{aligned}$$

Інтеграл можна ще більше спростити, перейшовши до нової змінної

$$x - \mu/k_B T = y.$$

Тепер інтеграл набере вигляду

$$\begin{aligned} n = & - \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_{-\mu/k_B T}^{\infty} dy (\mu/k_B T + y)^{3/2} * \\ & * \frac{1}{[\exp(y) + 1][\exp(-y) + 1]}. \end{aligned}$$

При такому виборі змінної інтегрування підінтегральна функція відмінна від нуля лише у вузькому інтервалі в околі нуля. Оскільки для низьких температур нижня границя є надзвичайно великою за абсолютною величиною, а підінтегральна функція при цьому експоненційно спадає до нуля, то якщо цю границю покласти рівною мінус нескінченності, це помітно не вплине на значення інтегралу. Отже, інтеграл, який нам потрібно обчислити, є

$$\begin{aligned} n = & \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} dy f(\mu/k_B T + y) * \\ & * \frac{1}{[\exp(y) + 1][\exp(-y) + 1]}. \end{aligned}$$

Тут

$$f(\mu/k_B T + y) = (\mu/k_B T + y)^{3/2}.$$

Подальше спрощення інтеграла досягається розвиненням останньої функції в ряд Тейлора за степенями  $y$  і врахуванням його перших трьох членів

$$f(\mu/k_B T + y) = f(\mu/k_B T) + f'(\mu/k_B T)y + \frac{1}{2}f''(\mu/k_B T)y^2.$$

Інтеграл від члену ряду, що містить перший степінь  $y$ , дорівнює нулю, оскільки підінтегральна функція тут є непарною, а інтеграл береться у симетричних границях. Тому наведемо лише вираз для другої похідної

$$f''(\mu/k_B T) = \frac{3}{4} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^{1/2}.$$

Вираз для електронної густини тепер матиме вигляд

$$n = \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} * \left\{ \left( \frac{\mu}{k_B T} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy}{[\exp(y)+1][\exp(-y)+1]} + \frac{3}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{y^2 dy}{[\exp(y)+1][\exp(-y)+1]} \right\}.$$

У попередньому параграфі нами було доведено, що

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dy}{[\exp(y)+1][\exp(-y)+1]} = 1,$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{y^2 dy}{[\exp(y)+1][\exp(-y)+1]} = \frac{\pi^2}{3}.$$

Після використання цих виразів остаточний результат для середньої густини електронного газу матиме вигляд [59]

$$(3.84) \quad n = \frac{(2m\mu)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right].$$

Значимо, що незалежними змінними у цьому виразі є як температура, так і густина. Залежною змінною тут є хімічний потенціал.

З останнього виразу можна знайти хімічний потенціал як функцію температури. Для цього запишемо його так

$$\mu = \frac{(3\pi^2 \hbar^3 n)^{2/3}}{2m} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]$$

або

$$\mu = \mu_0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right].$$

Доданок у правій частині, що містить хімічний потенціал, є надзвичайно малим, і наведене рівняння можна розв'язати методом ітерацій. Для точності, з якою обчислено середню густину електронного газу, достатньо обмежитись першою ітерацією. Отже,

$$\mu = \mu_0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right],$$

або [59]

$$(3.85) \quad \boxed{\mu = \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]}.$$

Розглянемо тепер випадок високих температур. Як було показано вище, загальний вираз для електронної густини має вигляд

$$n = \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{\exp(x - \mu/k_B T) + 1} dx.$$

У разі, коли температура прямує до нескінченності, множник перед інтегралом теж прямує до нескінченності. Густина залишається сталою лише якщо інтеграл прямує при цьому до нуля. Останнє можливо лише для  $\exp(x - \mu/k_B T) \gg 1$ . Тоді одиницею у знаменнику підінтегральної функції можна знехтувати, і вираз для густини суттєво спроститься

$$n = \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \exp(\mu/k_B T) \int_0^{\infty} \exp(-x) x^{1/2} dx.$$

Інтеграл у правій частині вважається відомим. Він визначається через інтеграл Пуасона і має таке значення

$$\int_0^{\infty} \exp(-x)x^{1/2} dx = \frac{\pi^{1/2}}{4} .$$

Таким чином,

$$n = \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{8\pi^{3/2}\hbar^3} \exp(\mu/k_B T) .$$

Звідси

$$(3.86) \quad \mu = k_B T \ln \left[ 4n \left( \frac{\pi\hbar^2}{2mk_B T} \right)^{3/2} \right] .$$

Очевидно, у граничному випадку високих температур, хімічний потенціал електронного газу буде від'ємним.

### 3.9. Теплоємність

Теплоємність є похідною енергії електронного газу за температурою, тому почнемо розгляд з пошуку енергії. Оскільки електрони, що утворюють ідеальний електронний газ, мають лише кінетичну енергію, то енергія системи буде сумою цих кінетичних енергій окремих електронів, взятих з вагами, якими є ймовірності відповідних значень енергії окремих електронів. З математичної точки зору йдеться про математичне очікування енергії електронного газу. Воно має вигляд

$$(3.87) \quad \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \cdot n(\mathbf{k}) = E .$$

Перейшовши від підсумування до інтегрування і записавши інтеграл у сферичній системі координат, отримаємо

$$\frac{V}{\pi^2} \int_0^{\infty} dk k^2 \varepsilon_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) = E ,$$

або

$$\frac{2^{1/2} V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{\exp[(\varepsilon - \mu)/k_B T] + 1} = E .$$

Надалі зручно перейти до нової змінної інтегрування

$$z = (\varepsilon - \mu)/k_B T .$$

Тоді



$$(3.88) \quad E = k_B T \frac{2^{1/2} V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_{-\mu/k_B T}^{\infty} dz \frac{(\mu + k_B T z)^{3/2}}{\exp(z) + 1}.$$

Остання формула вірна для довільних температур, але інтеграл обчислюється аналітично лише в разі низьких та високих температур. Розглянемо спочатку випадок низьких температур, а інтеграл візьмемо у більш загальному вигляді

$$(3.89) \quad I = k_B T \int_{-\mu/k_B T}^{\infty} dz \frac{f(\mu + k_B T z)}{\exp(z) + 1}.$$

Цей інтеграл зручно подати так

$$I = k_B T \int_0^{\mu/k_B T} dz \frac{f(\mu - k_B T z)}{\exp(-z) + 1} + k_B T \int_0^{\infty} dz \frac{f(\mu + k_B T z)}{\exp(z) + 1}.$$

Оскільки

$$\frac{1}{\exp(-z) + 1} = 1 - \frac{1}{\exp(z) + 1},$$

то після відповідного перетворення першого інтеграла у правій частині передостаннього виразу, отримаємо

$$I = k_B T \int_0^{\mu/k_B T} dz f(\mu - k_B T z) + k_B T \int_0^{\infty} dz \frac{f(\mu + k_B T z)}{\exp(z) + 1} - k_B T \int_0^{\mu/k_B T} dz \frac{f(\mu - k_B T z)}{\exp(-z) + 1}.$$

У першому інтегралі у правій частині доцільно повернутись до старої змінної, а у третьому, оскільки підінтегральна функція швидко спадає, замінити верхню границю нескінченністю. Тоді

$$I = \int_0^{\mu} dx f(x) + k_B T \int_0^{\infty} dz \frac{f(\mu + k_B T z) - f(\mu - k_B T z)}{\exp(z) + 1}.$$

Розкладаючи у другому інтегралі у правій частині останньої рівності чисельник за степенями  $k_B T z$ , отримаємо

$$I = \int_0^{\mu} dx f(x) + 2(k_B T)^2 \frac{df(\mu)}{d\mu} \int_0^{\infty} dz \frac{z}{\exp(z)+1} + \dots$$

Для другого інтеграла, внаслідок складності його обчислення, ми наведемо лише остаточний результат

$$(3.90) \quad \int_0^{\infty} dz \frac{z}{\exp(z)+1} = \frac{\pi^2}{6}.$$

Отже, з точністю до членів, квадратичних за температурою, інтеграл остаточно набере вигляду

$$(3.91) \quad I = \int_0^{\mu} dx f(x) + (k_B T)^2 \frac{\pi^2}{3} \frac{df(\mu)}{d\mu}.$$

Повертаючись до енергії електронного газу ( $f(x) = \varepsilon^{3/2}$ ), отримаємо

$$E = \frac{2^{1/2} V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \left[ \frac{2\mu^{5/2}}{5} + \frac{\pi^2}{2} \mu^{1/2} (k_B T)^2 \right].$$

Оскільки з точністю до членів другого порядку за температурою

$$\mu = \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right],$$

то з такою самою точністю [59]

$$(3.92) \quad E = E_0 \left[ 1 + \frac{25\pi^2}{24} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right],$$

де енергія електронного газу для нульової температури

$$E_0 = \frac{2^{3/2} V m^{3/2}}{5\pi^2 \hbar^3} \varepsilon_F^{5/2}.$$

Теплоємність для сталого об'єму тепер дорівнюватиме

$$(3.93) \quad C_V = \frac{25\pi^2 k_B E_0}{12\varepsilon_F} \frac{k_B T}{\varepsilon_F}.$$

Для питомої теплоємності отримаємо подібний вираз

$$(3.94) \quad c_V = \frac{25\pi^2 k_B e_0 k_B T}{12\varepsilon_F \varepsilon_F} .$$

Тут

$$c_V = C_V / V ,$$

$$e_0 = E_0 / V .$$

Питому теплоємність можна виразити і через густину електронного газу

$$(3.95) \quad c_V = \frac{5}{4} \pi^2 k_B \frac{k_B T}{\varepsilon_F} n .$$

Сильно вироджений електронний газ веде себе як єдина система з колективною енергетичною характеристикою - енергією Фермі. Внаслідок обміну енергією з термостатом може змінитись енергетичний стан лише тих електронів, що знаходяться в околі рівня Фермі. Швидкість цих електронів без врахування обміну енергією з термостатом є

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} .$$

При врахуванні температурних поправок, тобто використанні формули

$$\mu = \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]$$

і врахуванні, що

$$\varepsilon_F = \frac{mv_F^2}{2} ,$$

$$\mu = \frac{mv_e^2}{2} ,$$

отримаємо

$$v_e = v_F \sqrt{1 - \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B T}{mv_F^2} \right)^2} .$$

Для малих температур цей вираз можна спростити ще більше

$$(3.96) \quad v_e = v_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{k_B T}{mv_F^2} \right)^2 \right] .$$

Отриманий результат дозволяє дійти дуже простого і важливого висновку, що для сильно виродженого електронного газу роль

температурних ефектів незначна, оскільки навіть для температур у десятки тисяч градусів теплова енергія є малою, порівняно з енергією Фермі, а тому малі й температурні поправки.

Розглянемо тепер електронний газ для дуже високих температур. У цьому разі колективна поведінка зникає, й електронний газ дійсно веде себе як сукупність окремих, ніяк між собою не пов'язаних електронів. Для знаходження різних середніх можна використати густину розподілу Максвела. Знайдемо середню величину абсолютної швидкості електрона

$$(3.97) \quad \langle v \rangle = \int v f(v) dv .$$

Для обчислення інтеграла зручно перейти до нової змінної  $x = v^2$  інтегрування і використати сферичну систему координат. Тоді

$$(3.98) \quad \langle v \rangle = 2\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty dx x \exp\left(-\frac{mx}{2k_B T}\right) =$$

$$= -4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{m} \left\{ x \exp\left(-\frac{mx}{2k_B T}\right) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mx}{2k_B T}\right) dx \right\} =$$

$$= \left( \frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} .$$

З отриманого результату видно, що середнє значення абсолютної величини швидкості електрона принципово визначається лише температурою й жодною мірою не визначається якимись іншими характеристиками системи. Аналогічно може бути знайдена і середня кінетична енергія окремого електрона. За означенням математичного очікування,

$$(3.99) \quad \langle \varepsilon_k \rangle = \int \frac{mv^2}{2} f(v) dv$$

або

$$\langle \varepsilon_k \rangle = 2\pi m \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty dv v^4 \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right] .$$

Для обчислення останнього інтеграла знову використаємо інтеграл Пуасона

$$\int_0^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

Диференціюючи його двічі за  $\alpha$ , отримаємо

$$\frac{d^2}{d\alpha^2} \int_0^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \int_0^{\infty} dx x^4 e^{-\alpha x^2} = \frac{3\pi^{\frac{1}{2}}}{8} \alpha^{-\frac{5}{2}}.$$

Отже

$$(3.100) \quad \boxed{\langle \varepsilon_k \rangle = \frac{3}{2} k_B T}.$$

Середня квадратична швидкість визначається наступним чином і дещо відрізняється від середньої величини абсолютної швидкості електронів

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{2}{m} \varepsilon_{kin}} = \sqrt{\frac{2}{m} \frac{3}{2} k_B T} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}.$$

Очевидно

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} \langle v \rangle.$$

Для класичного ідеального електронного газу енергія системи це середня енергія окремого електрона помножена на їх кількість. Отже,

$$(3.101) \quad \boxed{E = \frac{3}{2} k_B T N}.$$

Для теплоємності результат буде таким

$$C_V = \frac{3}{2} k_B N.$$

Для питомої теплоємності

$$(3.102) \quad \boxed{c_V = \frac{3}{2} k_B n}.$$

Тобто питома теплоємність класичного ідеального газу не залежить від температури і визначається лише густиною електронів.

### 3.10. Поляризаційний оператор

**Трьохвимірний випадок** Важливим і типовим прикладом застосування формули Сохоцького є обчислення поляризаційного оператора невзаємодіючого електронного газу. За означенням цього оператора

$$(3.103) \quad \boxed{\pi_0(q, \omega) = -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{n(\mathbf{k}) + n(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar\omega}}.$$

Цей вираз можна записати й інакше

$$\begin{aligned} \pi_0(q, \omega) &= -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{n(\mathbf{k})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar\omega} - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{n(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar\omega} = \\ &= -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) \left[ \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar\omega} + \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} - \hbar\omega} \right]. \end{aligned}$$

При інтегруванні за  $k$  підінтегральна функція має особливості на дійсній осі - полюси першого порядку. Отже інтеграл є комплексним. Доцільно окремо обчислити його дійсну та уявну частини. При цьому можна використати таку формальну процедуру (формулу Сохоцького)

$$\frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} \pm \hbar\omega} = P \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} \pm \hbar\omega} \mp i\pi\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} \pm \hbar\omega).$$

Оператор  $P$  означає, що відповідний інтеграл береться в сенсі головного значення. Отже

$$\begin{aligned} \text{Re}[\pi_0(q, \omega)] &= -P \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) \left[ \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar\omega} + \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} - \hbar\omega} \right], \\ \text{Im}[\pi_0(q, \omega)] &= -\frac{\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) \left[ \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} - \hbar\omega) - \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar\omega) \right]. \end{aligned}$$

Перейдемо тепер від суми до інтеграла

$$\begin{aligned} \text{Re}[\pi_0(q, \omega)] &= -\frac{2}{(2\pi)^3} P \int_0^\infty dk k^2 n(k) \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \int_0^{2\pi} d\varphi * \\ & * \left[ \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar\omega} + \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} - \hbar\omega} \right]. \end{aligned}$$

Якщо полярну вісь направити вздовж вектора  $\mathbf{k}$ , то інтеграл за  $\varphi$  легко береться і

$$\text{Re}[\pi_0(q, \omega)] = -\frac{m}{\hbar^2 \pi^2} P \int_0^\infty dk k^2 n(k) \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) *$$

$$\left[ \frac{1}{k^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{q})^2 + \Omega} + \frac{1}{k^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{q})^2 - \Omega} \right],$$

де  $\Omega = 2m\omega/\hbar$ . Обчислимо тепер інтеграл за кутом  $\theta$ , враховуючи, що  $(\mathbf{k} + \mathbf{q})^2 = k^2 + q^2 + 2kq \cos(\theta)$ . Тоді

$$(3.104) \quad \text{Re}[\pi_0(q, \omega)] = \frac{m}{2\hbar^2 \pi^2 q} P \int_0^\infty dk k n(k) * \\ * \left[ \ln \left| \frac{2kq + q^2 + \Omega}{2kq - q^2 - \Omega} \right| + \ln \left| \frac{2kq + q^2 - \Omega}{2kq - q^2 + \Omega} \right| \right].$$

Для класичної електронної плазми закон розподілу має вигляд

$$(3.105) \quad n(k) = 4\pi^3 n \left( \frac{\hbar^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{\hbar^2 k^2}{2m k_B T} \right).$$

Тут  $n$  - середня густина електронного газу,  $k_B$  - стала Больцмана,  $T$  - абсолютна температура. Остаточний вираз для дійсної частини діелектричної проникності є таким

$$(3.106) \quad \text{Re}[\pi_0(q, \omega)] = \frac{n\hbar}{\sqrt{2\pi m} (k_B T)^{3/2} q} P \int_0^\infty dk k \exp \left( -\frac{\hbar^2 k^2}{2m k_B T} \right) * \\ * \left[ \ln \left| \frac{2kq + q^2 + \Omega}{2kq - q^2 - \Omega} \right| + \ln \left| \frac{2kq + q^2 - \Omega}{2kq - q^2 + \Omega} \right| \right].$$

У разі виродженого електронного газу металів  $\varepsilon_F \gg k_B T$  закон розподілу визначається функцією Хевісайда

$$n(k) = \Theta(k_F - k).$$

У цьому разі

$$(3.107) \quad \text{Re}[\pi_0(q, \omega)] = \frac{m}{2\hbar^2 \pi^2 q} * \\ * P \int_0^{k_F} dk k \left[ \ln \left| \frac{2kq + q^2 + \Omega}{2kq - q^2 - \Omega} \right| + \ln \left| \frac{2kq + q^2 - \Omega}{2kq - q^2 + \Omega} \right| \right].$$

Використаємо тепер табличний інтеграл

$$\int x \ln \left| \frac{x+a}{x-a} \right| dx = \frac{1}{2} (x^2 - a^2) \ln \left| \frac{x+a}{x-a} \right| + ax.$$

Тоді [20]

$$(3.108) \quad \text{Re}[\pi_0(q, \omega)] = \frac{m}{16\pi^2 \hbar^2 q^3} * \\ * \left\{ 8k_F q^3 + (2k_F q + q^2 + \Omega)(2k_F q - q^2 - \Omega) \ln \left| \frac{2k_F q + q^2 + \Omega}{2k_F q - q^2 - \Omega} \right| + \right. \\ \left. + (2k_F q + q^2 - \Omega)(2k_F q - q^2 + \Omega) \ln \left| \frac{2k_F q + q^2 - \Omega}{2k_F q - q^2 + \Omega} \right| \right\}.$$

Ця функція є парною відносно частоти і має сім усувних особливих точок. Одна з них  $q = 0$ . У цій точці

$$\text{Re}\pi(0, \omega) = 0.$$

Інші особливі точки визначаються із співвідношень

$$\begin{aligned} 2k_F q + q^2 + \Omega &= 0, & 2k_F q - q^2 - \Omega &= 0, \\ 2k_F q + q^2 - \Omega &= 0, & 2k_F q - q^2 + \Omega &= 0. \end{aligned}$$

Коренями цих рівнянь є

$$\begin{aligned} q_1 &= -k_F - \sqrt{k_F^2 - \Omega}, & q_2 &= -k_F + \sqrt{k_F^2 - \Omega}, \\ q_3 &= k_F - \sqrt{k_F^2 - \Omega}, & q_4 &= k_F + \sqrt{k_F^2 - \Omega}, \\ q_5 &= -k_F - \sqrt{k_F^2 + \Omega}, & q_6 &= -k_F + \sqrt{k_F^2 + \Omega}, \\ q_7 &= k_F - \sqrt{k_F^2 + \Omega}, & q_8 &= k_F + \sqrt{k_F^2 + \Omega}. \end{aligned}$$

Оскільки хвильовий вектор може бути лише невід'ємним, то  $q_1$  і  $q_5$  не можуть бути особливими точками функції. Решта шість коренів є усувними особливими точками. У цих точках доданки, що містять логарифми, дорівнюють нулю завдяки множникам перед логарифмами. Решта доданків є скінченими і визначають значення функції в цих точках.

Для нульової частоти поляризаційний оператор ідеального виродженого електронного газу буде дійним [51]

$$(3.109) \quad \pi_0(q) = \frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2} \left[ \frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - q^2}{8k_F q} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right].$$



У цьому разі він матиме лише дві усувні особливі точки:  $q = 0$  і  $q = 2k_F$ . На відміну від динамічного випадку, для  $q = 0$  поляризаційний оператор дорівнює не нулю, а

$$\pi_0(0) = \frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2}.$$

У точці  $q = 2k_F$

$$\pi_0(2k_F) = \frac{mk_F}{2\pi^2 \hbar^2}.$$

Знайдемо тепер уявну частину поляризаційного оператора

$$\begin{aligned} \text{Im}[\pi_0(q, \omega)] &= \\ &= -\frac{m}{\pi \hbar^2} \int_0^\infty dk k^2 n(k) \int_{-1}^1 dx \delta(2kqx + q^2 + \Omega) \Theta(1 - |x|) + \\ &+ \frac{m}{\pi \hbar^2} \int_0^\infty dk k^2 n(k) \int_{-1}^1 dx \delta(2kqx + q^2 - \Omega) \Theta(1 - |x|), \end{aligned}$$

де для зручності ми ввели під знаком інтеграла функції Хевісайда. Внутрішній інтеграл легко обчислюється, і

$$\text{Im}[\pi_0(q, \omega)] = -\frac{m}{2\pi \hbar^2 q} \int_0^\infty dk k n(k) \left[ \Theta\left(k - \left|\frac{q}{2} + \frac{\Omega}{2q}\right|\right) - \Theta\left(k - \left|\frac{q}{2} - \frac{\Omega}{2q}\right|\right) \right]$$

Для металів у разі, коли  $\hbar\omega \gg k_B T$ ,

$$\text{Im}[\pi_0(q, \omega)] = -\frac{m}{2\pi \hbar^2 q} \int_0^{k_F} dk k \left[ \Theta\left(k - \left|\frac{q}{2} + \frac{\Omega}{2q}\right|\right) - \Theta\left(k - \left|\frac{q}{2} - \frac{\Omega}{2q}\right|\right) \right]$$

Після обчислення останнього інтеграла остаточний результат буде таким

$$\begin{aligned} (3.110) \quad \text{Im}[\pi_0(q, \omega)] &= -\frac{m}{4\pi \hbar^2 q} * \\ &* \left\{ \left[ k_F^2 - \left(\frac{q}{2} + \frac{\Omega}{2q}\right)^2 \right] \Theta\left(k_F - \left|\frac{q}{2} + \frac{\Omega}{2q}\right|\right) - \right. \end{aligned}$$

$$-\left[ k_F^2 - \left( \frac{q}{2} - \frac{\Omega}{2q} \right)^2 \right] \Theta \left( k_F - \left| \frac{q}{2} - \frac{\Omega}{2q} \right| \right) \Bigg\}.$$

Для малих частот  $\Omega \ll k_F$  та  $\hbar\omega < k_B T$

$$(3.111) \quad \boxed{\text{Im}[\pi_0(q, \omega)] = -\frac{m\omega}{2\pi\hbar^4 q}}.$$

Для класичної електронної плазми

$$\begin{aligned} \text{Im}[\pi_0(q, \omega)] &= -\frac{\pi\hbar n}{\sqrt{2\pi m}(k_B T)^{3/2} q} * \\ &* \left\{ \int_0^\infty dk k \exp\left(-\frac{\hbar^2 k^2}{2mk_B T}\right) \Theta\left(k - \left|\frac{q}{2} + \frac{\Omega}{2q}\right|\right) - \right. \\ &\left. - \int_0^\infty dk k \exp\left(-\frac{\hbar^2 k^2}{2mk_B T}\right) \Theta\left(k - \left|\frac{q}{2} - \frac{\Omega}{2q}\right|\right) \right\}. \end{aligned}$$

Ввівши нову змінну інтегрування  $x = k^2$  інтегралам можна надати вигляду

$$\begin{aligned} \text{Im}[\pi_0(q, \omega)] &= -\frac{\pi\hbar n}{2\sqrt{2\pi m}(k_B T)^{3/2} q} * \\ &* \left\{ \int_{\left|\frac{q}{2} + \frac{\Omega}{2q}\right|}^\infty dx \exp\left(-\frac{\hbar^2 x}{2mk_B T}\right) - \int_{\left|\frac{q}{2} - \frac{\Omega}{2q}\right|}^\infty dx \exp\left(-\frac{\hbar^2 x}{2mk_B T}\right) \right\}. \end{aligned}$$

Остаточний результат тепер дубе таким

$$\begin{aligned} \text{Im}[\pi_0(q, \omega)] &= -\frac{\sqrt{2\pi m} n}{2\hbar(k_B T)^{1/2} q} * \\ &* \left\{ \exp\left(-\frac{\hbar^2}{2mk_B T} \left| \frac{q}{2} + \frac{\Omega}{2q} \right| \right) - \exp\left(-\frac{\hbar^2}{2mk_B T} \left| \frac{q}{2} - \frac{\Omega}{2q} \right| \right) \right\}. \end{aligned}$$

У граничному випадку високих частот

$$*\left|\frac{q}{2} + \frac{\Omega}{2q}\right| > k_F, \quad \left|\frac{q}{2} - \frac{\Omega}{2q}\right| > k_F$$

уявна частина поляризаційного оператора виродженого електронного газу дорівнює нулю. Для класичного електронного газу вона завжди буде відмінною від нуля, хоча і швидко спадатиме із зростанням частоти.

Поляризаційний оператор у наближенні випадкових фаз щодо електрон-електронної взаємодії, як буде показано у наступній главі, так визначає діелектричну проникність системи

$$(3.112) \quad \varepsilon_0(q, \omega) = 1 + v(q) \pi_0(q, \omega) .$$

Тут

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

- фур'є-образ кулонівського потенціалу електрон-електронної взаємодії.

Розглянемо дійсну частину поляризаційного оператора у разі високих частот. Поляризаційний оператор у цьому разі зручно представити так

$$\text{Re}[\pi_0(q, \omega)] = -\frac{2}{V} P \sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^2 - \hbar^2 \omega^2} .$$

Критерієм високих частот є умова  $(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^2 \ll \hbar^2 \omega^2$ . Вона означає, що енергія, отримана електроном від зовнішнього поля, значно перевищує енергію, отриману при зіткненні електронів. У цьому граничному випадку перший член розвинення за оберненою частотою має вигляд

$$\text{Re}[\pi_0(q, \omega)] = \frac{2}{V \hbar^2 \omega^2} P \sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) ,$$

або, для квадратичного закону дисперсії електронів

$$(3.113) \quad \boxed{\text{Re} \pi_0(q, \omega) = -\frac{nq^2}{m\omega^2}} .$$

При цьому ми врахували, що доданок, який містить множник  $2\mathbf{k}\mathbf{q}$ , дорівнює нулю, а  $\sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) = N$ ,  $N/V = n$ . Високочастотна діелектрична

проникність металів у наближенні випадкових фаз тепер буде такою

$$(3.114) \quad \boxed{\varepsilon_0(q, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}} ,$$

де

$$(3.115) \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 n}{m}$$

так звана плазмова частота коливань електронного газу.

**Двовимірний випадок.** За означенням поляризаційного двовимірного оператора невзаємодіючого електронного газу

$$(3.116) \quad \pi_0(q, \omega) = -\frac{1}{S} \sum_{\mathbf{k}} \frac{n(\mathbf{k}) - n(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar\omega},$$

де  $S$  – площа, яку покриває двовимірний електронний газ. Простір хвильових векторів, що відповідає цій площі, теж є двовимірним. Функція під знаком суми має особливість на дійсній осі – полюс першого порядку, яку зручно врахувати за допомогою формули Сохоцького

$$\frac{1}{x + i\delta} = P \frac{1}{x} - i\pi\delta(x).$$

Ця формула дозволяє виділити з виразу для поляризаційного оператора дійсну та уявну частини:

$$\text{Re}[\pi_0(q, \omega)] = -\frac{1}{S} \sum_{\mathbf{k}} \frac{n(\mathbf{k}) - n(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar\omega},$$

$$\text{Im}[\pi_0(q, \omega)] = \frac{\pi}{S} \sum_{\mathbf{k}} [n(\mathbf{k}) - n(\mathbf{k} + \mathbf{q})] \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar\omega).$$

Враховуючи трансляційну інваріантність системи останні два вирази можна записати так:

$$\text{Re}[\pi_0(q, \omega)] = -\frac{1}{S} \sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) \left[ \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar\omega} + \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} - \hbar\omega} \right],$$

$$\text{Im}[\pi_0(q, \omega)] = \frac{\pi}{S} \sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) [\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar\omega) - \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} - \hbar\omega)].$$

Подальші обчислення доцільно виконувати у полярній системі координат, перейшовши від сумування до інтегрування за формулою

$$(3.117) \quad \sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{2S}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dk k \int_0^{2\pi} d\varphi.$$

Тепер

$$\operatorname{Re}[\pi_0(q, \omega)] = \frac{m}{\pi^2 \hbar^2} P \int_0^\infty dk k n(k) \int_0^{2\pi} d\varphi \times$$

$$\times \left[ \frac{1}{2kq \cos(\varphi) + q^2 - 2m\omega/\hbar} + \frac{1}{2kq \cos(\varphi) + q^2 + 2m\omega/\hbar} \right],$$

$$\operatorname{Im}[\pi_0(q, \omega)] = \frac{m}{\pi \hbar^2} \int_0^\infty dk k n(k) \int_0^{2\pi} d\varphi \times$$

$$\times \left\{ \delta[2kq \cos(\varphi) + q^2 - 2m\omega/\hbar] - \delta[2kq \cos(\varphi) + q^2 + 2m\omega/\hbar] \right\}.$$

Внутрішній інтеграл дійсної частини належить до інтегралів типу

$$I = \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{\cos(\varphi) + A}.$$

Такі інтеграли обчислюються наступною заміною змінної інтегрування

$$z = \exp(i\varphi), \quad d\varphi = -i \frac{dz}{z},$$

$$\cos(\varphi) = \frac{1}{2} [\exp(i\varphi) + \exp(-i\varphi)] = \frac{1}{2} (z + 1/z),$$

де  $z$  – комплексна змінна. При цьому відрізок  $[0, 2\pi)$  відображується в коло одиничного радіуса з центром у початку координат  $|z|=1$ . Тепер інтеграл матиме вигляд

$$I = \frac{2}{i} \int_{|z|=1} \frac{dz}{z^2 + 2az + 1}.$$

Підінтегральна функція є аналітичною у всій комплексній площині за виключенням двох особливих точок – полюсів першого порядку, що знаходяться з умови

$$z^2 + 2az + 1 = 0.$$

Звідси

$$z_1 = -a + \sqrt{a^2 - 1},$$

$$z_2 = -a - \sqrt{a^2 - 1}.$$

При цьому  $z_1$  міститься всередині контуру інтегрування, а  $z_2$  – поза ним.

Застосовуючи теорему про лишки матимемо

$$I = 4\pi \operatorname{res} \left[ \frac{1}{z^2 + 2az + 1}, z_1 \right] =$$

$$= 4\pi \lim_{z \rightarrow z_1} (z - z_1) \frac{1}{z^2 + 2az + 1} = \frac{2\pi}{z_1 + a}.$$

Остаточно

$$I = \frac{2\pi}{\sqrt{a^2 - 1}}.$$

Отриманий інтеграл є дійсним для  $a > 1$  і уявним для  $a < 1$ . Оскільки вихідний інтеграл є дійсним, то він відповідає першому варіанту відповіді для допоміжного інтеграла. Останнє можливе лише у випадку, коли

$$\left( q^2 - 2m\omega / \hbar \right)^2 - 4k^2 q^2 > 0$$

і

$$\left( q^2 + 2m\omega / \hbar \right)^2 - 4k^2 q^2 > 0.$$

Таким чином після обчислення внутрішнього інтегралу

$$(3.118) \quad \operatorname{Re}[\pi_0(q, \omega)] = \frac{2m}{\pi \hbar^2} \int_0^\infty dk k n(k) \times$$

$$\times \left\{ \frac{\theta \left[ \left( q^2 - 2m\omega / \hbar \right)^2 - 4k^2 q^2 \right]}{\sqrt{\left( q^2 - 2m\omega / \hbar \right)^2 - 4k^2 q^2}} + \frac{\theta \left[ \left( q^2 + 2m\omega / \hbar \right)^2 - 4k^2 q^2 \right]}{\sqrt{\left( q^2 + 2m\omega / \hbar \right)^2 - 4k^2 q^2}} \right\}.$$

Хід подальших обчислень залежить від степеню виродженості електронного газу. Для металів за не дуже високих температур

$$n(k) = \theta(k_F - k)$$

і

$$\operatorname{Re}[\pi_0(q, \omega)] = \frac{m}{\pi \hbar^2} \int_0^{k_F} dx \times$$

$$\times \left\{ \frac{\theta \left[ \left( q^2 - 2m\omega/\hbar \right)^2 - 4q^2 x \right]}{\sqrt{\left( q^2 - 2m\omega/\hbar \right)^2 - 4q^2 x}} + \frac{\theta \left[ \left( q^2 + 2m\omega/\hbar \right)^2 - 4q^2 x \right]}{\sqrt{\left( q^2 + 2m\omega/\hbar \right)^2 - 4q^2 x}} \right\}.$$

Інтеграл, що залишився, легко обчислюється і остаточний результат буде таким

$$(3.119) \quad \text{Re}[\pi_0(q, \omega)] = \frac{m}{2\pi\hbar^2 q^2} \left\{ q^2 - 2m\omega/\hbar \left| + \left| q^2 + 2m\omega/\hbar \right| - \right. \right. \\ \left. - \sqrt{\left( q^2 - 2m\omega/\hbar \right)^2 - 4k_F^2 q^2} \theta \left[ \left( q^2 - 2m\omega/\hbar \right)^2 - 4k_F^2 q^2 \right] - \right. \\ \left. - \sqrt{\left( q^2 + 2m\omega/\hbar \right)^2 - 4k_F^2 q^2} \theta \left[ \left( q^2 + 2m\omega/\hbar \right)^2 - 4k_F^2 q^2 \right] \right\}.$$

Розглянемо тепер уявну частину поляризаційного оператора. Для металу

$$\text{Im}[\pi_0(q, \omega)] = \frac{m}{\pi\hbar^2} \int_0^{k_F} dk k \int_0^{2\pi} d\varphi \times \\ \times \left\{ \delta \left[ 2kq \cos(\varphi) + q^2 - 2m\omega/\hbar \right] - \delta \left[ 2kq \cos(\varphi) + q^2 + 2m\omega/\hbar \right] \right\}.$$

Тут доцільно спочатку обчислити інтеграл за  $k$ . Наявність під знаком інтеграла дельта – функцій дозволяє легко це зробити. Отже,

$$(3.120) \quad \text{Im}[\pi_0(q, \omega)] = \frac{2m^2 \omega}{\pi\hbar^3 q} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{\cos(\varphi)} \times \\ \times \left\{ \theta \left[ 2k_F q \cos(\varphi) + q^2 - 2m\omega/\hbar \right] - \theta \left[ 2k_F q \cos(\varphi) + q^2 + 2m\omega/\hbar \right] \right\}.$$

Подальше обчислення інтегралу, що залишився, можливе лише чисельно.

У статичному випадку  $\omega=0$ :

$$(3.121) \quad \pi_0(q) = \text{Re}[\pi_0(q, 0)] = \frac{m}{\pi\hbar^2 q^2} \left[ q^2 - \right. \\ \left. - q \sqrt{q^2 - 4k_F^2} \theta(q - 2k_F) \right],$$

$$(3.122) \quad \text{Im}[\pi_0(q, \omega)] = 0.$$

**Одновимірний випадок.** За означенням поляризаційного оператора одновимірного невзаємодіючого електронного газу

$$(3.123) \quad \pi_0(q, \omega) = -\frac{1}{L} \sum_{\mathbf{k}} \frac{n(\mathbf{k}) - n(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar\omega},$$

де  $L$  – довжина відрізка, який обіймає одновимірний електронний газ. Використовуючи формулу Сохоцького і трансляційну інваріантність електронного газу маємо:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}[\pi_0(q, \omega)] &= -\frac{1}{L} \sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) \left[ \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar\omega} + \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} - \hbar\omega} \right], \\ \operatorname{Im}[\pi_0(q, \omega)] &= \frac{\pi}{S} \sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) \left[ \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar\omega) - \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} - \hbar\omega) \right]. \end{aligned}$$

Подальші обчислення доцільно виконувати у декартовій системі координат, перейшовши від сумування до інтегрування за формулою

$$(3.124) \quad \sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{2L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk.$$

Тепер

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}[\pi_0(q, \omega)] &= \frac{2m}{\pi\hbar^2} P \int_{-\infty}^{\infty} dk n(k) \times \\ &\times \left[ \frac{1}{2kq + q^2 - 2m\omega/\hbar} + \frac{1}{2kq + q^2 + 2m\omega/\hbar} \right], \\ \operatorname{Im}[\pi_0(q, \omega)] &= \frac{2m}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dk n(k) \times \\ &\times \left[ \delta\left[2kq + q^2 - 2m\omega/\hbar\right] - \delta\left[2kq + q^2 + 2m\omega/\hbar\right] \right]. \end{aligned}$$

Для металів за не дуже високих температур

$$n(\mathbf{k}) = \theta(k_F - |\mathbf{k}|).$$

Тепер

$$(3.125) \quad \begin{aligned} \operatorname{Re}[\pi_0(q, \omega)] &= \frac{m}{\pi\hbar^2 q} \times \\ &\times \left[ \ln \left| \frac{q^2 - 2m\omega/\hbar + 2k_F q}{q^2 - 2m\omega/\hbar - 2k_F q} \right| + \ln \left| \frac{q^2 + 2m\omega/\hbar + 2k_F q}{q^2 + 2m\omega/\hbar - 2k_F q} \right| \right], \end{aligned}$$



$$(3.126) \quad \text{Im}[\pi_0(q, \omega)] = \frac{m}{\hbar^2 q} \left[ \theta(2k_F q - |q^2 - 2m\omega/\hbar|) - \theta(2k_F q - |q^2 + 2m\omega/\hbar|) \right].$$

У статичному випадку  $\omega = 0$

$$(3.127) \quad \pi_0(q) = \text{Re} \pi_0(q, 0) = \frac{2m}{\pi \hbar^2 q} \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right|,$$

$$(3.128) \quad \text{Im}[\pi_0(q, 0)] = 0.$$

### 3.11. Дебаєвське екранування.

Розглянемо класичний електронний газ. Нехай чистота зовнішнього поля  $\omega = 0$ . Тоді статичний поляризаційний оператор матиме вигляд

$$\text{Re} \pi_0(q) = \frac{2\hbar n}{\sqrt{2\pi m} (k_B T)^{3/2} q} \int_0^\infty dk k \exp\left(-\frac{\hbar^2 k^2}{2mk_B T}\right) \ln \left| \frac{2k+q}{2k-q} \right|.$$

Знайдемо асимптотику цього виразу для випадку, коли довжина хвилі, що відповідає електрону  $\lambda \rightarrow \infty$ , або  $q \rightarrow 0$ , тобто довгохвильову асимптотику. Тоді

$$\ln \left| \frac{2k+q}{2k-q} \right| \approx \frac{q}{k}.$$

У результаті

$$\text{Re} \pi_0(q) = \frac{2\hbar n}{\sqrt{2\pi m} (k_B T)^{3/2} q} \int_0^\infty dk k \exp\left(-\frac{\hbar^2 k^2}{2mk_B T}\right).$$

Перейдемо до безрозмірної змінної інтегрування

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2mk_B T} = x^2.$$

Тоді

$$k = \frac{\sqrt{2mk_B T}}{\hbar} x, \quad dk = \frac{\sqrt{2mk_B T}}{\hbar} dx.$$

Маємо

$$\operatorname{Re} \pi_0(q) = \frac{2\hbar n}{\sqrt{2\pi m}(k_B T)^{3/2}} \frac{\sqrt{2mk_B T}}{\hbar} \int_0^\infty dx \exp(-x^2).$$

Оскільки інтеграл Пуасона

$$\int_0^\infty dx \exp(-x^2) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi},$$

то

$$(3.129) \quad \boxed{\operatorname{Re} \pi_0(q) = \frac{n}{k_B T}}.$$

Відповідна асимптотика діелектричної проникності матиме вигляд

$$(3.130) \quad \varepsilon_0(q) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{n}{k_B T}.$$

Якщо ввести величину, що має розмірність довжини і називається радіусом екранування Дебая, та величину, що має розмірність хвильового вектора і називається хвильовим вектором Дебая

$$(3.131) \quad \boxed{\lambda_D = \sqrt{\frac{k_B T}{4\pi e^2 n}}},$$

$$q_D = \frac{1}{\lambda_D},$$

то діелектрична проникність запишеться так

$$(3.132) \quad \varepsilon_0(q) = 1 + \frac{q_D^2}{q^2},$$

$$(3.133) \quad \boxed{\varepsilon_0(q) = 1 + \frac{1}{\lambda_D^2 q^2}}.$$

Результат екранування кулонівського потенціалу  $V(q)$  матиме вигляд

$$(3.134) \quad \frac{V(q)}{\varepsilon_0(q)} = \frac{4\pi e^2}{q^2 + q_D^2}.$$

Після виконання оберненого перетворення Фур'є

$$(3.135) \quad \boxed{V(r) = \frac{e^2}{r} \exp(-q_D r)}.$$

Як бачимо, потенціал швидко (експоненційно) спадає з відстанню. Характерним мірилом такого спадання є радіус Дебая.

### 3.12. Двочастинковий структурний фактор

Двочастинковий динамічний структурний фактор електронної підсистеми фактично є спектральною функцією для мультиплікативної або комутативної функції Гріна, побудованих на двох операторах електронної густини, і може бути знайденим з відповідних спектральних співвідношень

$$(3.136) \quad \langle \rho(\mathbf{q}, t) \rho(-\mathbf{q}, t') \rangle_{\omega} = -2\hbar \operatorname{Im} \langle \langle \rho(\mathbf{q}, t) \rho(-\mathbf{q}, t') \rangle \rangle_{\omega+i\delta}$$

або

$$(3.137) \quad \langle \rho(\mathbf{q}, t) \rho(-\mathbf{q}, t') \rangle_{\omega} = -\frac{2\hbar \operatorname{Im} \langle \langle \rho(\mathbf{q}, t), \rho(-\mathbf{q}, t') \rangle \rangle_{\omega+i\delta}}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} .$$

Структурний фактор через спектральну функцію визначається так

$$(3.138) \quad S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi N} \langle \rho(\mathbf{q}, t) \rho(-\mathbf{q}, t') \rangle_{\omega} - N\Delta(\mathbf{q})\delta(\omega) .$$

Оскільки, як правило, значення електронного структурного фактора при нульовому значенню хвильового вектора не входить у практично важливі формули, то надалі ми не будемо робити різниці між структурними факторами і структурними функціями. У цьому разі структурний фактор можна так виразити через відповідні загаяні функції Гріна:

$$(3.139) \quad S(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\hbar}{\pi N} \operatorname{Im} \langle \langle \rho(\mathbf{q}, t) \rho(-\mathbf{q}, t') \rangle \rangle_{\omega+i\delta} ,$$

$$(3.140) \quad S(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\hbar}{\pi N} \frac{\operatorname{Im} \langle \langle \rho(\mathbf{q}, t), \rho(-\mathbf{q}, t') \rangle \rangle_{\omega+i\delta}}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} .$$

Подібні вирази можна написати і використовуючи передуючі та причинні функції Гріна.

Оскільки діелектрична проникність також визначається через ті самі функції Гріна, то можна виразити структурний фактор і через діелектричну проникність

$$(3.141) \quad \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} = 1 + v(\mathbf{q}) \frac{1}{V} \langle \langle \rho(\mathbf{q}, t), \rho(-\mathbf{q}, t') \rangle \rangle_{\omega+i\delta} ,$$

а саме

$$(3.142) \quad S(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{1}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} \frac{\hbar V}{\pi N v(q)} \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)}.$$

Для ідеального електронного газу, на відміну від взаємодіючого електронного газу в наближенні випадкових фаз,

$$(3.143) \quad \frac{1}{\varepsilon(q, \omega)} = 1 + v(q) \pi_0(q, \omega),$$

і структурний фактор ідеального електронного газу на фоні розмазаного у просторі однорідного позитивного заряду іонів (нульовий порядок теорії збурень за електрон-іонною взаємодією) визначається так

$$(3.144) \quad S_0(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} \frac{\hbar V}{\pi N} \operatorname{Im} \pi_0(\mathbf{q}, \omega).$$

Використовуючи знайдений раніше вираз для уявної частини поляризаційного оператора

$$(3.145) \quad \operatorname{Im} \pi_0(q, \omega) = \frac{\pi}{V} \sum_{\mathbf{k}} [n(\mathbf{k}) - n(\mathbf{k} + \mathbf{q})] \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar \omega),$$

структурний фактор ідеального електронного газу можна записати так

$$(3.146) \quad S_0(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\hbar}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{n(\mathbf{k}) - n(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar \omega).$$

Якщо для знаходження структурного фактора використати мультиплікативну функцію Гріна, то отримаємо вираз [42]

$$(3.147) \quad S_0(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\hbar}{N} \sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) [1 - n(\mathbf{k} + \mathbf{q})] \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar \omega).$$

Якщо температура достатньо мала, то електронний газ вироджений, і

$$(3.148) \quad \boxed{\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial n(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} = -\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)},$$

$$(3.149) \quad \boxed{\lim_{T \rightarrow 0} \frac{n(\varepsilon_{\mathbf{k}}) [1 - n(\varepsilon_{\mathbf{k}})]}{k_B T} = \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)}.$$

де  $\mu$  - хімічний потенціал електронного газу.

Виконаємо тепер детальне обчислення двочастинкового структурного фактора ідеального електронного газу. Для цього в останньому виразі перейдемо від підсумування за хвильовим вектором  $\mathbf{k}$  до інтегрування у сферичній системі координат і виконаємо інтегрування за кутівими змінними, тоді отримаємо

$$S_0(\mathbf{q}, \omega) = \frac{mV}{2\pi^2 N \hbar q} \int_0^\infty dk k [1 - n(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega)] n(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \Theta\left(k - \left|\frac{q}{2} - \frac{m\omega}{\hbar q}\right|\right).$$

Отриманий вираз вірний для довільного степеню виродження електронного газу і для довільних частот. Останній інтеграл може бути обчислений аналітично для виродженого електронного газу, коли закон розподілу Фермі - Дірака  $n(\varepsilon_{\mathbf{k}})$  близький до сходинок, а добуток таких функцій  $n(\varepsilon_{\mathbf{k}})[1 - n(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega)]/k_B T$  - до дельта-функції. Результат обчислення буде особливо простим у практично дуже важливій для металів області малих частот  $\hbar\omega \approx k_B T$ . Тоді

$$(3.150) \quad S_0(\mathbf{q}, \omega) = \frac{m^2}{2\pi^2 n \hbar^3 q} \frac{\hbar\omega}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \Theta(2k_F - q).$$

В області більших частот зручно використати зв'язок структурного фактора з явною частиною поляризаційного оператора. Тоді

$$(3.151) \quad S_0(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{m}{4\pi^2 \hbar n} \frac{1}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} * \\ * \left\{ \left[ k_F^2 - \left( \frac{q}{2} + \frac{\Omega}{2q} \right)^2 \right] \Theta\left(k_F - \left| \frac{q}{2} + \frac{\Omega}{2q} \right| \right) - \right. \\ \left. - \left[ k_F^2 - \left( \frac{q}{2} - \frac{\Omega}{2q} \right)^2 \right] \Theta\left(k_F - \left| \frac{q}{2} - \frac{\Omega}{2q} \right| \right) \right\}.$$

### 3.13. Трьохчастинковий структурний фактор

Двочастинковий структурний фактор зручно шукати, використовуючи його зв'язок з надзвичайно простими функціями Гріна (спектральні співвідношення). Для трьохчастинкового структурного фактора спектральні співвідношення теж існують, але функції Гріна, що входять у них, мають досить складну структуру, і трьохчастинковий структурний фактор ідеального електронного газу доцільно шукати безпосередньо. Для ідеального електронного газу, як було показано вище,

$$\rho(\mathbf{q}, t) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) = 2 \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})t\right).$$

Обчислюючи тепер фур'є-образ за часом кореляційної функції, складеної з трьох операторів густини електронного газу, матимемо

$$(3.152) \quad \tilde{S}_0(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_3, \omega_3) = \frac{\hbar^3}{N} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}_3} - \varepsilon_{\mathbf{k}_3+\mathbf{q}_3} + \hbar\omega_3)^* \\ * \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}_1} + \hbar\omega_1) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}_2} - \varepsilon_{\mathbf{k}_2+\mathbf{q}_2} + \hbar\omega_2)^* \\ * \left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}_1} a_{\mathbf{k}_2}^+ a_{\mathbf{k}_2+\mathbf{q}_2} a_{\mathbf{k}_3}^+ a_{\mathbf{k}_3+\mathbf{q}_3} \right\rangle.$$

Використаємо для обчислення середнього теорему Віка-Блоха - Домінісіса. Згідно з теоремою, середнє добутку пар операторів народження і знищення для ідеального електронного газу можна замінити на суму добутків середніх від усіх можливих пар операторів. Знак відповідного доданку залежить від парності або непарності перестановки початкової комбінації операторів у ту, що розпадається на добуток середніх. Отже,

$$\left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}_1} a_{\mathbf{k}_2}^+ a_{\mathbf{k}_2+\mathbf{q}_2} a_{\mathbf{k}_3}^+ a_{\mathbf{k}_3+\mathbf{q}_3} \right\rangle = \\ = \left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_3+\mathbf{q}_3} \right\rangle \left\langle a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}_1} a_{\mathbf{k}_2}^+ \right\rangle \left\langle a_{\mathbf{k}_2+\mathbf{q}_2} a_{\mathbf{k}_3}^+ \right\rangle - \\ - \left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_2+\mathbf{q}_2} \right\rangle \left\langle a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}_1} a_{\mathbf{k}_3}^+ \right\rangle \left\langle a_{\mathbf{k}_2}^+ a_{\mathbf{k}_3+\mathbf{q}_3} \right\rangle,$$

і знову ж таки, використовуючи однорідність та ізотропність ідеального електронного газу, отримаємо [58]

$$\tilde{S}_0(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_3, \omega_3) = \Delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) \delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)^* \\ * [\alpha(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_3, \omega_3) + \beta(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_3, \omega_3)], \\ \alpha(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_3, \omega_3) = \frac{\hbar^2}{N} \sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k}) [1 - n(\mathbf{k} + \mathbf{q}_1)] [1 - n(\mathbf{k} - \mathbf{q}_3)]^* \\ * \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1} + \hbar\omega_1) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}_3} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_3), \\ \beta(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_3, \omega_3) = -\frac{\hbar^2}{N} \sum_{\mathbf{k}} [1 - n(\mathbf{k})] n(\mathbf{k} + \mathbf{q}_1) n(\mathbf{k} - \mathbf{q}_3)^* \\ * \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}_3} + \hbar\omega_3) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_1).$$

Обчислимо структурну функцію. Для цього в останньому виразі перейдемо від підсумування за хвильовим вектором до інтегрування у сферичній системі координат і зінтегруємо за кутовими змінними, тоді

$$\alpha(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_3, \omega_3) = \frac{m^2}{2\pi^3 \hbar^2 q_1 q_3} * \int_0^{\infty} dk n(\varepsilon_{\mathbf{k}}) [1 - n(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_1)] [1 - n(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_3)] f(k, q_1, q_3, \omega_1, \omega_3),$$

$$\beta(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_3, \omega_3) = -\frac{m^2}{2\pi^3 \hbar^2 q_1 q_3} * \int_0^{\infty} dk [1 - n(\varepsilon_{\mathbf{k}})] n(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_1) n(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_3) f(k, q_1, q_3, -\omega_1, -\omega_3),$$

де

$$f(k, q_1, q_3, \omega_1, \omega_3) = \Theta\left(k - \left|\frac{q_1}{2} - \frac{m\omega_1}{\hbar q_1}\right|\right) \Theta\left(k - \left|\frac{q_3}{2} + \frac{m\omega_3}{\hbar q_3}\right|\right) * \left\{ \sin^2(\theta_{13}) + 2 \left(\frac{2m\omega_1 - \hbar q_1^2}{2\hbar k q_1}\right) \left(\frac{2m\omega_3 + \hbar q_3^2}{2\hbar k q_3}\right) \cos(\theta_{13}) - \left[\left(\frac{2m\omega_1 - \hbar q_1^2}{2\hbar k q_1}\right)^2 - \left(\frac{2m\omega_3 + \hbar q_3^2}{2\hbar k q_3}\right)^2\right]^{-1} \right\}.$$

Інтеграл, що залишився, обчислюється різним чином для випадку, коли  $\hbar\omega_1, \hbar\omega_2, \hbar\omega_3 \gg k_B T$ , і для випадку, коли хоча б одна з цих умов не виконується. У першому разі

$$(3.153) \quad \tilde{S}_0(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_3, \omega_3) = \Delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) \delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) * [C(k_F, \mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_3, \omega_3) - C(k_M, \mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_3, \omega_3) - C(k_m, \mathbf{q}_1, -\omega_1, \mathbf{q}_3, -\omega_3) + C(k_F, \mathbf{q}_1, -\omega_1, \mathbf{q}_3, -\omega_3)],$$

де

$$(3.154) \quad C(k, \mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_3, \omega_3) = \frac{m^2}{2nq_1q_3 \sin^2(\theta_{13})} * \\ * \left\{ k^2 \sin^2(\theta_{13}) + 2 \left( \frac{2m\omega_1 - \hbar q_1^2}{2\hbar q_1} \right) \left( \frac{2m\omega_3 + \hbar q_3^2}{2\hbar q_3} \right) \cos(\theta_{13}) - \right. \\ \left. - \left( \frac{2m\omega_1 - \hbar q_1^2}{2\hbar q_1} \right)^2 - \left( \frac{2m\omega_3 + \hbar q_3^2}{2\hbar q_3} \right)^2 \right\}^{-1}.$$

Тут

$$k_M = \max\{k_1, k_2, k_3, k_4\}, \quad \tilde{k}_m = \min\{\tilde{k}_1, \tilde{k}_2, \tilde{k}_3, \tilde{k}_4\}, \\ k_1 = \sqrt{2m|\varepsilon_F - \hbar\omega_1|/\hbar^2}, \quad k_2 = \sqrt{2m|\varepsilon_F + \hbar\omega_3|/\hbar^2}, \\ k_3 = \left| \frac{q_1}{2} - \frac{m\omega_1}{\hbar q_1} \right|, \quad k_4 = \left| \frac{q_3}{2} + \frac{m\omega_3}{\hbar q_3} \right|, \\ \tilde{k}_1 = \sqrt{2m|\varepsilon_F + \hbar\omega_1|/\hbar^2}, \quad \tilde{k}_2 = \sqrt{2m|\varepsilon_F - \hbar\omega_3|/\hbar^2}, \\ \tilde{k}_3 = \left| \frac{q_1}{2} + \frac{m\omega_1}{\hbar q_1} \right|, \quad \tilde{k}_4 = \left| \frac{q_3}{2} - \frac{m\omega_3}{\hbar q_3} \right|.$$

У другому разі інтеграли, що входять у вираз для структурних факторів, можуть бути обчислені аналітично. У результаті маємо [58]

$$(3.155) \quad \tilde{S}_0(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_3, \omega_3) = \Delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) * \\ * \delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) [A(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_3, \omega_3) - A(\mathbf{q}_1, -\omega_1, \mathbf{q}_3, -\omega_3)] * \\ * \left\{ \frac{\hbar\omega_1}{[1 - \exp(-\hbar\omega_1/k_B T)][1 - \exp(\hbar(\omega_1 + \omega_3)/k_B T)]} - \right. \\ \left. - \frac{\hbar\omega_3}{[1 - \exp(\hbar\omega_3/k_B T)][1 - \exp(-\hbar(\omega_1 + \omega_3)/k_B T)]} \right\}.$$

Тут

$$(3.156) \quad A(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_3, \omega_3) = \frac{m^3}{2n\hbar^2 k_F k_1 k_3} *$$



$$\begin{aligned}
& * \Theta \left( k_F - \left| \frac{q_1}{2} - \frac{m\omega_1}{\hbar q_1} \right| \right) \Theta \left( k_F - \left| \frac{q_3}{2} + \frac{m\omega_3}{\hbar q_3} \right| \right) * \\
& * \left\{ \sin^2(\theta_{13}) + 2 \left( \frac{2m\omega_1 - \hbar q_1^2}{2\hbar k q_1} \right) \left( \frac{2m\omega_3 + \hbar q_3^2}{2\hbar k q_3} \right) \cos(\theta_{13}) - \right. \\
& \left. - \left( \frac{2m\omega_1 - \hbar q_1^2}{2\hbar k q_1} \right)^2 - \left( \frac{2m\omega_3 + \hbar q_3^2}{2\hbar k q_3} \right)^2 \right\}^{-1}.
\end{aligned}$$

Аналогічним чином можуть бути отримані і структурні фактори більш високого порядку, однак у цьому разі відповідні вирази міститимуть інтеграли, які вже не можуть бути обчислені аналітично.

**Глава 4**  
**Електронний газ у наближенні випадкових фаз**

Наближення випадкових фаз на теперішній час є основним наближенням теорії електронного газу, що якісно, а інколи і чисельно, передає основні властивості електронного газу. Крім того, воно є фундаментом для більшості подальших удосконалень теорії, зокрема наближення локального поля при врахуванні обмінної взаємодії й кореляцій електронів.

#### 4.1. Гамільтоніан системи

Візьмемо гамільтоніан електронної підсистеми, що знаходиться у полі іонів, у досить загальному вигляді

$$(4.1) \quad H = H_0 + H_W + H_V .$$

Тут

$$(4.2) \quad H_0 = \sum_{n=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_n^2}{2m}$$

- кінетична енергія електронів,

$$(4.3) \quad H_W = \sum_{n=1}^{N_e} \sum_{m=1}^{N_i} U(\mathbf{r}_n - \mathbf{R}_m)$$

- потенційна енергія їх взаємодії з іонами,

$$(4.4) \quad H_V = \sum_{n,m=1(n \neq m)}^{N_e} V(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)$$

- 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 знаходиться у зовнішньому магнітному полі з векторним потенціалом  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ , то у вихідному гамільтоніані слід замінити імпульс  $\mathbf{p}$

на  $\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ . Тепер у гамільтоніані електронної підсистеми перший доданок буде таким

$$(4.5) \quad H_0 = \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^{N_e} \left[ \mathbf{p}_n - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_n, t) \right]^2.$$

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

$$(4.6) \quad H = \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^{N_e} \mathbf{p}_n^2 + \sum_{n=1}^{N_e} \sum_{m=1}^{N_i} U(\mathbf{r}_n - \mathbf{R}_m) + \\ + \sum_{n,m=1(n \neq m)}^{N_e} V(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m) + \frac{e}{mc} \sum_{n=1}^{N_e} \mathbf{p}_n \mathbf{A}(\mathbf{r}_n, t).$$

Для постійного й однорідного магнітного поля з напруженістю  $\mathbf{H}$  можна не тільки напруженість магнітного поля виразити через векторний потенціал, але і векторний потенціал виразити через напруженість за допомогою простого векторного співвідношення

$$(4.7) \quad \boxed{\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} [\mathbf{H} \times \mathbf{r}(t)]}.$$

Його вірність 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,

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

то частина гамільтоніану, що описує взаємодію електронів з магнітним полем, може бути записана таким чином (при цьому зручно за напрямок осі  $Z$  обрати напрямок напруженості магнітного поля)

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

При квантовомеханічному описі електронної підсистеми кожній характеристиці електрона відповідає оператор, зокрема:

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

- оператор імпульсу,

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

- оператор моменту імпульсу,

$$l_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

- Z-компонента оператора моменту імпульсу у сферичній системі координат ( $\varphi$  - азимутальний кут цієї системи координат,  $\nabla$  - оператор набла). У декартових координатах

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

У зображенні вторинного квантування густину гамільтоніана електронної підсистеми можна записати так [22]

$$(4.8) \quad h(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{m} \nabla \psi^+(\mathbf{r}, t) \nabla \psi(\mathbf{r}, t) + \sum_{n=1}^{N_i} \psi^+(\mathbf{r}, t) U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \psi(\mathbf{r}, t) \\ + \frac{1}{2} \int_V d\mathbf{r}' \psi^+(\mathbf{r}, t) \psi^+(\mathbf{r}', t) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}', t) \psi(\mathbf{r}, t) + \\ + i\mu_B H \psi^+(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi(\mathbf{r}, t) .$$

Тут

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

- магнетон Бора,  $\psi^+(\mathbf{r}, t)$ ,  $\psi(\mathbf{r}, t)$  - польові функції електронів провідності. Вони мають сенс операторів народження і знищення електронів у точці простору з радіус-вектором  $\mathbf{r}$  у момент часу  $t$  і для фермі-частинок, якими є електрони, задовольняють співвідношенням анти комутації:

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

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

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

Польові оператори для бозе-частинок задовольняють співвідношенням комутації. Якщо зовнішнє поле, у якому знаходиться система, не залежить від часу, то польові функції задовольняють таким рівнянням 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 наступних розкладень, що формально нагадують розвинення функцій у експоненційні ряди Фур'є,

$$(4.9) \quad \psi(\mathbf{r},t)=\sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}(t)|\mathbf{k}\rangle ,$$

$$(4.10) \quad \psi^+(\mathbf{r},t)=\sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t)\langle\mathbf{k}| .$$

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

$$(4.11) \quad |\mathbf{k}\rangle = V^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}),$$

$$(4.12) \quad \langle\mathbf{k}| = V^{-1/2} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}).$$

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

$$\langle\mathbf{k}|\mathbf{k}'\rangle = \frac{1}{V} \int_V \exp[i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}] d\mathbf{r} = \Delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}') ,$$

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

$$a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}'} + a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}}^+ = \Delta(\mathbf{k}-\mathbf{k}') ,$$

$$a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'} + a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}} = 0 ,$$

$$a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}'}^+ + a_{\mathbf{k}'}^+ a_{\mathbf{k}}^+ = 0 .$$

Підстановка наведених розвинень у гамільтоніан системи дає вираз

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

або

$$(4.13) \quad H(t) = H_0(t) + H_W(t) + H_V(t) + H_H(t) .$$

Тут

$$(4.14) \quad H_0(t) = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t)$$

- гамільтоніан невзаємодіючого електронного газу,

$$(4.15) \quad H_W(t) = V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} w(\mathbf{q}) \rho^i(\mathbf{q}, t) \rho^e(-\mathbf{q}, t)$$

- гамільтоніан електрон-іонної взаємодії,

$$(4.16) \quad H_V(t) = (2V)^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} v(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'}(t) a_{\mathbf{k}}(t)$$

- гамільтоніан електрон-електронної взаємодії,

$$(4.17) \quad H_H(t) = i\mu_B H \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) \frac{\partial a_{\mathbf{k}}(t)}{\partial \varphi}$$

- гамільтоніан взаємодії електронів із зовнішнім магнітним полем. Для простоти явна залежність операторів від часу не зазначена, і

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

- енергія вільних електронів,  $w(\mathbf{q})$  - формфактор псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії,  $\varphi(\mathbf{q})$  - фур'є-образ скалярного потенціалу,

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

- фур'є-образ кулонівської енергії електрон-електронної взаємодії,

$$(4.18) \quad \rho^e(\mathbf{q}, t) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)$$

- фур'є-образ оператора густини електронного газу,

$$(4.19) \quad \rho^i(\mathbf{q}, t) = \sum_n \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n(t)]$$

- фур'є-образ оператора густини іонної підсистеми. Введені нами оператори густин електронів і іонів є екстенсивними величинами, тобто 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 або відповідних формфакторів потенціалів. Формула (4.18) є наслідком того,

що у зображенні вторинного квантування оператор густини електронів провідності має вигляд

$$(4.20) \quad n^e(\mathbf{r}, t) = \psi^\dagger(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t),$$

і отримується як фур'є-образ цього оператора разом з переходом від польових операторів до зображення вторинного квантування за плоскими хвилями. Формула (4.19) є наслідком очевидного факту, що оператор густини іонів, якщо останні вважати точковими об'єктами, є сумою дельта-функцій

$$(4.21) \quad n^i(\mathbf{r}, t) = \sum_n \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_n(t)].$$

Очевидно, що інтеграл по всьому простору від окремої дельта-функції дасть нам одиницю, а сума дає 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 гамільтоніану відсутні кулонівські фур'є-компоненти доданків з  $\mathbf{q} = 0$ . Про це свідчить штрих у знаків сум. У сумі, що відповідає електрон-іонній взаємодії, відсутня нульова кулонівська компонента 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 використане представлення Гайзенберга

$$a_{\mathbf{k}}(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} H t\right) a_{\mathbf{k}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right),$$

$$a_{\mathbf{k}}^\dagger(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H t\right) a_{\mathbf{k}}^\dagger \exp\left(\frac{i}{\hbar} H t\right),$$

де  $H$  – гамільтоніан взаємодіючого електронного газу.

Гамільтоніан електронної підсистеми у зображенні вторинного квантування за плоскими хвилями містить 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 називається матричним елементом



псевдопотенціалу  $\psi$  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 [61], [62]). Якщо йти цим шляхом, то наступним етапом мають бути розрахунки з перших принципів зазначеного матричного елемента. Розвитку цього напрямку присвячено цілу низку робіт [65] - [69]. Оскільки знаходження псевдопотенціалу з перших принципів є надзвичайно складною задачею навіть для кристалічних металів, то почав інтенсивно розвиватись і інший шлях. Замість точного формфактора електрон-іонної взаємодії в теорію вводиться модельний локальний псевдопотенціал з декількома підгінними параметрами. Останні визначаються шляхом узгодження теоретичних формул і відповідних їм експериментальних даних [61] - [63], [69], [70]. 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 тільки в теорії електронних явищ переносу [72], але і теорії рівноважних властивостей металів [73]/

## 4.2. Діелектрична проникність

У цьому параграфі ми розглянемо відгук електронного газу лише на повздовжнє збурення. Тому діелектрична проникність, що визначає цей відгук, називається повздовжньою діелектричною проникністю. За наявності магнітного поля, зумовленого або зовнішнім збуренням, або дією змінного у часі електричного поля, в останньому разі йдеться про релятивістські ефекти, крім повздовжньої 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 в кристалічних металах. Отже, все наступне вірне у такому наближенні: зовнішнє магнітне поле відсутнє, релятивістські поправки не беруться до уваги, ми обмежуємось випадком неупорядкованих металів.

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

$$(4.22) \quad H(t) = H_0(t) + H_V(t) .$$

Тут всі позначення збігаються з позначеннями попереднього параграфу.

Для знаходження повздовжньої діелектричної проникності електронної підсистеми використаємо співвідношення

$$(4.23) \quad \boxed{\varepsilon^{-1}(q, \omega) = 1 + V^{-1}v(q) \left\langle \left\langle \rho^e(\mathbf{q}, t), \rho^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega}},$$

де  $\rho(\mathbf{q}, t)$  - фур'є-образ оператора густини іонів. Відповідний індекс ми опускаємо, оскільки інших густин у цьому параграфі зустрічатись не буде. Тут і надалі частотний аргумент функції Гріна завжди міститиме нескінченно малу уявну добавку.

Замість функції Гріна, що безпосередньо визначає діелектричну проникність, розглянемо пов'язану з нею іншу загаяну функцію Гріна, рівняння руху для якої має більш просту структуру і може бути досить легко отримане у замкненому вигляді  $\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t), \rho(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle$ . Рівняння руху для неї після застосування інтегрального перетворення Фур'є за часом має вигляд

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

Штрихи у знаків сум означають відсутність у них доданків з  $\mathbf{q} = \mathbf{q}'$ . Крім того, відсутні й доданки, яким відповідає нульова компонента Фур'є кулонівського потенціалу електрон-електронної взаємодії. Ці доданки виділені окремо, оскільки мають той самий порядок величини, що і вся нескінчена сума. Ще однією важливою рисою цих доданків є те, що вони містять слабкозв'язані середні. При розчепленні таких функцій Гріна на добуток більш простих функцій Гріна їх симетрія не змінюється. Виділений доданок, пропорційний електрон-електронній взаємодії, відповідає за кулонівську взаємодію електронів у наближенні Хартрі [42], [53]. Сума, що містить електрон-електронну взаємодію, описує обмінну взаємодію і кореляції електронного газу, тобто всі внески, пов'язані із старшими порядками теорії збурень за електрон-електронною взаємодією. Зокрема,

якщо виконати розчеплення не тільки функцій Гріна, що містять слабкозв'язані середні, але і функцій Гріна, що є твірними для членів старшого порядку теорії збурень, тобто функцій Гріна під знаком суми, то ми врахуємо лише обмінну взаємодію електронного газу в наближенні Фока [53]. При цьому буде знехтувано так звану кореляційною енергією електронного газу, яка за означенням і є різницею між точною енергією взаємодії електронного газу і його енергією, розрахованою у наближенні Хартрі - Фока.

Для ідеального електронного газу у правій частині рівняння достатньо залишити лише вільний член. Оскільки

$$\left\langle \left[ a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(0), \rho(-\mathbf{q}, 0) \right] \right\rangle = n(\mathbf{k}) - n(\mathbf{k} + \mathbf{q}) ,$$

де

$$n(k) = \langle a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} \rangle$$

- закон розподілу ідеального електронного газу, то рівняння для функції Гріна можна записати так

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

Підсумувавши обидві частини цього рівняння за хвильовим вектором  $\mathbf{k}$ , ми отримаємо наступний вираз для вихідної функції Гріна

$$(4.24) \quad \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{q}, t), \rho(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} = -V \pi_0(q, \omega) .$$

Тут ми ввели таке позначення

$$(4.25) \quad \pi_0(q, \omega) = -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{n(\mathbf{k}) - n(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega}$$

- так званий поляризаційний оператор ідеального електронного газу, детально розглянутий у попередній главі. Перехід від підсумування до інтегрування тут здійснюється звичайним чином з урахуванням подвійного виродження електронних станів, що займають електрони, з фіксованою проекцією спіну на виділений напрямок. Діелектрична проникність ідеального електронного газу матиме вигляд

$$(4.26) \quad \frac{1}{\varepsilon(q, \omega)} = 1 - v(q) \pi_0(q, \omega) .$$

Цей вираз мало придатний для металів, але цілком прийнятний для розрідженої плазми і може бути отриманий при використанні кінетичного рівняння Власова для ідеальної плазми.

У наближенні випадкових фаз ми нехтуємо обмінною взаємодією й кореляціями електронного газу. Цьому наближенню відповідає наступне розчеплення функцій Гріна старшого порядку, що містять слабо зв'язані середні

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

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

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

Необхідність підсумування нескінченної послідовності 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 підсумування ряду теорії збурень достатньо виконати фізично прозоре розчеплення у першому ж рівнянні для шуканої функції Гріна.

Після підсумування за хвильовим вектором ми отримуємо такий вираз для вихідної функції Гріна

$$(4.27) \quad \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{q}, t), \rho(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} = -V \frac{\pi_0(q, \omega)}{1 + v(q) \pi_0(q, \omega)}.$$

Підставимо цей вираз 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 у наближенні випадкових фаз

$$(4.28) \quad \varepsilon_0(q, \omega) = 1 + v(q) \pi_0(q, \omega).$$

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

$$(4.29) \quad \boxed{\varepsilon(q, \omega) = 1 + v(q)\pi(q, \omega)},$$

де

$$(4.30) \quad \boxed{\pi(q, \omega) = \frac{\pi_0(q, \omega)}{1 + \tilde{v}(q)\pi_0(q, \omega)}}$$

- поляризаційний оператор взаємодіючого електронного газу при врахуванні обмінної взаємодії й кореляцій електронів у наближенні локального поля. Локальний потенціал беруть звичайно у вигляді

$$(4.31) \quad \tilde{v}(q) = -\frac{2\pi e^2}{q^2 + q_0^2},$$

де підгінний параметр  $q_0$  вибирається з якоїсь додаткової умови, знак "-" враховує той факт, що обмінна взаємодія й кореляції електронів у короткохвильовій границі компенсують половину прямої взаємодії між електронами. Фактично наближення локального поля є стержнем теорії діелектричної проникності, починаючи від першої праці, присвяченої врахуванню обмінної взаємодії й кореляцій [74]. Подальше її вдосконалення йшло як шляхом підбору різних додаткових умов для знаходження модельного потенціалу обмінної взаємодії й кореляцій, так і врахуванням його температурної та частотної залежностей [75] - [85].

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

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

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

Оскільки останні функції Гріна не містили слабо зв'язаних середніх, то нам довелося подати їх у вигляді суми всіх можливих розбиттів на добутки більш простих множників. Деякі з цих доданків дають нульовий внесок у суму, тому такі доданки ми не виписували. Знак "мінус" перед сумою появився тому, що група операторів, яка виділяється при розчепленні, була розташована поряд після непарної кількості перестановок операторів народження і знищення. Якщо далі виконати заміну

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

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

### 4.3. Діелектрична проникність при врахуванні спінів

У разі, коли електронний газ веде себе як дві окремі електронні підсистеми, що відрізняються лише значенням проекції спіну на напрямок зовнішнього магнітного поля, діелектричну проникність обчислимо з використанням такого гамільтоніану електронної підсистеми

$$(4.32) \quad H(t) = H_0(t) + H_V(t).$$

Тут

$$(4.33) \quad H_0(t) = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma}^+(t) a_{\mathbf{k}\sigma}(t)$$

- гамільтоніан вільного електронного газу,  $a_{\mathbf{k}\sigma}^+$ ,  $a_{\mathbf{k}\sigma}$  - оператори народження і знищення електронів у стані з хвильовим вектором  $\mathbf{k}$  і проекцією спіну на напрямок зовнішнього магнітного поля  $\sigma$

$$(4.34) \quad H_V(t) = (2V)^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \sigma, \sigma'} v(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^+(t) a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}, \sigma'}^+(t) a_{\mathbf{k}'\sigma'}(t) a_{\mathbf{k}\sigma}(t)$$

- гамільтоніан електрон-електронної взаємодії.

Для знаходження поздовжньої діелектричної проникності електронної підсистеми використаємо таке співвідношення

$$(4.35) \quad \boxed{\frac{1}{\varepsilon(q, \sigma, \omega)} = 1 + V^{-1}v(q) \left\langle \left\langle \rho_{\sigma}(\mathbf{q}, t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega}},$$

де

$$(4.36) \quad \rho_{\sigma}(\mathbf{q}, t) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^{+}(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}(t)$$

- фур'є-образ оператора густини електронного газу, що має певне значення проекції спіну на виділений напрямок. При цьому

$$\rho(\mathbf{q}, t) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{q}, t) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{q}, t).$$

Замість функції Гріна, що безпосередньо визначає діелектричну проникність, розглянемо пов'язану з нею іншу загаяну функцію Гріна

$$\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}\sigma}^{+}(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}(t), \rho_{\sigma}^{e}(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle.$$

Рівняння руху для неї після

застосування до нього інтегрального перетворення Фур'є має вигляд

$$\begin{aligned} & \left( \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma} + \hbar\omega \right) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}\sigma}^{+}(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}(t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\ & = \left\langle \left[ a_{\mathbf{k}\sigma}^{+}(0) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}(0), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q}, 0) \right] \right\rangle + \\ & + V^{-1}v(q) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}\sigma}^{+}(t) \rho^e(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}\sigma}(t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \\ & - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}^{+}(t) \rho^e(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}(t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \left\{ + \right. \\ & + V^{-1} \sum_{\mathbf{q}'} v(q') \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}\sigma}^{+}(t) \rho^e(-\mathbf{q}', t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}', \sigma}(t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \\ & \left. - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}', \sigma}^{+}(t) \rho^e(-\mathbf{q}', t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}(t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\}. \end{aligned}$$

Доцільно також розглянути й рівняння для спорідненої функції Гріна

$$\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}\sigma}^{+}(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}(t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle.$$

Це рівняння має вигляд

$$\left( \varepsilon_{\mathbf{k}, -\sigma} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, -\sigma} + \hbar\omega \right) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}, -\sigma}^{+}(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, -\sigma}(t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} =$$

$$\begin{aligned}
&= \left\langle \left[ a_{\mathbf{k},-\sigma}^+(0) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},-\sigma}(0), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q},0) \right] \right\rangle + \\
&+ V^{-1} v(q) \left\{ \left\langle \left[ a_{\mathbf{k},-\sigma}^+(t) \rho(\mathbf{q},t) a_{\mathbf{k},-\sigma}(t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q},t') \right] \right\rangle_{\omega} - \right. \\
&\quad \left. - \left\langle \left[ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},-\sigma}^+(t) \rho(\mathbf{q},t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},-\sigma}(t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q},t') \right] \right\rangle_{\omega} \right\} + \\
&+ V^{-1} \sum_{\mathbf{q}'} v(q') \left\{ \left\langle \left[ a_{\mathbf{k},-\sigma}^+(t) \rho(-\mathbf{q}',t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}',-\sigma}(t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q},t') \right] \right\rangle_{\omega} - \right. \\
&\quad \left. - \left\langle \left[ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}',-\sigma}^+(t) \rho(-\mathbf{q}',t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},-\sigma}(t), \rho_{\sigma}^e(-\mathbf{q},t') \right] \right\rangle_{\omega} \right\}.
\end{aligned}$$

Легко переконатися, що

$$\begin{aligned}
\left\langle \left[ a_{\mathbf{k}\sigma}^+(0) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}(0), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q},0) \right] \right\rangle &= n(\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma}) - n(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}), \\
\left\langle \left[ a_{\mathbf{k}-\sigma}^+(0) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},-\sigma}(0), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q},0) \right] \right\rangle &= 0,
\end{aligned}$$

де

$$n(\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma}) = \left\langle a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma} \right\rangle$$

- закон розподілу ідеального електронного газу із фіксованим значенням проекції спіну

$$n(\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma}) = \left\{ \exp[\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma} - \mu)] + 1 \right\}^{-1}.$$

У наближенні випадкових фаз ми нехтуємо обмінною взаємодією й кореляціями електронного газу. Цьому наближенню відповідає таке розчеплення функцій Гріна старшого порядку, що містять слабкозв'язані середні

$$\begin{aligned}
&\left\langle \left[ a_{\mathbf{k}\sigma}^+(t) \rho(\mathbf{q},t) a_{\mathbf{k}\sigma}(t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q},t') \right] \right\rangle_{\omega} = n(\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma}) * \\
&* \left[ \left\langle \left[ \rho_{\sigma}(\mathbf{q},t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q},t') \right] \right\rangle_{\omega} + \left\langle \left[ \rho_{-\sigma}(\mathbf{q},t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q},t') \right] \right\rangle_{\omega} \right], \\
&\left\langle \left[ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^+(t) \rho(\mathbf{q},t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}(t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q},t') \right] \right\rangle_{\omega} = n(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}) * \\
&* \left[ \left\langle \left[ \rho_{\sigma}(\mathbf{q},t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q},t') \right] \right\rangle_{\omega} + \left\langle \left[ \rho_{-\sigma}(\mathbf{q},t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q},t') \right] \right\rangle_{\omega} \right]
\end{aligned}$$

тощо.

Зазначимо, що ці розчеплення відповідають, якщо проводити аналогію до ряду теорії збурень за електрон-електронною взаємодією,



частинному підсумуванню нескінченної послідовності членів ряду. Тепер вихідні рівняння матимуть вигляд

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}\sigma}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}(t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} &= \frac{n(\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma}) - n(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma})}{\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma} + \hbar\omega} + \\ &+ V^{-1}v(q) \frac{n(\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma}) - n(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma})}{\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma} + \hbar\omega} * \\ &* \left[ \left\langle \left\langle \rho_{\sigma}(\mathbf{q}, t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} + \left\langle \left\langle \rho_{-\sigma}(\mathbf{q}, t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right], \\ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}-\sigma}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},-\sigma}(t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} &= V^{-1}v(q) \frac{n(\varepsilon_{\mathbf{k},-\sigma}) - n(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},-\sigma})}{\varepsilon_{\mathbf{k},-\sigma} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},-\sigma} + \hbar\omega} * \\ &* \left[ \left\langle \left\langle \rho_{-\sigma}(\mathbf{q}, t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} + \left\langle \left\langle \rho_{\sigma}(\mathbf{q}, t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right]. \end{aligned}$$

Після підсумування за хвильовим вектором ми отримаємо такий вираз для вихідної функції Гріна

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle \rho_{\sigma}(\mathbf{q}, t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} &= -V \frac{\pi_0(q, \sigma, \omega)}{1 + v(q)\pi_0(q, \sigma, \omega)} - \\ &- \frac{v(q)\pi_0(q, \sigma, \omega)}{1 + v(q)\pi_0(q, \sigma, \omega)} \left\langle \left\langle \rho_{-\sigma}(\mathbf{q}, t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega}, \\ \left\langle \left\langle \rho_{-\sigma}(\mathbf{q}, t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} &= \\ &= -\frac{v(q)\pi_0(q, -\sigma, \omega)}{1 + v(q)\pi_0(q, -\sigma, \omega)} \left\langle \left\langle \rho_{\sigma}(\mathbf{q}, t), \rho_{\sigma}(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega}. \end{aligned}$$

Тут ми ввели таке позначення

$$(4.37) \quad \boxed{\pi_0(q, \sigma, \omega) = -\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{n(\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma}) - n(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma})}{\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma} + \hbar\omega}}$$

- поляризаційний оператор невзаємодіючого електронного газу з фіксованим значенням проекції спіну. Перехід від підсумування до інтегрування тут здійснюється звичайним чином, але з урахування того, що виродження енергетичних станів електронів за проекцією спіну вже відсутнє. Розв'язок системи двох рівнянь відносно шуканої функції Гріна має вигляд

$$D(q, \omega) \left\langle \left\langle \rho_\sigma(\mathbf{q}, t), \rho_\sigma(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega = -V \frac{\pi_0(q, \sigma, \omega)}{1 + v(q)\pi_0(q, \sigma, \omega)},$$

де

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

Звідси

$$(4.38) \quad \left\langle \left\langle \rho_\sigma(\mathbf{q}, t), \rho_\sigma(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega = -VD^{-1}(q, \omega) \frac{\pi_0(q, \sigma, \omega)}{1 + v(q)\pi_0(q, \sigma, \omega)}.$$

Аналогічно

$$(4.39) \quad \left\langle \left\langle \rho_{-\sigma}(\mathbf{q}, t), \rho_{-\sigma}(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega = -VD^{-1}(q, \omega) \frac{\pi_0(q, -\sigma, \omega)}{1 + v(q)\pi_0(q, -\sigma, \omega)},$$

$$(4.40) \quad \left\langle \left\langle \rho_{-\sigma}(\mathbf{q}, t), \rho_\sigma(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega = \left\langle \left\langle \rho_\sigma(\mathbf{q}, t), \rho_{-\sigma}(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega = VD^{-1}(q, \omega) v(q) \frac{\pi_0(q, -\sigma, \omega)}{1 + v(q)\pi_0(q, -\sigma, \omega)} \frac{\pi_0(q, \sigma, \omega)}{1 + v(q)\pi_0(q, \sigma, \omega)}.$$

Підставивши цей вираз у співвідношення для діелектричних проникностей окремих спінових підсистем, отримаємо

$$\frac{1}{\varepsilon(q, \sigma, \omega)} = 1 - v(q) \frac{\pi_0(q, \sigma, \omega)}{1 + v(q)\pi_0(q, \sigma, \omega)} D^{-1}(q, \omega),$$

$$\frac{1}{\varepsilon(q, -\sigma, \omega)} = 1 - v(q) \frac{\pi_0(q, -\sigma, \omega)}{1 + v(q)\pi_0(q, -\sigma, \omega)} D^{-1}(q, \omega).$$

Оскільки

$$\begin{aligned} & \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{q}, t), \rho(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega = \\ & = \left\langle \left\langle \rho_\uparrow(\mathbf{q}, t), \rho_\uparrow(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega + \left\langle \left\langle \rho_\downarrow(\mathbf{q}, t), \rho_\downarrow(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega + \\ & + \left\langle \left\langle \rho_\downarrow^e(\mathbf{q}, t), \rho_\uparrow^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega + \left\langle \left\langle \rho_\uparrow^e(\mathbf{q}, t), \rho_\downarrow^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega, \end{aligned}$$

то діелектрична проникність всієї електронної підсистеми тепер матиме вигляд

$$(4.41) \quad \varepsilon_0(q, \omega) = 1 + v(q)\pi_0(q, \omega),$$

де

$$(4.42) \quad \pi_0(q, \omega) = \pi_0(q, \sigma, \omega) + \pi_0(q, -\sigma, \omega).$$

Останній результат має універсальний характер. Незалежно від того, із скількох підсистем складається електронна система і за якими ознаками електрони діляться на ці підсистеми, у наближенні випадкових фаз поляризаційний оператор системи дорівнює сумі поляризаційних операторів окремих підсистем.

#### 4.4. Магнітна сприйнятливість

Для обчислення компонент тензора магнітної сприйнятливості електронного газу за наявності підмагнічувальної дії іонної підсистеми або зовнішнього магнітного поля скористаємося їх зв'язком з відповідними двочасовими загаяними функціями Гріна [28]

$$(4.43) \quad X^{\mu\nu}(q, \omega) = -\frac{g^2 \mu_B^2}{V\hbar^2} \left\langle \left\langle S^\mu(\mathbf{q}, t) S^\nu(-\mathbf{q}) \right\rangle \right\rangle_\omega.$$

Тут  $g$  -  $g$ -фактор електронів - коефіцієнт пропорційності між спіном і магнітним моментом,  $\mu_B = |e\hbar/2mc|$  - магнетон Бора,

$$(4.44) \quad S^x(\mathbf{q}) = \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\sigma}.$$

$$(4.45) \quad S^y(\mathbf{q}) = -i \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\sigma} \text{sign}(\sigma),$$

$$(4.46) \quad S^z(\mathbf{q}) = \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left[ a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow} - a_{\mathbf{k}\downarrow}^+ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} \right]$$

- фур'є-образи операторів густини відповідних компонент спінів електронів.

Магнітна сприйнятливість електронного газу достатньо добре досліджена для великої кількості різних моделей. Однією з них є модель Стонера, де електрон-електронна взаємодія розглядається наближено, точніше фур'є-образ потенціалу електрон-електронної взаємодії кладеться рівним сталій, тобто  $v(q)/2 \rightarrow J$ . Оскільки для цієї моделі результат відомий [28], то його можна використати для оцінки точності виконаних нами розчеплень при знаходженні діелектричної проникності. Обчислимо, наприклад, компоненту тензора магнітної сприйнятливості  $X^{zz}(q, \omega)$ .

Рівняння руху для відповідної функції Гріна за використанням попереднього розчеплення матиме вигляд

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}(t), S^z(-\mathbf{q}) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\ & = \frac{\hbar}{2} \text{sign}(\sigma) [n(\mathbf{k},\sigma) - n(\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma)] + 2V^{-1} J * \\ & * [n(\mathbf{k},\sigma) - n(\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma)] \left\langle \left\langle \rho_{-\sigma}(\mathbf{q},t), S^z(-\mathbf{q}) \right\rangle \right\rangle_{\omega}. \end{aligned}$$

У результаті

$$(4.47) \quad X^{zz}(q,\omega) = \frac{1}{2} * \frac{X_{0\sigma}^{zz}(q,\omega) + X_{0-\sigma}^{zz}(q,\omega) + \frac{8}{g^2 \mu_B^2} J X_{0\sigma}^{zz}(q,\omega) X_{0-\sigma}^{zz}(q,\omega)}{1 - \frac{16}{g^2 \mu_B^2} J^2 X_{0\sigma}^{zz}(q,\omega) X_{0-\sigma}^{zz}(q,\omega)},$$

де

$$(4.48) \quad X_{0\sigma}^{zz}(q,\omega) = -\frac{g^2 \mu_B^2}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{n(\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma}) - n(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma})}{\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma} + \hbar\omega}$$

- поздовжня магнітна сприйнятливості ідеального електронного газу. Так само можуть бути знайдені і решта компонент тензора магнітної сприйнятливості. Так,

$$(4.49) \quad X^{xx}(q,\omega) = \frac{X_0^{xx}(q,\omega)}{1 - \frac{8}{g^2 \mu_B^2} J X_0^{xx}(q,\omega)},$$

$$(4.50) \quad X^{yy}(q,\omega) = \frac{X_0^{yy}(q,\omega)}{1 - \frac{8}{g^2 \mu_B^2} J X_0^{yy}(q,\omega)},$$

де

$$(4.51) \quad X_0^{xx}(q,\omega) = X_0^{yy}(q,\omega) = -\frac{g^2 \mu_B^2}{2V} \sum_{\mathbf{k},\sigma} \frac{n(\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma}) - n(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma})}{\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma} + \hbar\omega}.$$

Таким чином, метод двочасових загаяних функцій Гріна дає при використанні запропонованого нами розчеплення той самий результат, що

й інші методи. Висока простота й економність методу загаяних функцій Гріна дозволяє розглянути і цілий ряд достатньо складних задач.

З отриманих співвідношень видно, що магнітна сприйнятливість ідеального електронного газу безпосередньо пов'язана з поляризаційним оператором ідеального електронного газу

$$(4.52) \quad \begin{aligned} X_0^{xx}(q, \omega) &= X_0^{yy}(q, \omega) = \\ &= -\frac{g^2 \mu_B^2}{2} [\pi_0(q, \sigma, \omega) + \pi_0(q, -\sigma, \omega)] . \end{aligned}$$

$$(4.53) \quad X_{0\sigma}^{zz}(q, \omega) = -\frac{g^2 \mu_B^2}{2} \pi_0(\mathbf{q}, \sigma, \omega) .$$

#### 4.5. Діелектрична проникність електронного газу в полі іонів

Діелектричну проникність обчислимо для електронної підсистеми, що описується таким гамільтоніаном

$$(4.54) \quad H(t) = H_0(t) + H_W(t) + H_V(t) .$$

Для знаходження поздовжньої діелектричної проникності електронної підсистеми знову використаємо наступне співвідношення

$$(4.55) \quad \boxed{\varepsilon_W^{-1}(q, \omega) = 1 + V^{-1}v(q) \left\langle \left\langle \rho^e(\mathbf{q}, t), \rho^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega} .$$

Замість функції Гріна, що безпосередньо визначає діелектричну проникність, розглянемо пов'язану з нею іншу загаяну функцію Гріна  $\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t), \rho^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle$ . Рівняння руху для неї після застосування

до нього інтегрального перетворення Фур'є має вигляд

$$\begin{aligned} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t), \rho^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega &= \\ &= \left\langle \left[ a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(0), \rho^e(-\mathbf{q}, 0) \right] \right\rangle + \\ &+ V^{-1}w(q) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) \rho^i(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}}(t), \rho^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega - \\ &- \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) \rho^i(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t), \rho^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_\omega \left. \right\} + \end{aligned}$$

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

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 нескінчена сума. Доданки, що містять суми, є твірними функціями для членів старших порядків теорії збурень за всіма взаємодіями у системі. Як вже зазначалось вище, сума, що містить електрон-електронну взаємодію, описує обмінну взаємодію і кореляції електронного газу. Надалі ми її опускатимемо, вважаючи, що обмінна взаємодія й кореляції враховуються у наближенні локального поля відповідним перенормуванням потенціалу кулонівської електрон-електронної взаємодії. Крім того, у цьому параграфі ми обмежимося лише членами другого порядку в розкладенні шуканої функції Гріна в ряд теорії збурень за псевдопотенціалом електрон-іонної взаємодії.

Вільний член рівняння має вигляд як і раніше

$$\left\langle\left[ a_{\mathbf{k}}^+(0)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(0),\rho^e(-\mathbf{q},0)\right]\right\rangle=n(\mathbf{k})-n(\mathbf{k}+\mathbf{q}).$$

Як вже зазначалось, наближенню випадкових фаз відповідає таке розчеплення функцій Гріна старшого порядку, що містять слабкозв'язані середні

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

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

а також і подібні їм

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) \rho^i(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}}(t), \rho^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} &= \\ &= n(\mathbf{k}) \left\langle \left\langle \rho^i(\mathbf{q}, t), \rho^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \text{ ,} \\ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) \rho^i(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t), \rho^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} &= \\ &= n(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \left\langle \left\langle \rho^i(\mathbf{q}, t), \rho^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \text{ .} \end{aligned}$$

Тепер вихідне рівняння матиме вигляд:

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t), \rho^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} &= \frac{n(\mathbf{k}) - n(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega} + \\ + V^{-1} v(q) \frac{n(\mathbf{k}) - n(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega} &\left\langle \left\langle \rho^e(\mathbf{q}, t), \rho^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} + \\ + V^{-1} w(q) \frac{n(\mathbf{k}) - n(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega} &\left\langle \left\langle \rho^i(\mathbf{q}, t), \rho^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \text{ .} \end{aligned}$$

Після підсумування за хвильовим вектором ми отримаємо такий вираз для вихідної функції Гріна

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle \rho^e(\mathbf{q}, t), \rho^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} &= -V \frac{\pi_0(\mathbf{q}, \omega)}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} + \\ + w(q) \frac{\pi_0(\mathbf{q}, \omega)}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} &\left\langle \left\langle \rho^i(\mathbf{q}, t), \rho^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} \text{ .} \end{aligned}$$

Тут, для зручності, ми ввели ефективну діелектричну проникність електронного газу

$$(4.56) \quad \boxed{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + [v(q) + \tilde{v}(q)] \pi_0(\mathbf{q}, \omega)} \text{ .}$$

Отримане рівняння не є замкненим відносно шуканої функції Гріна. У праву його частину входить нова функція Гріна, для якої, у свою чергу, необхідно скласти аналогічне рівняння. Аналогічно до попереднього, рівняння доцільно отримувати для такої функції Гріна

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

Вільний член цього рівняння

дорівнюватиме нулю, оскільки міститиме лише комутатор іонних і електронних операторів. Оскільки при отриманні рівняння доцільно виконувати диференціювання за другим часовим аргументом загальної функції Гріна, то рівняння буде таким

$$\left\langle \left\langle \rho^i(\mathbf{q}, t), \rho^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} = w(q) \frac{\pi_0(-\mathbf{q}, -\omega)}{\varepsilon(-\mathbf{q}, -\omega)} \left\langle \left\langle \rho^i(\mathbf{q}, t), \rho^i(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} .$$

У результаті ми отримали систему двох рівнянь, з якої доцільно виключити змішану електрон-іонну функцію Гріна. Тоді

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle \rho^e(\mathbf{q}, t), \rho^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} &= -V \frac{\pi_0(\mathbf{q}, \omega)}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} + \\ &+ w^2(q) \frac{|\pi_0(\mathbf{q}, \omega)|^2}{|\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)|^2} \left\langle \left\langle \rho^i(\mathbf{q}, t), \rho^i(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} . \end{aligned}$$

Тут ми використали ту обставину, що

$$\begin{aligned} \varepsilon^*(\mathbf{q}, \omega) &= \varepsilon(-\mathbf{q}, -\omega) , \\ \pi^*(\mathbf{q}, \omega) &= \pi(-\mathbf{q}, -\omega) . \end{aligned}$$

Тепер шукана діелектрична проникність електронного газу в полі іонів матиме вигляд

$$\begin{aligned} \frac{1}{\varepsilon_W(\mathbf{q}, \omega)} &= 1 - v(q) \frac{\pi_0(\mathbf{q}, \omega)}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} + \\ &+ v(q) w^2(q) \frac{|\pi_0(\mathbf{q}, \omega)|^2}{|\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)|^2} \frac{1}{V} \left\langle \left\langle \rho^i(\mathbf{q}, t), \rho^i(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} , \end{aligned}$$

цілком визначаючись загальною функцією Гріна, побудованою на операторах густини іонної підсистеми.

Останній вираз можна записати і дещо інакше

$$(4.57) \quad \begin{aligned} \frac{1}{\varepsilon_W(\mathbf{q}, \omega)} &= \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} + \\ &+ v(q) w^2(q) \frac{|\pi_0(\mathbf{q}, \omega)|^2}{|\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)|^2} \frac{1}{V} \left\langle \left\langle \rho^i(\mathbf{q}, t), \rho^i(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} , \end{aligned}$$

де у правій частині ми ввели діелектричну проникність взаємодіючого електронного газу на фоні розмазаного позитивного заряду іонів (нульовий порядок за електрон-іонною взаємодією).



#### 4.6. Структурні функції та структурні фактори

Розглянемо таку послідовність структурних функцій електронного газу:

$$(4.58) \quad \tilde{S}(\mathbf{q}_1, t_1, \mathbf{q}_2, t_2) = \frac{1}{(2\pi)^2 N} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \exp(i\omega_1 t_1) * \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \exp(i\omega_2 t_2) \langle \rho(\mathbf{q}_1, t_1) \rho(\mathbf{q}_2, t_2) \rangle,$$

$$(4.59) \quad \tilde{S}(\mathbf{q}_1, t_1, \dots, \mathbf{q}_n, t_n) = \frac{1}{(2\pi)^n N} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \exp(i\omega_1 t_1) \dots * \int_{-\infty}^{\infty} dt_n \exp(i\omega_n t_n) \langle \rho(\mathbf{q}_1, t_1) \dots \rho(\mathbf{q}_n, t_n) \rangle.$$

Тут  $N$  число електронів, кутові дужки позначають усереднення за канонічним ансамблем Гібса. У наведених вище виразах при записі аргументів у термодинамічних середніх ми поки не враховуємо явно однорідність часу. Остання обставина дозволяла б зменшити число часових аргументів під знаком інтеграла на один, однак зробило б запис менш симетричним.

Розглянуті нами структурні функції є спектральними інтенсивностями для функцій Гріна, побудованих на фур'є-образах операторів густини електронного газу. Отримані нами вище співвідношення між спектральними інтенсивностями для даного конкретного випадку матимуть вигляд [58]

$$(4.60) \quad \tilde{S}(\mathbf{q}_n, \omega_n, \mathbf{q}_1, \omega_1, \dots, \mathbf{q}_{n-1}, \omega_{n-1}) = \exp(\beta \hbar \omega_n) \tilde{S}(\mathbf{q}_1, \omega_1, \dots, \mathbf{q}_n, \omega_n).$$

Аналогічно отримаємо і всі наступні  $n-2$  спектральні співвідношення типу

$$(4.61) \quad \tilde{S}(\mathbf{q}_{n-1}, \omega_{n-1}, \mathbf{q}_n, \omega_n, \mathbf{q}_1, \omega_1, \dots, \mathbf{q}_{n-2}, \omega_{n-2}) = \exp[\beta \hbar (\omega_n + \omega_{n-1})] \tilde{S}(\mathbf{q}_1, \omega_1, \dots, \mathbf{q}_n, \omega_n)$$

тощо. Вся сукупність  $n$ -частинкових структурних функцій може бути розбита на  $n-1$  класів, всередині кожного з яких структурні функції відрізняються лише циклічною перестановкою аргументів і тому можуть бути виражені одна через одну за допомогою зазначених  $n-1$  спектральних співвідношень.

У разі трьохчастинкових структурних функцій таких класів два, і для кожного з них мають місце два незалежні спектральні співвідношення, а саме:

$$(4.62) \quad \begin{aligned} \tilde{S}(\mathbf{q}_3, \omega_3, \mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2) = \\ = \exp(\beta \hbar \omega_3) \tilde{S}(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_3, \omega_3), \end{aligned}$$

$$(4.63) \quad \begin{aligned} \tilde{S}(\mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_3, \omega_3, \mathbf{q}_1, \omega_1) = \\ = \exp[\beta \hbar (\omega_3 + \omega_2)] \tilde{S}(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_3, \omega_3), \end{aligned}$$

$$(4.64) \quad \begin{aligned} \tilde{S}(\mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_3, \omega_3) = \\ = \exp(\beta \hbar \omega_2) \tilde{S}(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_3, \omega_3, \mathbf{q}_2, \omega_2), \end{aligned}$$

$$(4.65) \quad \begin{aligned} \tilde{S}(\mathbf{q}_3, \omega_3, \mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_1, \omega_1) = \\ = \exp[\beta \hbar (\omega_3 + \omega_2)] \tilde{S}(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_3, \omega_3, \mathbf{q}_2, \omega_2). \end{aligned}$$

У разі двочастинкових структурних функцій існує лише одне спектральне співвідношення

$$(4.66) \quad \tilde{S}(\mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_1, \omega_1) = \exp(\beta \hbar \omega_2) \tilde{S}(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2).$$

Врахуємо тепер, що оригінал  $n$ -частинкової структурної функції залежить лише від  $n-1$  часового аргументу. Тоді

$$\begin{aligned} \tilde{S}(\mathbf{q}_1, \omega_1, \dots, \mathbf{q}_n, \omega_n) &= \frac{1}{(2\pi)^n N} * \\ * \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \exp(i\omega_1 t_1) \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n \exp(i\omega_n t_n) * \\ * \langle \rho(\mathbf{q}_1, t_1 - t_k) \cdots \rho(\mathbf{q}_k) \cdots \rho(\mathbf{q}_n, t_n - t_k) \rangle. \end{aligned}$$

Останнє інтегрування за часом дає дельта-функцію, що містить суму всіх частот, тобто

$$(4.67) \quad \begin{aligned} \tilde{S}(\mathbf{q}_1, \omega_1, \dots, \mathbf{q}_n, \omega_n) &= \delta(\omega_1 + \dots + \omega_n) * \\ * \tilde{S}(\mathbf{q}_1, \omega_1, \dots, \mathbf{q}_k, \dots, \mathbf{q}_n, \omega_n). \end{aligned}$$

Така властивість симетрії є наслідком тієї обставини, що рівняння руху для оператора  $\rho^e(\mathbf{q}, t)$ , складене за допомогою гамільтоніана системи, інваріантне відносно заміни  $t$  на  $-t$  та  $i$  на  $-i$ . Тоді

$$\langle \rho(\mathbf{q}_1, t_1) \cdots \rho(\mathbf{q}_n, t_n) \rangle = \langle \rho(\mathbf{q}_1, -t_1) \cdots \rho(\mathbf{q}_n, -t_n) \rangle^*.$$

Виконавши зазначену заміну у відповідному виразі, отримаємо, що багаточастинкові структурні функції є дійсними

$$(4.68) \quad \tilde{S}^*(\mathbf{q}_1, \omega_1, \dots, \mathbf{q}_n, \omega_n) = \tilde{S}(\mathbf{q}_1, \omega_1, \dots, \mathbf{q}_n, \omega_n).$$

Врахуємо далі, що

$$[\rho(\mathbf{q}_1, t_1) \cdots \rho(\mathbf{q}_n, t_n)]^+ = \rho^+(\mathbf{q}_n, t_n) \cdots \rho^+(\mathbf{q}_1, t_1)$$

і

$$\rho^+(\mathbf{q}_n, t_n) = \rho(-\mathbf{q}_n, t_n)$$

Підклавши обидва ці співвідношення у вираз для структурних функцій, отримаємо

$$(4.69) \quad \boxed{\tilde{S}(\mathbf{q}_1, \omega_1, \dots, \mathbf{q}_n, \omega_n) = \tilde{S}(-\mathbf{q}_n, -\omega_n, \dots, -\mathbf{q}_1, -\omega_1)}.$$

При обчисленні структурних функцій завжди доводиться використовувати ті чи інші наближення. Властивості симетрії, з одного боку, дозволяють контролювати ступінь адекватності використаних припущень, а з іншого - значно зменшити кількість структурних функцій, що підлягають незалежному обчисленню.

Структурні функції є більш зручними об'єктами для теоретичних обчислень, оскільки безпосередньо пов'язані з загаяними, передуючими та змішаними функціями Гріна. Разом з тим застосовуються, як правило, не структурні функції, а пов'язані з ними структурні фактори. Розглянемо цей зв'язок. Для двочастинкової структурної функції він має вигляд

$$(4.70) \quad \tilde{S}(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2) = S(\mathbf{q}_1, \omega_1) \Delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) \delta(\omega_1 + \omega_2) + N \Delta(\mathbf{q}_1) \Delta(\mathbf{q}_2) \delta(\omega_1) \delta(\omega_2),$$

де  $S(\mathbf{q}, \omega)$  - двочастинковий динамічний структурний фактор взаємодіючого електронного газу,  $\Delta(\mathbf{q})$  - символ Кронекера. Очевидно, що

$$(4.71) \quad S(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \sum_{\mathbf{q}'} \tilde{S}(\mathbf{q}, \omega, \mathbf{q}', \omega') - N \Delta(\mathbf{q}) \delta(\omega).$$

Для трьохчастинкового структурного фактора маємо

$$(4.72) \quad \begin{aligned} \tilde{S}(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_3, \omega_3) = \\ = S(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \omega_1, \omega_2) \Delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) \delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + NS(\mathbf{q}_1, \omega_1) \Delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) \Delta(\mathbf{q}_3) \delta(\omega_1 + \omega_2) \delta(\omega_3) + \\
& + NS(\mathbf{q}_2, \omega_2) \Delta(\mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) \Delta(\mathbf{q}_1) \delta(\omega_2 + \omega_3) \delta(\omega_1) + \\
& + NS(\mathbf{q}_3, \omega_3) \Delta(\mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_1) \Delta(\mathbf{q}_2) \delta(\omega_3 + \omega_1) \delta(\omega_2) + \\
& + N^2 \Delta(\mathbf{q}_1) \Delta(\mathbf{q}_2) \Delta(\mathbf{q}_3) \delta(\omega_1) \delta(\omega_2) \delta(\omega_3),
\end{aligned}$$

де  $S(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \omega_1, \omega_2)$  - трьохчастинковий динамічний структурний фактор взаємодіючого електронного газу. Інтегруючи останнє співвідношення за однією з частот і підсумовуючи за одним із хвильових векторів, отримаємо (4.73)

$$\begin{aligned}
(4.73) \quad S(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \omega_1, \omega_2) = & \\
= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_3 \sum_{\mathbf{q}_3} \{ & \tilde{S}(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_3, \omega_3) - \\
& - NS(\mathbf{q}_1, \omega_1) \Delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) \delta(\omega_1 + \omega_2) - \\
& - NS(\mathbf{q}_2, \omega_2) \Delta(\mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) \delta(\omega_2 + \omega_3) - \\
& - NS(\mathbf{q}_3, \omega_3) \Delta(\mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_1) \delta(\omega_3 + \omega_1) - \\
& - N^2 \Delta(\mathbf{q}_1) \Delta(\mathbf{q}_2) \delta(\omega_1) \delta(\omega_2) \}.
\end{aligned}$$

Аналогічно можна визначити і структурні фактори довільного числа частинок:

$$\begin{aligned}
(4.74) \quad \tilde{S}(\mathbf{q}_1, \omega_1, \dots, \mathbf{q}_n, \omega_n) = & \Delta(\mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{q}_n)^* \\
& * \delta(\omega_1 + \dots + \omega_n) S(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{n-1}, \omega_1, \dots, \omega_{n-1}) + \\
& + N \sum_p \hat{P}_2 S(\mathbf{q}_{i_1}, \dots, \mathbf{q}_{i_{n-2}}, \omega_{i_1}, \dots, \omega_{i_{n-2}})^* \\
& * \Delta(\mathbf{q}_{i_1} + \dots + \mathbf{q}_{n-1}) \Delta(\mathbf{q}_n) \delta(\omega_1 + \dots + \omega_{n-1}) \delta(\omega_n) + \\
& + \dots + \\
& + N^{n-1} \Delta(\mathbf{q}_1) \dots \Delta(\mathbf{q}_n) \delta(\omega_1) \dots \delta(\omega_n).
\end{aligned}$$

Тут  $\hat{P}_k$  - оператор перестановок  $k$  аргументів всіх функцій, що знаходяться під знаком суми. Крапки позначають суму всіх таких операторів для  $k=2, \dots, n-1$ . Аналогічно до попереднього, багаточастинковий динамічний структурний фактор довільного числа частинок можна отримати підсумуванням останнього виразу за одним із хвильових векторів і інтегруванням за однією з частот.

#### 4.7. Двочастинковий структурний фактор

Двочастинковий динамічний структурний фактор електронної підсистеми фактично є спектральною функцією для мультиплікативної або комутаторної функцій Гріна, побудованих на двох операторах електронної густини, і може бути знайденим з відповідних спектральних співвідношень

$$\begin{aligned} \langle \rho(\mathbf{q}, t) \rho(-\mathbf{q}, t') \rangle_{\omega} &= -2\hbar \operatorname{Im} \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{q}, t) \rho(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta}, \\ \langle \rho(\mathbf{q}, t) \rho(-\mathbf{q}, t') \rangle_{\omega} &= -\frac{2\hbar \operatorname{Im} \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{q}, t), \rho(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta}}{1-\exp(-\beta\hbar\omega)}. \end{aligned}$$

Структурний фактор через спектральну функцію визначається так

$$(4.75) \quad S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi N} \langle \rho(\mathbf{q}, t) \rho(-\mathbf{q}, t') \rangle_{\omega},$$

або через відповідні загаяні функції Гріна

$$(4.76) \quad S(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\hbar}{\pi N} \operatorname{Im} \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{q}, t) \rho(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta},$$

$$(4.77) \quad S(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\hbar}{\pi N} \frac{\operatorname{Im} \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{q}, t), \rho(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta}}{1-\exp(-\beta\hbar\omega)}.$$

Подібні вирази можна написати і використовуючи передуючі та причинні функції Гріна. Відсутність нульових компонент фур'є в усіх виразах, що містять двочастинковий структурний фактор електронної підсистеми, дозволяє фактично не розрізняти парну структурну функцію і парний структурний фактор. Оскільки всі попередні співвідношення мають аналогічний вигляд і для структурних факторів іонної підсистеми, тому ми і не писали індекси у відповідних операторів густини. Надалі нам доведеться розрізняти електронну та іонну підсистеми й індекси знову будуть потрібні.

Оскільки діелектрична проникність також визначається через ті самі функції Гріна, то можна виразити структурний фактор і через діелектричну проникність

$$(4.78) \quad \varepsilon_W^{-1}(q, \omega) = 1 + V^{-1}v(q) \left\langle \left\langle \rho^e(\mathbf{q}, t), \rho^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta},$$

а саме

$$(4.79) \quad S^e(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{1}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} \frac{\hbar V}{\pi N_e v(q)} \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} -$$

$$-\frac{N_i}{N_e} w^2(q) \frac{|\pi_0(\mathbf{q}, \omega)|^2}{|\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)|^2} \frac{\hbar}{\pi_i N_i} \frac{\operatorname{Im} \langle \langle \rho^i(\mathbf{q}, t), \rho^i(-\mathbf{q}, t') \rangle \rangle_{\omega+i\delta}}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)}.$$

Іонний структурний фактор визначається формально аналогічно до електронного структурного фактора простою заміною операторів електронної густини на оператори іонної густини

$$(4.80) \quad S^i(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\hbar}{\pi N_i} \frac{\operatorname{Im} \langle \langle \rho^i(\mathbf{q}, t_1), \rho^i(-\mathbf{q}, t_2) \rangle \rangle_{\omega+i\delta}}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} -$$

$$-N_i \Delta(\mathbf{q}) \delta(\omega),$$

тому структурний фактор електронної підсистеми у другому порядку теорії збурень за електрон-іонною взаємодією можна записати так [36]

$$(4.81) \quad S^e(\mathbf{q}, \omega) = S_0^e(\mathbf{q}, \omega) + \frac{N_i}{N_e} w^2(q) \frac{|\pi_0(\mathbf{q}, \omega)|^2}{|\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)|^2} S^i(\mathbf{q}, \omega).$$

Доданок з дельта-символом Кронекера не дає внеску в останній вираз, тому що у ньому відсутнє значення формфактору електрон-іонної взаємодії, що відповідає нульовому значенню хвильового вектора. Тут

$$(4.82) \quad S_0^e(\mathbf{q}, \omega) = \frac{S_0(\mathbf{q}, \omega)}{|\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)|^2}$$

- структурний фактор взаємодіючого електронного газу на фоні розмазаного у просторі однорідного позитивного заряду іонів (нульовий порядок теорії збурень за електрон-іонною взаємодією).

#### 4.8. Багаточастинкові структурні фактори

Гамільтоніан електронної підсистеми взаємодіючого електронного газу виберемо у найбільш загальному вигляді, який вже обговорювався вище

$$(4.83) \quad H(t) = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) + (2V)^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} v(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) a_{\mathbf{k}'}(t).$$

Для знаходження трьохчастинкового динамічного структурного фактора електронного газу використаємо його зв'язок з тричасовими мультиплікативними загаяними, передуючими і змішаними функціями Гріна. Такі функції менш зручні для використання, ніж комутативні функції Гріна. Причина їх використання полягає в тому, що, починаючи з трьохчасових функцій Гріна, їх спектральні інтенсивності не можна пов'язати кожно окремо з відповідною комбінацією комутативних функцій Гріна. Таким чином,

$$(4.84) \quad \begin{aligned} \hbar^{-2} \langle\langle \rho(\mathbf{q}_1, \omega_1) \rho(\mathbf{q}_2) \rho(\mathbf{q}_3, \omega_3) \rangle\rangle = & \\ = \langle\langle \rho(\mathbf{q}_1, \omega_1 + i\delta) \rho(\mathbf{q}_2) \rho(\mathbf{q}_3, \omega_3 - i\delta) \rangle\rangle - & \\ - \langle\langle \rho(\mathbf{q}_1, \omega_1 - i\delta) \rho(\mathbf{q}_2) \rho(\mathbf{q}_3, \omega_3 - i\delta) \rangle\rangle - & \\ - \langle\langle \rho(\mathbf{q}_1, \omega_1 + i\delta) \rho(\mathbf{q}_2) \rho(\mathbf{q}_3, \omega_3 + i\delta) \rangle\rangle + & \\ + \langle\langle \rho(\mathbf{q}_1, \omega_1 - i\delta) \rho(\mathbf{q}_2) \rho(\mathbf{q}_3, \omega_3 + i\delta) \rangle\rangle. & \end{aligned}$$

Фур'є-образ трьохчасової кореляційної функції пов'язаний з трьохчасовою структурною функцією так

$$(4.85) \quad \begin{aligned} \tilde{S}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \omega_1, \omega_2) = & \\ = \frac{1}{(2\pi)^2 N} \langle \rho(\mathbf{q}_1, \omega_1) \rho(\mathbf{q}_2) \rho(\mathbf{q}_3, \omega_3) \rangle. & \end{aligned}$$

У свою чергу структурна функція безпосередньо пов'язана із структурним фактором. Для  $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 \neq 0, \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_3 \neq 0, \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 \neq 0$  ці поняття збігаються.

Складемо рівняння руху для функцій Гріна, що визначають трьохчастинкову структурну функцію. Перше з рівнянь ланцюжка має вигляд

$$\begin{aligned} \left( \varepsilon_{\mathbf{k}_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} + \hbar\omega_1 \right) \langle\langle a_{\mathbf{k}_1}^+(t_1) a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1}(t_1) \rho(\mathbf{q}_2) \rho(\mathbf{q}_3, t_3) \rangle\rangle_{\omega_1 \omega_3} = & \\ = \langle\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} \rho(\mathbf{q}_2) \rho(\mathbf{q}_3, t_3) \rangle\rangle_{\omega_3} + & \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +V^{-1}v(\mathbf{q}_1) \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+(t_1)\rho(\mathbf{q}_1,t_1)a_{\mathbf{k}_1}(t_1)\rho(\mathbf{q}_2)\rho(\mathbf{q}_3,t_3) \right\rangle \right\rangle_{\omega_1\omega_3} - \right. \\
& \left. - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}_1}^+(t_1)\rho(\mathbf{q}_1,t_1)a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}_1}(t_1)\rho(\mathbf{q}_2)\rho(\mathbf{q}_3,t_3) \right\rangle \right\rangle_{\omega_1\omega_3} \right\} + \\
& + T(\mathbf{k}_1, \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \omega_1, \omega_3) .
\end{aligned}$$

Інтегральний член рівняння має вигляд

$$\begin{aligned}
T(\mathbf{k}_1, \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \omega_1, \omega_3) &= V^{-1} \sum_{\mathbf{q}'} v(\mathbf{q}')^* \\
& * \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+(t_1)\rho(-\mathbf{q}', t_1)a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}_1+\mathbf{q}'}(t_1)\rho(\mathbf{q}_2)\rho(\mathbf{q}_3,t_3) \right\rangle \right\rangle_{\omega_1\omega_3} - \right. \\
& \left. - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}_1-\mathbf{q}'}^+(t_1)\rho(-\mathbf{q}', t_1)a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}_1}(t_1)\rho(\mathbf{q}_2)\rho(\mathbf{q}_3,t_3) \right\rangle \right\rangle_{\omega_1\omega_3} \right\} .
\end{aligned}$$

Для першої з функцій Гріна, що входить у праву частину цього рівняння, у свою чергу необхідно скласти рівняння руху. Ця функція відіграє роль вільного члена рівняння. Решта функцій Гріна у результаті розчеплення можуть бути приведені до шуканої функції Гріна. Таким чином, у наближенні випадкових фаз

$$\begin{aligned}
& \left( \varepsilon_{\mathbf{k}_3} - \varepsilon_{\mathbf{k}_3+\mathbf{q}_3} + \hbar\omega_3 \right) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}_1} \rho(\mathbf{q}_2) a_{\mathbf{k}_3}^+(t_3) a_{\mathbf{k}_3+\mathbf{q}_3}(t_3) \right\rangle \right\rangle_{\omega_3} = \\
& = - \left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}_1} \rho(\mathbf{q}_2) a_{\mathbf{k}_3}^+ a_{\mathbf{k}_3+\mathbf{q}_3} \right\rangle + \\
& + V^{-1}v(\mathbf{q}_3) \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}_1} \rho(\mathbf{q}_2) a_{\mathbf{k}_3}^+(t_3) \rho(\mathbf{q}_3,t_3) a_{\mathbf{k}_3}(t_3) \right\rangle \right\rangle_{\omega_3} - \right. \\
& \left. - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}_1} \rho(\mathbf{q}_2) a_{\mathbf{k}_3+\mathbf{q}_3}^+(t_3) \rho(\mathbf{q}_3,t_3) a_{\mathbf{k}_3+\mathbf{q}_3}(t_3) \right\rangle \right\rangle_{\omega_3} \right\} .
\end{aligned}$$

Останні два рівняння можна зробити замкненими відносно шуканої функції Гріна, якщо виконати в них розчеплення такого самого типу, як і для рівняння для двочасових функцій Гріна, а саме



$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} \rho(\mathbf{q}_2) a_{\mathbf{k}_3}^+ (t_3) \rho(\mathbf{q}_3, t_3) a_{\mathbf{k}_3} (t_3) \right\rangle \right\rangle_{\omega_3} &= \\ &= n(\varepsilon_{\mathbf{k}_3}) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} \rho(\mathbf{q}_2) \rho(\mathbf{q}_3, t_3) \right\rangle \right\rangle_{\omega_3}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ (t_1) \rho^e(\mathbf{q}_1, t_1) a_{\mathbf{k}_1} (t_1) \rho(\mathbf{q}_2) \rho(\mathbf{q}_3, t_3) \right\rangle \right\rangle_{\omega_1 \omega_3} &= \\ &= n(\varepsilon_{\mathbf{k}_1}) \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{q}_1, t_1) \rho(\mathbf{q}_2) \rho(\mathbf{q}_3, t_3) \right\rangle \right\rangle_{\omega_1 \omega_3}. \end{aligned}$$

Після підстановки цих розчеплень у відповідні рівняння й їх розв'язання для шуканої функції Гріна отримаємо вираз

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle \rho(\mathbf{q}_1, \omega_1) \rho(\mathbf{q}_2) \rho(\mathbf{q}_3, \omega_3) \right\rangle \right\rangle &= -\varepsilon_0^{-1}(\mathbf{q}_1, \omega_1)^* \\ & * \varepsilon_0^{-1}(\mathbf{q}_3, \omega_3) \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3} \frac{\left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} \rho(\mathbf{q}_2) a_{\mathbf{k}_3}^+ a_{\mathbf{k}_3 + \mathbf{q}_3} \right\rangle}{(\varepsilon_{\mathbf{k}_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} + \hbar \omega_1)(\varepsilon_{\mathbf{k}_3} - \varepsilon_{\mathbf{k}_3 + \mathbf{q}_3} + \hbar \omega_3)}. \end{aligned}$$

Для знаходження термодинамічного середнього у правій частині цього виразу скористаємося інтегральним дисперсійним співвідношенням для двочасової функції Гріна

$$\begin{aligned} \left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} \rho(\mathbf{q}_2) a_{\mathbf{k}_3}^+ a_{\mathbf{k}_3 + \mathbf{q}_3} \right\rangle &= \frac{\hbar}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2^* \\ & * \text{Im} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} \rho(\mathbf{q}_2, \omega_2) a_{\mathbf{k}_3}^+ a_{\mathbf{k}_3 + \mathbf{q}_3} \right\rangle \right\rangle. \end{aligned}$$

Для функції Гріна у правій частині цього рівняння, у свою чергу, складемо рівняння руху знову ж таки у наближенні випадкових фаз

$$\begin{aligned} \left( \varepsilon_{\mathbf{k}_2} - \varepsilon_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2} + \hbar \omega_2 \right)^* \\ * \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} a_{\mathbf{k}_2}^+ (t_2) a_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2} (t_2) a_{\mathbf{k}_3}^+ a_{\mathbf{k}_3 + \mathbf{q}_3} \right\rangle \right\rangle_{\omega_2} &= \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} a_{\mathbf{k}_2}^+ a_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2} a_{\mathbf{k}_3}^+ a_{\mathbf{k}_3 + \mathbf{q}_3} \right\rangle + \\
&+ V^{-1} v(\mathbf{q}_2) \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} a_{\mathbf{k}_2}^+ (t_2) \rho(\mathbf{q}_2, t_2) a_{\mathbf{k}_2} (t_2) a_{\mathbf{k}_3}^+ a_{\mathbf{k}_3 + \mathbf{q}_3} \right\rangle \right\rangle_{\omega_2} - \right. \\
&\left. - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} a_{\mathbf{k}_2}^+ a_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2} (t_2) \rho(\mathbf{q}_2, t_2) a_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2} (t_2) a_{\mathbf{k}_3}^+ a_{\mathbf{k}_3 + \mathbf{q}_3} \right\rangle \right\rangle_{\omega_2} \right\}.
\end{aligned}$$

Фізичний сенс різних членів цього рівняння такий, як і у попередніх рівняннях, тому для його замикання застосуємо розчеплення того самого типу, що і раніше, а саме

$$\begin{aligned}
&\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} a_{\mathbf{k}_2}^+ (t_2) \rho(\mathbf{q}_2, t_2) a_{\mathbf{k}_2} (t_2) a_{\mathbf{k}_3}^+ a_{\mathbf{k}_3 + \mathbf{q}_3} \right\rangle \right\rangle_{\omega_2} = \\
&= n(\varepsilon_{\mathbf{k}_2}) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} \rho(\mathbf{q}_2, t_2) a_{\mathbf{k}_3}^+ a_{\mathbf{k}_3 + \mathbf{q}_3} \right\rangle \right\rangle_{\omega_2}.
\end{aligned}$$

З урахуванням отриманих результатів вираз для шуканої функції Гріна остаточно матиме вигляд

$$\begin{aligned}
&\left\langle \left\langle \rho(\mathbf{q}_1, \omega_1) \rho(\mathbf{q}_2) \rho(\mathbf{q}_3, \omega_3) \right\rangle \right\rangle = \\
&= -\frac{\hbar}{\pi} \varepsilon_0^{-1}(\mathbf{q}_1, \omega_1) \varepsilon_0^{-1}(\mathbf{q}_3, \omega_3)^* \\
&* \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3} \frac{\left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} a_{\mathbf{k}_2}^+ a_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2} a_{\mathbf{k}_3}^+ a_{\mathbf{k}_3 + \mathbf{q}_3} \right\rangle}{(\varepsilon_{\mathbf{k}_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} + \hbar \omega_1) (\varepsilon_{\mathbf{k}_3} - \varepsilon_{\mathbf{k}_3 + \mathbf{q}_3} + \hbar \omega_3)} * \\
&* \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \left[ \text{Im} \varepsilon_0^{-1}(\mathbf{q}_2, \omega_2) \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}_2} - \varepsilon_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2} + \hbar \omega_2} \right].
\end{aligned}$$

Тепер легко записати і вираз для структурної функції

$$\begin{aligned}
&S(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \omega_1, \omega_2) = -\frac{\hbar^3}{\pi^3 N} * \\
&* \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3} \left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} a_{\mathbf{k}_2}^+ a_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2} a_{\mathbf{k}_3}^+ a_{\mathbf{k}_3 + \mathbf{q}_3} \right\rangle *
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& * \operatorname{Im} \left[ \varepsilon_0^{-1}(\mathbf{q}_1, \omega_1) \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} + \hbar \omega_1} \right] * \\
& * \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \operatorname{Im} \left[ \varepsilon_0^{-1}(\mathbf{q}_2, \omega_2) \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}_2} - \varepsilon_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2} + \hbar \omega_2} \right] * \\
& * \operatorname{Im} \left[ \varepsilon_0^{-1}(\mathbf{q}_3, \omega_3) \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}_3} - \varepsilon_{\mathbf{k}_3 + \mathbf{q}_3} + \hbar \omega_3} \right].
\end{aligned}$$

Найбільш симетричним цей вираз є для структурної функції [86]

$$\begin{aligned}
(4.86) \quad S(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_3, \omega_3) &= \frac{\hbar^3}{\pi^3 N} * \\
& * \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3} \left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} a_{\mathbf{k}_2}^+ a_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2} a_{\mathbf{k}_3}^+ a_{\mathbf{k}_3 + \mathbf{q}_3} \right\rangle * \\
& * \operatorname{Im} \left[ \varepsilon_0^{-1}(\mathbf{q}_1, \omega_1) \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} + \hbar \omega_1} \right] * \\
& * \operatorname{Im} \left[ \varepsilon_0^{-1}(\mathbf{q}_2, \omega_2) \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}_2} - \varepsilon_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2} + \hbar \omega_2} \right] * \\
& * \operatorname{Im} \left[ \varepsilon_0^{-1}(\mathbf{q}_3, \omega_3) \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}_3} - \varepsilon_{\mathbf{k}_3 + \mathbf{q}_3} + \hbar \omega_3} \right].
\end{aligned}$$

При цьому очевидно, що

$$S(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \omega_1, \omega_2) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_3 S(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_3, \omega_3).$$

Термодинамічні середні у виразі для структурної функції легко обчислюються за допомогою теореми Віка - Блоха - Домінісіса й у результаті набудуть вигляду

$$\begin{aligned}
\left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} a_{\mathbf{k}_2}^+ a_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2} a_{\mathbf{k}_3}^+ a_{\mathbf{k}_3 + \mathbf{q}_3} \right\rangle &= \\
&= n(\mathbf{k}_1) [1 - n(\mathbf{k}_2)] [1 - n(\mathbf{k}_3)] *
\end{aligned}$$

$$* \Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1 - \mathbf{k}_2) \Delta(\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2 - \mathbf{k}_3) \Delta(\mathbf{k}_3 + \mathbf{q}_3 - \mathbf{k}_1) - n(\mathbf{k}_1) n(\mathbf{k}_2) [1 - n(\mathbf{k}_3)]^*$$

$$* \Delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1 - \mathbf{k}_3) \Delta(\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2 - \mathbf{k}_1) \Delta(\mathbf{k}_3 + \mathbf{q}_3 - \mathbf{k}_2) ,$$

де  $\Delta(\mathbf{k})$  - символ Кронекера.

У загальному випадку вираз для трьохчастинкового динамічного структурного фактора є достатньо складним, оскільки містить підсумування за хвильовим вектором досить складної функції. У результаті подальші аналітичні обчислення неможливі. Однак у практично важливому разі виродженого електронного газу і частот, малих порівняно з енергією Фермі, результат можна подати у досить простому вигляді. У зазначеному випадку можна знехтувати явною частиною діелектричної проникності порівняно з дійсною. Тоді [86]

$$(4.87) \quad S(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_3, \omega_3) = \frac{S_0(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_3, \omega_3)}{\varepsilon_0(\mathbf{q}_1, \omega_1) \varepsilon_0(\mathbf{q}_2, \omega_2) \varepsilon_0(\mathbf{q}_3, \omega_3)} .$$

Тут

$$(4.88) \quad S_0(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_3, \omega_3) = -\frac{\hbar^3}{\pi^3 N} *$$

$$* \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3} \langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} a_{\mathbf{k}_2}^+ a_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2} a_{\mathbf{k}_3}^+ a_{\mathbf{k}_3 + \mathbf{q}_3} \rangle *$$

$$* \text{Im} \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} + \hbar \omega_1} *$$

$$* \text{Im} \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}_2} - \varepsilon_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2} + \hbar \omega_2} *$$

$$* \text{Im} \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}_3} - \varepsilon_{\mathbf{k}_3 + \mathbf{q}_3} + \hbar \omega_3}$$

- трьохчастинковий динамічний структурний фактор ідеального електронного газу

$$(4.89) \quad S_0(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_3, \omega_3) = \frac{\hbar^2}{N} \Delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) *$$

$$(4.90) \quad S_0(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_3, \omega_3) = \frac{\hbar}{N} \delta(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) *$$

$$\begin{aligned}
& * \sum_{\mathbf{k}} \{n(\mathbf{k})[1-n(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1)][1-n(\mathbf{k}-\mathbf{q}_3)]\}^* \\
& * \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1} + \hbar\omega_1) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}_3} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_3) - \\
& \quad - n(\mathbf{k}+\mathbf{q}_1)n(\mathbf{k}-\mathbf{q}_3)][1-n(\mathbf{k})]^* \\
& * \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}_1} - \hbar\omega_1) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}_3} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_3) \} .
\end{aligned}$$

Врахування обмінної взаємодії й кореляцій електронів провідності приводить до заміни діелектричної проникності електронного газу у наближенні випадкових фаз на ефективну діелектричну проникність, тобто

$$(4.91) \quad S(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_3, \omega_3) = \frac{S_0(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_3, \omega_3)}{\varepsilon(\mathbf{q}_1, \omega_1) \varepsilon(\mathbf{q}_2, \omega_2) \varepsilon(\mathbf{q}_3, \omega_3)} .$$

Таким чином, врахування електрон-електронної взаємодії в наближенні локального поля при врахуванні трьохчастинкового динамічного структурного фактору виродженого електронного газу в області частот, значно менших енергії Фермі, приводить до ділення тричастинкового динамічного структурного фактора невзаємодіючого електронного газу на добуток діелектричних проникностей цього електронного газу. При цьому кількість множників у такому добутку збігається із кількістю векторних аргументів структурного фактору. Як буде показано нижче, цей самий висновок вірний і для довільного структурного фактора взаємодіючого електронного газу.

Знаходження структурного фактора взаємодіючого електронного газу довільної кількості частинок нічим, у принципі, не відрізняється від знаходження трьохчастинкового структурного фактора. Загальний вираз для відповідної структурної функції буде таким

$$\begin{aligned}
(4.92) \quad S(\mathbf{q}_1, \omega_1, \dots, \mathbf{q}_n, \omega_n) &= \frac{\hbar^n}{\pi^n N} * \\
& * \sum_{\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_n} \langle a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}_1} \dots a_{\mathbf{k}_n}^+ a_{\mathbf{k}_n+\mathbf{q}_n} \rangle * \\
& * \text{Im} \left[ \varepsilon_0^{-1}(\mathbf{q}_1, \omega_1) \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}_1} + \hbar\omega_1} \right] * \\
& \dots \dots \dots \\
& * \text{Im} \left[ \varepsilon_0^{-1}(\mathbf{q}_n, \omega_n) \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}_n} - \varepsilon_{\mathbf{k}_n+\mathbf{q}_n} + \hbar\omega_n} \right] .
\end{aligned}$$

Для виродженого електронного газу і не дуже високих частот (у розрахунках електроопору ці частоти є порядку дебаєвської частоти) відповідний вираз має вигляд

$$(4.93) \quad S(\mathbf{q}_1, \omega_1, \dots, \mathbf{q}_n, \omega_n) = \frac{S_0(\mathbf{q}_1, \omega_1, \dots, \mathbf{q}_n, \omega_n)}{\varepsilon(\mathbf{q}_1, \omega_1) \dots \varepsilon(\mathbf{q}_n, \omega_n)} .$$

Очевидно, що ця формула вірна і для двочастинкового випадку, де ми за допомогою комутаторної функції Гріна отримуємо більш точний результат, враховуючи уявну частину діелектричної проникності, і вірний для довільних частот. Результати, отримані у цьому разі за допомогою комутаторної й мультиплікативної функцій Гріна збігаються тільки для виродженого електронного газу і частот багато менших енергії Фермі. Той факт, що багаточастинковий структурний фактор взаємодіючого електронного газу приводиться до екранованого структурного фактора невзаємодіючого електронного газу, є загальним результатом наближення випадкових фаз. Аналогічний результат має місце і для електронних багатополюсників у теорії рівноважних властивостей металів [73].

#### 4.9. Відгук електронної густини на зовнішнє збурення

Обчислимо відгук електронної густини на зовнішнє електричне поле

$$(4.94) \quad \rho^e(q, t) = Sp \left\{ \rho(t) \rho^e(q) \right\} .$$

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

$$(4.95) \quad H(t) = H_e(t) + H_t(t) .$$

Тут  $H_e$  - оператор гамільтона взаємодіючого електронного газу, розглянутий вище,

$$(4.96) \quad H_t(t) = V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} w(\mathbf{q}) \rho^i(\mathbf{q}, t) \rho^e(-\mathbf{q}, t) .$$

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

$$(4.97) \quad \rho(t) = \rho_0 + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_{-\infty}^t dt_1 \cdots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n \exp(-iHt/\hbar) * [H_t(t_1), \dots, [H_t(t_n), \rho_0] \cdots] \exp(iHt/\hbar) .$$

Після підстановки останнього виразу у вираз для середнього значення отримаємо таке розвинення для фур'є-образу густини

$$(4.98) \quad \rho^e(q, \omega) = \sum_{n=0}^{\infty} \rho_n^e(q, \omega) .$$

де

$$(4.99) \quad \rho_0^e(q, \omega) = 2\pi N_e \Delta(\mathbf{q}) \delta(\omega) ,$$

$$(4.100) \quad \rho_1^e(q, \omega) = w(q) \rho^i(q, \omega) \Gamma^{(2)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}, \omega) .$$

$$(4.101) \quad \rho_n^e(q, \omega) = \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} w(q_1) \dots w(q_n) * \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_n \rho^I(-\mathbf{q}_1, -\omega_1) \dots \rho^I(-\mathbf{q}_n, -\omega_n) * \Gamma^{(n+1)}(\mathbf{q}, \omega, \mathbf{q}_1, \omega_1, \dots, \mathbf{q}_n, \omega_n) .$$

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

$$(4.102) \quad \Gamma^{(n)}(q_1, t_1, \dots, q_n, t_n) = \frac{1}{V^{n-1}} \frac{\Theta(t_1 - t_2) \dots \Theta(t_{n-1} - t_n) * \exp[-\delta(t_1 - t_2)] \dots \exp[-\delta(t_{n-1} - t_n)] * \left\langle \left[ \rho^e(q_1, t_1), \dots, \rho^e(q_{n-1}, t_{n-1}), \rho^e(q_n, t_n) \right] \dots \right\rangle^e .$$

Тут верхній індекс "e" означає, що усереднення при обчисленні відповідного виразу виконується тільки за електронними степенями свободи. Очевидно, що ця функція має характер загаяної функції Гріна, побудованої на операторах електронної густини.

При розгляді 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

$$(4.103) \quad U(q, \omega) = w(q) \rho^i(q, \omega) + U_{ind}(q) .$$

Найбільш простим припущенням щодо потенціалу, індукованого зміною електронної густини, що добре узгоджується з аналогічним припущенням

відносно псевдопотенціалу, є припущення про його локальність. Тоді він має факторизуватися, тобто

$$(4.104) \quad U_{ind}(q, \omega) = v(q) \rho^e(q, \omega) .$$

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

$$(4.105) \quad \rho^e(q, \omega) = \sum_{n=0}^{\infty} \tilde{\rho}_n^e(q, \omega) ,$$

$$(4.106) \quad \rho_0^e(q, \omega) = \tilde{\rho}_0^e(q, \omega) ,$$

$$(4.107) \quad \begin{aligned} & \tilde{\rho}_n^e(q, \omega) = \\ & = \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{n-1}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_n U(-q_1, -\omega_1) \cdots U(-q_n, -\omega_n)^* \\ & \quad * \Lambda^{(n+1)}(\mathbf{q}, \omega, \mathbf{q}_1, \omega_1, \dots, \mathbf{q}_n, \omega_n) . \end{aligned}$$

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

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

$$\rho_1^e(q, \omega) = w(q) \rho^i(q, \omega) \Gamma^{(2)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}, \omega) ,$$

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

Функції відгуку в останніх двох виразах мають таку структуру

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

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

$$\tilde{\rho}_1^e(q, \omega) = \rho_1^e(q, \omega) ,$$

де

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



Звідси ми отримаємо наступне співвідношення між різними функціями лінійного відгуку

$$(4.108) \quad \Lambda^{(2)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}, \omega) = \frac{\Gamma^{(2)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}, \omega)}{1 + \nu(q)\Gamma^{(2)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}, \omega)},$$

$$(4.109) \quad \Gamma^{(2)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}, \omega) = \frac{\Lambda^{(2)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}, \omega)}{1 - \nu(q)\Lambda^{(2)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}, \omega)}.$$

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

$$(4.110) \quad \varepsilon(q, \omega) = 1 - \nu(q)\Lambda^{(2)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}, \omega)$$

або

$$(4.111) \quad \varepsilon^{-1}(q, \omega) = 1 + \nu(q)\Gamma^{(2)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}, \omega).$$

Останнє співвідношення можна записати й у більш традиційному вигляді

$$(4.112) \quad \varepsilon(q, \omega) = 1 + \nu(q)\pi(\mathbf{q}, \omega),$$

де

$$(4.113) \quad \pi(\mathbf{q}, \omega) = -\Lambda^{(2)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}, \omega)$$

- поляризаційний оператор 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

$$U(q, \omega) = \frac{w(q)\rho^i(q, \omega)}{\varepsilon(q, \omega)}.$$

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

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

$$\tilde{\rho}_2^e(q, \omega) = \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} w(q_1)w(q_2)^*$$

$$* \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \frac{\rho^i(-\mathbf{q}_1, -\omega_1) \rho^i(-\mathbf{q}_2, -\omega_2)}{\varepsilon(q_1, \omega_1) \varepsilon(q_2, \omega_2)} *$$

$$* \Lambda^{(3)}(\mathbf{q}, \omega, \mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2) .$$

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

$$\tilde{\rho}_1^e(q, \omega) = -v(q) \pi(\mathbf{q}, \omega) \tilde{\rho}_2^e(q, \omega) .$$

У результаті обговорюваного вище порівняння співвідношення між різними функціями відгуку третього порядку будуть такими

$$(4.114) \quad \Gamma^{(3)}(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_3, \omega_3) = \frac{\Lambda^{(3)}(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_3, \omega_3)}{\varepsilon(q_1, \omega_1) \varepsilon(q_2, \omega_2) \varepsilon(q_3, \omega_3)} .$$

Співвідношення між різними функціями відгуку більш високого порядку можуть бути знайдені аналогічним чином. При цьому функції відгуку  $\Gamma^{(n)}(\mathbf{q}_1, \omega_1, \dots, \mathbf{q}_n, \omega_n)$  будуть визначатися через всі функції відгуку  $\Lambda^{(n)}(\mathbf{q}_1, \omega_1, \dots, \mathbf{q}_n, \omega_n)$  рівного чи більш низьких порядків. Тепер у першому порядку за збуренням зовнішнім і внутрішнім:

$$(4.115) \quad \rho_1^e(q, \omega) = -\frac{\pi(q, \omega)}{\varepsilon(q, \omega)} w(q) \rho^i(q, \omega) ,$$

$$(4.116) \quad \tilde{\rho}_1^e(q, \omega) = -U(q, \omega) \pi(q, \omega) .$$

Важливим, зокрема при отриманні гамільтоніану електронної підсистеми у наближенні самоузгодженого поля, є наступне співвідношення для самоузгодженого поля електронної підсистеми

$$w(q) \rho^i(q, \omega) + v(q) \rho_1^e(q, \omega) = \frac{w(q)}{\varepsilon(q, \omega)} \rho^i(q, \omega) .$$

У разі, коли іонна підсистема є статичною,

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

для самоузгодженого поля можна отримати вираз

$$w(q) \rho^i(q) + v(q) \rho_1^e(q) = \frac{w(q)}{\varepsilon(q)} \rho^i(q) .$$

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

#### 4.10. Змішані динамічні електрон-іонні структурні фактори

За означенням двочастинкових електрон-іонних динамічних структурних факторів

$$(4.117) \quad S_{ei}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\sqrt{N_e N_i}} \left\langle \rho^e(\mathbf{q}, \omega) \rho^i(-\mathbf{q}, \omega) \right\rangle_{\omega} - \sqrt{N_e N_i} \Delta(\mathbf{q}) \delta(\omega),$$

$$(4.118) \quad S_{ie}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\sqrt{N_e N_i}} \left\langle \rho^i(\mathbf{q}, \omega) \rho^e(-\mathbf{q}, \omega) \right\rangle_{\omega} - \sqrt{N_e N_i} \Delta(\mathbf{q}) \delta(\omega).$$

Змішані структурні фактори мають ті самі властивості симетрії, що й електронні структурні фактори, зокрема

$$(4.119) \quad S_{ie}(\mathbf{q}, \omega) = S_{ei}(-\mathbf{q}, -\omega) = S_{ei}^*(\mathbf{q}, \omega).$$

При обчисленні двочастинкових електрон-іонних динамічних структурних факторів вважатимемо вірним адіабатичне наближення. Це дозволить нам виконати усереднення спочатку за електронними степенями свободи, а потім за іонними. Використовуючи отримане вище розкладення для фур'є-образу електронної густини, можна отримати аналогічне розкладення і для змішаних структурних факторів, а саме

$$(4.120) \quad S_{ei}(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{n=1}^{\infty} S_n^{ei}(\mathbf{q}, \omega).$$

Очевидно розгляд починається з члена першого порядку за збуренням. Він має вигляд

$$(4.121) \quad S_1^{ei}(\mathbf{q}, \omega) = \sqrt{n_e n_i} w(q) \Gamma^{(2)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}, \omega) S_i(q, \omega).$$

Аналогічним чином можуть бути виписані і члени довільного порядку. Викладена методика дозволяє легко отримати багаточастинкові динамічні змішані електрон-іонні структурні фактори, що містять довільне число фур'є-образів операторів іонної густини і одного фур'є-образу оператора електронної густини.

Для знаходження змішаних електрон-іонних двочастинкових структурних факторів при врахуванні електрон-іонної взаємодії, використаємо їх зв'язок з двочасовими загаяними функціями Гріна. На

відміну від структурних факторів електронної та іонної підсистем, які є дійсними

$$(4.122) \quad S^e(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\hbar}{\pi N_e} \frac{\text{Im} \left\langle \left\langle \rho^e(\mathbf{q}, t), \rho^e(-\mathbf{q}, 0) \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta}}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)},$$

$$(4.123) \quad S^i(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\hbar}{\pi N_e} \frac{\text{Im} \left\langle \left\langle \rho^i(\mathbf{q}, t), \rho^i(-\mathbf{q}, 0) \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta}}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)},$$

двочастинкові динамічні змішані електрон-іонні структурні фактори є комплексними. Аналогічно до вищевведених співвідношень можна написати лише співвідношення для їхніх дійсних частин:

$$(4.124) \quad \text{Re} S^{ei}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\hbar}{\pi \sqrt{N_e N_i}} \frac{\text{Im} \left\langle \left\langle \rho^e(\mathbf{q}, t), \rho^i(-\mathbf{q}, 0) \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta}}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)},$$

$$(4.125) \quad \text{Re} S^{ie}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\hbar}{\pi \sqrt{N_e N_i}} \frac{\text{Im} \left\langle \left\langle \rho^i(\mathbf{q}, t), \rho^e(-\mathbf{q}, 0) \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta}}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)}$$

або

$$(4.126) \quad S^{ie}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{i\hbar}{2\pi \sqrt{N_e N_i}} * \frac{* \left\langle \left\langle \rho^i(\mathbf{q}, t), \rho^e(-\mathbf{q}, 0) \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta} - \left\langle \left\langle \rho^i(\mathbf{q}, t), \rho^e(-\mathbf{q}, 0) \right\rangle \right\rangle_{\omega-i\delta}}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)}.$$

Для знаходження функцій Гріна, що входять у цей вираз, використаємо метод рівнянь руху. При цьому, для простоти, ми не будемо явно враховувати обмінну взаємодію й кореляції електронів провідності. У наближенні локального поля, як це вже було показано вище, їх врахування зводиться до заміни діелектричної проникності електронного газу в наближенні випадкових фаз на ефективну діелектричну проникність. Зручно відразу розглянути таку зв'язану систему рівнянь руху, складених за допомогою гамільтоніану

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

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

Вона матиме вигляд

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t), \rho^i(-\mathbf{q}, 0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\ & = \left\langle \left[ a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(0), \rho^i(-\mathbf{q}, 0) \right] \right\rangle + \\ & + V^{-1} v(\mathbf{q}) \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) \rho^e(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}}(t), \rho^i(-\mathbf{q}, 0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\ & \left. - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) \rho^e(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t), \rho^i(-\mathbf{q}, 0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} + \\ & + V^{-1} w(\mathbf{q}) \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) \rho^i(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}}(t), \rho^i(-\mathbf{q}, 0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\ & \left. - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) \rho^i(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t), \rho^i(-\mathbf{q}, 0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} . \end{aligned}$$

Для отримання замкнутої системи рівнянь відносно шуканої функції Гріна у доповнення до раніше використаного розчеплення й у повній з ним аналогії використаємо розчеплення типу

$$\begin{aligned} & \left\langle \left\langle \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^+(t) \rho^i(\mathbf{q}, t) \mathbf{a}_{\mathbf{k}}(t), \rho^i(-\mathbf{q}, 0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\ & = n(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \left\langle \left\langle \rho^i(\mathbf{q}, t), \rho^i(-\mathbf{q}, 0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} . \end{aligned}$$

Тоді рівняння матиме вигляд

$$\begin{aligned} & \varepsilon(\mathbf{q}, \omega) \left\langle \left\langle \rho^e(\mathbf{q}, t), \rho^i(-\mathbf{q}, 0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\ & = -n_e w(\mathbf{q}) \pi_0(\mathbf{q}, \omega) \left\langle \left\langle \rho^i(\mathbf{q}, t), \rho^i(-\mathbf{q}, 0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} . \end{aligned}$$

Розв'язуючи це рівняння, для електрон-іонного структурного фактора отримаємо [36]

$$\begin{aligned} S^{ei}(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{i\hbar}{2\pi V} \sqrt{\frac{N_e}{N_i}} \frac{w(\mathbf{q})}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} * \\ & * \left[ \frac{\pi_0(\mathbf{q}, \omega + i\delta)}{\varepsilon_0(\mathbf{q}, \omega + i\delta)} \left\langle \left\langle \rho^i(\mathbf{q}, t), \rho^i(-\mathbf{q}, 0) \right\rangle \right\rangle_{\omega + i\delta} - \right. \end{aligned}$$

$$\left[ -\frac{\pi_0(q, \omega - i\delta)}{\varepsilon_0(q, \omega - i\delta)} \left\langle \left\langle \rho^i(\mathbf{q}, t), \rho^i(-\mathbf{q}, 0) \right\rangle \right\rangle_{\omega - i\delta} \right]$$

або

$$(4.127) \quad \operatorname{Re} S^{ei}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\hbar}{\pi V} \sqrt{\frac{N_e}{N_i}} \frac{w_0(q)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} * \\ * \operatorname{Im} \left[ \frac{\pi_0(q, \omega + i\delta)}{\varepsilon_0(q, \omega + i\delta)} \left\langle \left\langle \rho^i(\mathbf{q}, t), \rho^i(-\mathbf{q}, 0) \right\rangle \right\rangle_{\omega + i\delta} \right].$$

Аналогічно

$$(4.128) \quad \operatorname{Re} S^{ie}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\hbar}{\pi V} \sqrt{\frac{N_e}{N_i}} \frac{w_0(q)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} * \\ * \operatorname{Im} \left[ \frac{\pi_0(q, \omega - i\delta)}{\varepsilon_0(q, \omega - i\delta)} \left\langle \left\langle \rho^i(\mathbf{q}, t), \rho^i(-\mathbf{q}, 0) \right\rangle \right\rangle_{\omega - i\delta} \right].$$

Хоча кожний із двох змішаних структурних факторів, що відрізняються лише порядком операторів, є комплексною величиною, їх сума є величиною дійсною. Саме вона і визначає результат розсіювання електронів провідності на відповідних флуктуаціях у системі.

## Глава 5

### Структурні фактори іонної підсистеми

Іонна підсистема металу суттєво відрізняється від електронної підсистеми. Якщо електронна підсистема завжди квантова, то електронна підсистема у багатьох практично важливих випадках може розглядатись як класична. При цьому таку саму роль, як для електронної підсистеми відіграє модель ідеального газу, для іонної підсистеми відіграє модель твердих сфер. Остання модель також є моделлю ідеального газу, але, на відміну від електронного газу, де електрони вважаються точковими об'єктами, іони мають скінчені розміри. Ця обставина суттєво ускладнює обчислення навіть найпростіших характеристик, до яких належить і парний структурний фактор іонної підсистеми або радіальна функція розподілу. Цьому на пряму теорії класичних рідин, рідких і аморфних металів присвячена велика кількість досліджень [87] - [103]. Модель твердих сфер застосовується як для однокомпонентних, так і багатокомпонентних систем [97] - [103]. Ця модель використовується й як нулеві наближення термодинамічної теорії збурень [104].

#### 5.1. Модель твердих сфер

Рівняння Перкуса - Євіка дає наближений опис статистичних властивостей класичного газу частинок, що мають скінчені розміри.

Нехай  $F(R)$  – певна величина, значення якої залежить тільки від взаємної відстані  $R$  між частинками системи. Її середнє значення обчислюється за допомогою радіальної функції розподілу  $g(R)$  так

$$(5.1) \quad \langle F \rangle = 2\pi n \int_0^{\infty} F(R)g(R)R^2 dR,$$

де  $n$  - густина частинок у системі. Функція

$$(5.2) \quad h(R) = g(R) - 1$$

характеризує ступінь локального відхилення від статистичної однорідності поблизу довільного даного атома і називається повною кореляційною функцією.

Неоднорідність іонної густини у реальному просторі викликає й її неоднорідність у просторі хвильових векторів. Остання характеризується функцією  $S(q) - 1$ , яку за аналогією до повної кореляційної функції можна назвати повним структурним фактором,  $S(q)$  - так званий парний структурний фактор іонної підсистеми. Між радіальною функцією розподілу (повною кореляційною функцією) і парним структурним фактором (повним структурним фактором) існує зв'язок

$$(5.3) \quad g(R) - 1 = \frac{v}{2\pi^2 R} \int_0^\infty [S(q) - 1] \sin(qR) q dq.$$

Тут  $v$  - середній об'єм, що припадає на один іон. Фактично радіальна функція розподілу і парний структурний фактор пов'язані між собою перетворенням Фур'є, записаним для системи із скінченим об'ємом

$$g(R) - 1 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} [S(q) - 1] \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}),$$

де перехід від підсумування до інтегрування відбувається звичайним чином.

Відповідно до Орштейна і Церніка, ця функція має складатись із двох доданків. Один із них  $C(R)$  описує пряму кореляцію між атомами, що знаходяться на відстані  $R$ , а інший - непряму, зумовлену дією решти сусідніх атомів. У самоузгодженому вигляді це можна записати так

$$(5.4) \quad h(\mathbf{R}' - \mathbf{R}'') = C(\mathbf{R}' - \mathbf{R}'') + n \int C(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) h(\mathbf{R} - \mathbf{R}'') d\mathbf{R}.$$

Моделюючи різним чином пряму кореляційну функцію  $C(R)$ , можна отримати різні наближені інтегральні рівняння для повної кореляційної функції  $h(R)$ . Зокрема, за допомогою наближеного співвідношення

$$(5.5) \quad \tilde{N}(\hat{E}) \approx \{ \exp[-\beta U(R)] - 1 \} \exp[\beta U(R)] g(R),$$

$$\beta = 1/k_B T,$$

де  $U(R)$  - міжатомний потенціал, можна отримати рівняння Перкуса - Євіка, а саме

$$(5.6) \quad g(R) \exp[\beta U(R)] = 1 - n \int d\mathbf{R}' \{ \exp[\beta U(R')] - 1 \} * g(R') [g(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) - 1].$$

Аналітичний розв'язок цього рівняння відомий лише для моделі твердих сфер. У цьому разі потенційна енергія взаємодії двох частинок, що носить контактний характер, має вигляд



$$(5.7) \quad U(R) = \begin{cases} \infty, & R < \sigma \\ 0, & R > \sigma \end{cases},$$

де  $\sigma$  – діаметр твердих сфер. Очевидно, частинки не можуть наближатись на відстань, меншу за діаметр, на більшій же відстані вони ніяк не впливають одна на одну. Зазначений вище аналітичний розв'язок має вигляд

$$(5.8) \quad C(R) = -\alpha - \beta \frac{R}{\sigma} - \gamma \frac{R^3}{\sigma^3}.$$

Тут  $\alpha, \beta, \gamma$  - числові коефіцієнти, виражені через коефіцієнт густини пакування  $\eta$ , що показує долю об'єму системи, зайняту атомами:

$$\alpha = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}, \quad \beta = -6\eta \frac{(1+\eta/2)^2}{(1-\eta)^4}, \quad \gamma = \frac{1}{2} \eta \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4},$$

$$(5.9) \quad \eta = \frac{\pi}{6} n \sigma^3$$

Рівняння Перкуса - Євіка є нелінійним інтегральним рівнянням. Загальний метод розв'язання таких рівнянь відсутній. Обговорюваний вище точний розв'язок є унікальним і таким, що являє собою велику евристичну цінність. Розглянемо цей розв'язок [103]. Для потенціалу твердих сфер рівняння Перкуса - Євіка радикально спрощується, оскільки

$$\exp[-\beta U(R)] = \Theta(R - \sigma),$$

де

$$\Theta(R - d) = \begin{cases} 1, & R > \sigma \\ 0, & R < \sigma \end{cases}$$

- функція Хевісайда. У цьому разі рівняння набере вигляду

$$\tau(R) = 1 - n \int d\mathbf{R}' [1 - \Theta(R' - \sigma)] \tau(R') * \\ * [\Theta(|\mathbf{R} - \mathbf{R}'| - \sigma) \tau(|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|) - 1].$$

Тут ми ввели позначення

$$\tau(R) = \exp[\beta U(R)] g(R).$$

Інтегрування правої частини рівняння зручно виконати у сферичній системі координат, обираючи як полярну вісь вектор  $\mathbf{R}$ . Тоді підінтегральна функція не буде залежати від азимутального кута, і рівняння міститиме лише подвійний інтеграл. Таким чином,

$$\tau(R) = 1 - 2\pi n \int dR' R'^2 \tau(R')^* \\ * \int_{-1}^1 d \cos(\theta) [\Theta(|\mathbf{R} - \mathbf{R}'| - \sigma) \tau(|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|) - 1] .$$

Рівняння можна спростити ще більше, якщо виконати заміну змінної інтегрування у внутрішньому інтегралі

$$\kappa^2 = R^2 + R'^2 - 2RR' \cos(\theta) ,$$

$$d \cos(\theta) = -\frac{\kappa d\kappa}{RR'} ..$$

Тоді рівняння матиме вигляд

$$h(R) = R - 2\pi n \int_0^\sigma dR' h(R') \int_{|R-R'|}^{R+R'} d\kappa [\Theta(\kappa - \sigma) h(\kappa) - \kappa] .$$

Тут, для простоти, ми ввели ще одну допоміжну функцію

$$h(R) = R \tau(R)$$

і врахували, що  $1 - \Theta(x) = \Theta(-x)$ . Отримане нами рівняння можна спростити ще більше, оскільки

$$\int_{|R-R'|}^{R+R'} d\kappa \kappa = 2RR' .$$

У результаті

$$h(R) = AR - 2\pi n \int_0^\sigma dR' h(R') \int_{|R-R'|}^{R+R'} d\kappa \Theta(\kappa - \sigma) h(\kappa) ,$$

де

$$A = 1 + 4\pi n \int_0^\sigma dR' R' h(R') .$$

Наявність у рівнянні інтегралів типу згортки підказує наступний крок для його подальшого спрощення. Цей крок пов'язаний з використанням перетворення Лапласа

$$F(p) = \int_0^{\infty} dR \exp(-pR) h(R),$$

$$h(R) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} dR \exp(pR) F(p),$$

або у символічному вигляді

$$F(p) =: h(R).$$

Знайдемо тепер зображення за Лапласом кожного члена рівняння, а саме:

$$AR =: \frac{A}{p^2},$$

$$I(p) =: \int_0^{\sigma} dR' h(R') \int_{|R-R'|}^{R+R'} d\kappa \Theta(\kappa - \sigma) h(\kappa) =$$

$$= \int_0^{\infty} dR \exp(-pR) \int_0^{\sigma} dR' h(R') \int_{|R-R'|}^{R+R'} d\kappa \Theta(\kappa - \sigma) h(\kappa).$$

Інтеграл за  $\kappa$  може бути обчислений частинами, у результаті

$$I(p) = \frac{1}{p} \int_0^{\sigma} dR' h(R') \int_0^{\infty} dR \exp(-pR) *$$

$$* \{ \Theta(R + R' - \sigma) h(R + R') -$$

$$- \Theta(R - R' - \sigma) \Theta(R - R') h(|R - R'|) -$$

$$- \Theta(R' - R - \sigma) \Theta(R' - R) h(|R - R'|) \}.$$

Останній доданок у правій частині цього виразу не дає внеску в інтеграл, оскільки вимагає одночасного виконання двох взаємно виключних умов:  $R > 0$  і  $R < R' - \sigma$  (при цьому  $R' < \sigma$ ). Остаточний вигляд рівняння буде таким

$$F(p) = -\frac{2n\pi}{p} \int_0^{\sigma} dR' h(R') \int_{\sigma-R'}^{\infty} dR \exp(-pR) h(R + R') +$$

$$+ \frac{2n\pi}{p} \int_0^{\sigma} dR' h(R') \int_{\sigma+R'}^{\infty} dR \exp(-pR) h(|R-R'|) + \frac{A}{p^2}$$

або

$$F(p) = -\frac{2n\pi}{p} \int_0^{\sigma} dR' h(R') \exp(pR') \int_{\sigma}^{\infty} dR \exp(-pR) h(R) + \\ + \frac{2n\pi}{p} \int_0^{\sigma} dR' h(R') \exp(-pR') \int_{\sigma}^{\infty} dR \exp(-pR) h(R) + \frac{A}{p^2}.$$

Структуру цього рівняння можна зробити більш прозорою, якщо подати зображення шуканої функції у вигляді наступної суми

$$F(p) = F_1(p) + F_2(p),$$

де

$$F_1(p) = \int_0^{\sigma} dR \exp(-pR) h(R),$$

$$F_2(p) = \int_{\sigma}^{\infty} dR \exp(-pR) h(R).$$

Зручно для подальшого зразу виписати вираз для похідних функції  $F_1(p)$

$$F_1^{(n)}(p) = (-1)^n \int_0^{\sigma} dR R^n \exp(-pR) h(R).$$

Використовуючи введені таким чином функції, рівняння Перкуса - Євіка можна записати у вигляді

$$F_1(p) + F_2(p) = \frac{A}{p^2} - \frac{2n\pi}{p} [F_1(-p)F_2(p) - F_1(p)F_2(p)]$$

або

$$F_2(p) = \frac{A/p^2 - F_1(p)}{1 + 2n\pi [F_1(-p) - F_1(p)]/p}.$$

Таким чином, використання перетворення Лапласа дозволило привести інтегральне рівняння, що містить подвійний інтеграл, до функціонального. Отримане нами рівняння містить, на жаль, відразу дві невідомі функції, при цьому одну з них при різних значеннях аргументу. Тому одного цього рівняння для знаходження шуканої функції недостатньо.

Ще одне співвідношення, що пов'язує обговорювані функції, може бути отримане, виходячи з аналізу аналітичних властивостей цих функцій. Отримаємо його. Насамперед видно, що функція  $F_1(p)$  не має особливостей у довільній скінченій області комплексної площини  $p$ . Це впливає з того, що у відповідного інтеграла границі інтегрування скінчені, а підінтегральна функція особливостей не має. Єдиною особливою точкою - суттєво особливою - є нескінченно віддалена точка. Останнє пов'язане з тим, що вона є суттєво особливою для функції  $\exp(-pR)$ , що знаходиться під знаком інтеграла. З останнього отриманого нами співвідношення видно, що функція  $F_2(p)$  має полюс другого порядку для  $p=0$  і суттєво особливу нескінченно віддалену точку.

Наявність у розглянутих функцій суттєво особливої точки не дозволяє подати їх степеневими рядами із скінченною кількістю членів з тим, щоб визначивши яким-небудь чином ці коефіцієнти, знайти і самі функції. Однак з розглянутих функцій легко отримати таку їх комбінацію, в якій суттєво особлива точка буде відсутня, а саме

$$H(p) = p^4 F_2(p) [A/p^2 - F_1(-p)],$$

або

$$H(p) = \frac{[A/p^2 - F_1(p)][A/p^2 - F_1(-p)]}{1 + 2n\pi [F_1(-p) - F_1(p)]/p}.$$

Введена таким чином функція має три характерні риси, які роблять її зручною для подальшого використання. По-перше, завдяки наявності множника  $p^4$ , вона не має особливостей у довільній скінченій області комплексної площини  $p$ . По-друге, ця функція є парною відносно  $p$ . По-третє, нескінченно віддалена точка є для неї полюсом другого порядку. Остання з наведених властивостей вимагає детального обґрунтування. З цією метою розглянемо насамперед асимптотичну поведінку функції  $F_1(p)$  для великих  $p$ . Вірна така оцінка

$$F_1(p) = \int_0^{\sigma} dR \exp(-pR) h(p) \leq \max_{R \in [0, \sigma]} h(R)^*$$

$$* \int_0^{\infty} dR \exp(-pR) = \max_{R \in [0, \sigma]} h(R) \frac{1 - \exp(-p\sigma)}{p} .$$

При цьому, в лівій півплощині  $\operatorname{Re} p < 0$

$$F_1(p) \sim \frac{\exp(\sigma \operatorname{Re}|p|)}{p} .$$

У правій півплощині  $\operatorname{Re} p > 0$

$$F_1(p) \sim \frac{1}{p} .$$

Використовуючи рівняння Перкуса - Севіка, можна тепер проаналізувати й асимптотику функції  $F_2(p)$ . У лівій півплощині

$$F_2(p) \sim p .$$

У правій півплощині

$$\operatorname{Re} p \rightarrow \infty, \quad F_2(p) \rightarrow 0 .$$

У граничному випадку великих  $p$  вираз для функції  $H(p)$  зручно подати у вигляді суми трьох доданків. Перший з них

$$\frac{(A/p^2)^2}{1 + 2n\pi[F_1(-p) - F_1(p)]/p} \rightarrow 0$$

для  $p$ , що належить як лівій, так і правій півплощинам. Другий

$$\frac{-A/p^2[F_1(p) + F_1(-p)]}{1 + 2n\pi[F_1(-p) - F_1(p)]/p} \sim Cp^3 = 0 .$$

Тут  $C = -A/2\pi n$  для  $p$ , що належить правій півплощині, і  $C = A/2\pi n$  для  $p$ , що належить лівій півплощині. Оскільки коефіцієнт  $C$  необхідно брати у самій нескінченно віддаленій точці, то у цьому разі  $C = 0$ . Цей результат можна розглядати й як наслідок парності розглянутої функції. Третій доданок веде себе так

$$\frac{F_1(p)F_2(-p)}{1 + 2n\pi[F_1(-p) - F_1(p)]/p} \sim p^2 .$$

Таким чином, в околі нескінченно віддаленої точки досліджувана функція веде себе як поліном другого степеню і, відповідно до теореми Руше, у всій комплексній області може бути подана цим поліномом

$$H(p) = \lambda_1 + \lambda_2 p^2$$

(перший степінь  $p$  відсутній, оскільки функція  $H(p)$  є парною).

Для знаходження коефіцієнтів розкладення, що входять у вираз, розкладемо вихідний вираз для функції  $H(p)$  у ряд за степенями  $p$  і порівняємо ці розвинення з останнім строгим результатом. Маємо

$$H(p) = \frac{A^2}{1-4n\pi F_1'(0)} - \frac{1}{1-4n\pi F_1'(0)} * \\ * \left\{ 2AF_1(0) + \frac{2n\pi}{3} A^2 \frac{F_1'''(0)}{1-4n\pi F_1'(0)} \right\}.$$

На основі такого порівняння

$$\lambda_1 = A.$$

Тут ми використали очевидне співвідношення

$$A = 1 - 4n\pi F_1'(0).$$

Відповідно

$$\lambda_2 = -2F_1(0) - \frac{2n\pi}{3} F_1'''(0).$$

Таким чином, дослідження аналітичних властивостей функції  $F_1(p)$  і  $F_2(p)$  дозволило отримати для них ще одне співвідношення

$$p^4 F_2(p) [A/p^2 - F_1(-p)] = \lambda_1 + \lambda_2 p^2.$$

Наявність останнього рівняння дозволяє виключити із рівняння Перкуса - Євіка, наприклад, добуток функцій  $F_1(p)$  і  $F_2(p)$  і перетворити його на алгебраїчне, а саме

$$F(p) = \frac{1}{p^2} \lambda_1 + \frac{2n\pi}{p^3} \lambda_2 + \frac{2n\pi}{p^5} \lambda_1 - \frac{2n\pi}{p} F_2(p) \left\{ \frac{\lambda_1}{p^2} - F_1(p) \right\}.$$

Наступне спрощення рівняння може бути досягнуте завдяки тій обставині, що останній, найбільш складний доданок, має у правій півплощині нульову асимптотику. Виконаємо у цьому рівнянні обернене перетворення Лапласа. У цьому разі рівняння матиме вигляд

$$h(R) = \frac{1}{2i\pi} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \left[ \frac{1}{p^2} \lambda_1 + \frac{2n\pi}{p^3} \lambda_2 + \frac{2n\pi}{p^5} \lambda_1 \right] \exp(pR) dp -$$

$$- \frac{1}{2i\pi} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} F_2(p) \left[ \frac{1}{p} \lambda_1 - F_1(p) \right] \exp(pR) dp .$$

Другий інтеграл у правій частині рівняння може бути обчислений на основі леми Жордана, оскільки передекспоненційний множник під знаком інтеграла прямує до нуля на півколі нескінченно великого радіуса, розташованого у правій півплощині. Оскільки особливі точки підінтегральної функції всередині замкненого контуру, обмеженого зазначеним вище півколом і вертикальною прямою, розташованою праворуч початку координат ( $c > 0$ ), відсутні, то обговорюваний інтеграл, на основі теореми Коші для однозв'язаної області, просто дорівнює нулю. Остаточний вигляд рівняння буде таким

$$(5.10) \quad h(R) = \lambda_1 R + n\pi \lambda_2 R^2 + \frac{n\pi}{12} \lambda_1 R^4 .$$

Повертаючись, нарешті, до прямої кореляційної функції, маємо

$$(5.11) \quad C(R) = -\lambda_1 - n\pi \lambda_2 R + \frac{n\pi}{12} \lambda_1 R^3 .$$

Для повної визначеності необхідно ще знайти значення сталих  $\lambda_1$  і  $\lambda_2$ . Для цього скористаємося їх зв'язком з функцією  $h(R)$ :

$$\lambda_1 = 1 + 4n\pi \int_0^\sigma dR R h(R) ,$$

$$\lambda_2 = -2 \int_0^\sigma dR h(R) + \frac{n\pi}{3} \int_0^\sigma dR R^3 h(R) .$$

Розв'язуючи цю систему рівнянь, отримаємо

$$\lambda_1 = \alpha, \quad \lambda_2 = \frac{\sigma^2}{6\eta} \beta .$$



## 5.2. Статичний структурний фактор

Двочастинковий статичний структурний фактор  $S(q)$  системи взаємодіючих частинок є ключовою функцією, що використовується при розрахунках як рівноважних, так і кінетичних властивостей неупорядкованих металів. Він безпосередньо пов'язаний з фур'є-образом прямої кореляційної функції

$$(5.12) \quad S(q) = \frac{1}{1 - n\vec{C}(q)} .$$

Тут фур'є-образ прямої кореляційної функції визначається так

$$\vec{C}(q) = \int d\mathbf{R} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}) C(R) .$$

Оскільки для моделі твердих сфер

$$C(R) = -\alpha - \beta \frac{R}{\sigma} - \gamma \frac{R^3}{\sigma^3} ,$$

то, після обчислення інтегралів за кутами для цієї моделі, отримаємо

$$\vec{C}(q) = -4\pi\sigma^3 \int_0^1 dx \frac{\sin(qx\sigma)}{qx\sigma} (\alpha + \beta x + \gamma x^3) .$$

Інтеграл, що залишився, також легко обчислюється

$$\vec{C}(q) = -4\pi\sigma^3 \left[ \alpha \frac{C_1(q)}{(q\sigma)^3} + \beta \frac{C_2(q)}{(q\sigma)^4} + \gamma \frac{C_3(q)}{(q\sigma)^6} \right] ,$$

де

$$C_1(q) = \sin(q\sigma) - q\sigma \cos(q\sigma) ,$$

$$C_2(q) = -\left[ (q\sigma)^2 - 2 \right] \cos(q\sigma) + 2q\sigma \sin(q\sigma) - 2 ,$$

$$C_3(q) = \left[ 4(q\sigma)^3 - 24q\sigma \right] \sin(q\sigma) - \left[ (q\sigma)^4 - 12(q\sigma)^2 + 24 \right] \cos(q\sigma) + 24$$

Ще раз нагадаємо, що між двочастинковим структурним фактором і радіальною функцією розподілу існує універсальне співвідношення

$$(5.13) \quad g(R) - 1 = \frac{v}{2\pi^2 R} \int_0^\infty [S(q) - 1] \sin(qR) q dq,$$

яке можна використати для обчислення радіальної функції розподілу для моделі твердих сфер за знайденим раніше двочастинковим структурним фактором.

### 5.3. Фонони

Динамічний двочастинковий структурний фактор неупорядкованої іонної підсистеми має дві основні складові. Перша з них пов'язана з неупорядкованістю системи. З великою точністю ця складова описується моделлю твердих сфер. Друга пов'язана з динамікою іонної підсистеми. Тут основною моделлю, що охоплює характерні риси динамічної поведінки іонів, є модельна задача, пов'язана з поперечними або поздовжніми коливаннями одновимірної ґратки. При розгляді колективного руху упорядкованих систем природним чином можна ввести поняття кванта коливального руху, або фонона. Для неупорядкованих систем проста картина динамічної поведінки упорядкованої системи значно ускладнюється, але її деякі основні риси залишаються незмінними. Перейдемо до детального розгляду спочатку упорядкованої системи.

Нехай іонна підсистема складається з  $N$  іонів масою  $M$ , розташованих еквідистантно. Відстань між ними  $a$ , їхні імпульси  $p_i$ , координати  $q_i$ . Кінетична енергія такої системи

$$(5.14) \quad T = \sum_{n=1}^N \frac{p_n^2}{2M},$$

а потенційна - у квадратичному за зміщеннями (гармонічному) наближенні

$$(5.15) \quad U = k \sum_{n=1}^N \frac{(q_{n+1} - q_n)^2}{2},$$

де  $k$  - стала, що характеризує інтенсивність взаємодії. Такий вираз для потенційної енергії можна отримати розкладенням потенційної енергії взаємодій іонів у ряд Тейлора за степенями різниць координат сусідніх іонів. Взаємодія при цьому вважається близькодіючою, що дозволяє враховувати взаємодію лише сусідніх іонів. Член, лінійний за зміщеннями, відсутній, оскільки коливання здійснюються відносно положень рівноваги, знаходження в яких відповідає мінімуму потенційної енергії системи.

Остання означає рівність нулю похідних потенційної енергії системи за координатами. Коефіцієнтом при лінійному члені розкладу буде якраз сума таких похідних. Отже, якщо не враховувати член нульового порядку за зміщеннями - сталу величину, який ніяк не впливає на характер коливань і якого можна позбутись відповідним вибором початку відліку повної енергії системи, першим незникаючим членом розкладу буде якраз виписаний нами. У такому наближенні довільний коливальний рух системи можна подати лінійною суперпозицією незалежних гармонійних коливань. Врахування наступних членів розкладу означає врахування взаємодії між цими коливаннями.

Гамільтоніан такої системи

$$(5.16) \quad H = T + U .$$

Зауважимо, що при квантовомеханічному розгляді поведінки системи координатам і імпульсам іонів відповідають оператори, що задовольняють співвідношенню комутації

$$(5.17) \quad [q_n, p_m] = i\hbar \delta_{nm} .$$

Основними характеристиками плоскої хвилі є її частота і хвильовий вектор, що відповідно характеризують перенесення енергії й імпульсу. Довільний коливальний процес очевидно описується нескінченим набором таких плоских хвиль. Головною характеристикою такого набору є закон дисперсії, тобто залежність частоти від хвильового вектора. Задача знаходження закону дисперсії може бути розв'язана шляхом діагоналізації гамільтоніану системи. Привабливість розглянутої задачі якраз у тому, що для неї закон дисперсії може бути знайденим саме цим елегантним методом. Першим кроком у цьому напрямку є розкладення зміщень у експоненційний ряд Фур'є

$$(5.18) \quad q_n(t) = \sum_k Q(k,t) \exp(ikx_n) .$$

Ряд, а не інтеграл Фур'є, використовується тому, що скінчена кількість іонів із скінченою відстанню між ними утворює ланцюжок скінченої довжини  $L$ . Якщо іони розташовані еквідистантно, то  $L = aN$ . Для нескінченного ланцюжка замість ряду Фур'є буде інтеграл Фур'є. Тут  $x_n$  - координата  $n$ -го іона, обчислена у системі координат, спільної для всіх іонів, на відміну від зміщення  $q_n$   $n$ -го іона, що відраховується від положення рівноваги цього конкретного іона. У разі ланцюжка іонів хвиля може поширюватись лише вздовж ланцюжка у двох протилежних напрямках, тому підсумування можна здійснювати за скалярною величиною, яка в одновимірному випадку є аналогом хвильового вектора, що може приймати як від'ємні, так і додатні значення у відповідності з напрямком поширення хвилі. Базис розкладення зручно обрати ортогональним. Останнє можливе лише в разі, якщо

$$k_m = \frac{2\pi m}{L}, \quad m \in Z.$$

Ортогональність базису означає, що

$$\frac{1}{L} \int_0^L \exp(-ik_m x) \exp(ik_n x) dx = \delta_{nm}.$$

Для ортогонального базису коефіцієнти Фур'є визначаються так

$$(5.19) \quad Q(k, t) = \frac{1}{L} \int_0^L q_n(t) \exp(-ikx_n) dx_n.$$

Оскільки зміщення є дійсними функціями, то коефіцієнти Фур'є мають задовольняти такому співвідношенню

$$(5.20) \quad Q(k, t) = Q^*(-k, t).$$

Для операторів замість комплексного спряження необхідно розуміти ермітове спряження. Ми бачимо, що коефіцієнти Фур'є не залежать від номера конкретного іона, а отже характеризують систему в цілому.

Поки що ми не робили жодних припущень щодо розташування іонів. Фактично це питання стає важливим тоді, коли доводиться обчислювати таку суму

$$\sum_{n=1}^N \exp[i(k-k')x_n].$$

Для скінченної кількості іонів сума обчислюється точно лише при умові, що

$$x_{n+m} = x_n + ma.$$

Тоді

$$\sum_{n=0}^N \exp[i(k-k')x_n] = \exp[i(k-k')x_0] \sum_{n=0}^N \exp[i(k-k')an].$$

У правій частині у нас виникає геометрична прогресія із знаменником  $\exp[i(k-k')a]$ , яка може бути легко підсумована, і

$$\sum_{n=0}^N \exp[i(k-k')an] = \frac{1 - \exp[i(k-k')aN]}{1 - \exp[i(k-k')a]}.$$

При цьому, з урахуванням можливих значень хвильового вектора,  $\exp[i(k-k')aN = 1]$ , а чисельник і, відповідно дріб, дорівнює нулю в усіх випадках, крім тих, коли і знаменник дорівнює нулю. Останнє можливо

лише за умови, що  $k - k' = 0$ . Отже останній вираз дорівнює символу Кронекера, тобто

$$(5.21) \quad \sum_{n=0}^N \exp[i(k-k')an] = N\Delta(k-k').$$

Фізичною причиною виконання умови  $x_{n+m} = x_n + ma$  може бути лише еквівалентність точок простору в межах ланцюжка, що відрізняються на відстань, кратну сталій ґратки. Останнє можливо лише за фізичної наявності самої ґратки, у вузлах якої знаходяться іони.

Якщо кількість іонів прямує до нескінченності, а відстань між ними залишається скінченою, то від підсумування за номерами іонів можна перейти до інтегрування за координатою. Тоді

$$\frac{1}{L} \sum_{n=0}^N \exp[i(k-k')x_n] = \frac{1}{2\pi} \int_0^L \exp[i(k-k')x] dx = \delta(k-k'),$$

де

$$dx = \frac{2\pi}{L}.$$

Останній випадок не вимагає упорядкованості у розташуванні іонів. Незважаючи на те, що умова малості відстані між іонами, порівняно з розмірами системи, завжди добре виконується, виникає інше суттєве обмеження області застосування останнього результату. Воно полягає в тому, що наближення добре працює тоді, коли нас не цікавлять процеси, що характеризуються просторовим масштабом порядку відстані між іонами. Тобто йдеться про довгохвильову асимптотику до коливальних процесів. Якщо довжина хвилі стає порядку відстані між іонами, то наближення стає неприйнятним.

Підставимо тепер зміщення, подані рядами Фур'є у гамільтоніан системи. Потенційна енергія матиме вигляд

$$U = \frac{k}{2} \sum_k \sum_{k'} Q(k,t) Q(k',t)^* \\ * \sum_{n=0}^N [\exp(ikx_{n+1}) - \exp(ikx_n)] [\exp(ik'x_{n+1}) - \exp(ik'x_n)].$$

Для упорядкованого розташування іонів потенційна енергія матиме вигляд

$$U = \frac{k}{2} \sum_k \sum_{k'} Q(k,t) Q(k',t) * \\ * \sum_{n=0}^N \exp[i(k+k')x_n] [\exp(ika) - 1] [\exp(ik'a) - 1] .$$

Тепер внутрішня сума може бути обчислена, і

$$U = \frac{kN}{2} \sum_k Q(k,t) Q(-k,t) [\exp(ika) - 1] [\exp(-ika) - 1]$$

Оскільки, відповідно до формули Ейлера,

$$\exp(\pm ika) = \cos(ka) \pm i \sin(ka) ,$$

$$(5.22) \quad U(t) = \frac{kN}{2} \sum_k Q(k,t) Q(-k,t) 2[1 - \cos(ka)] .$$

Розглянемо тепер кінетичну енергію. Оскільки

$$p_n(t) = M \frac{d}{dt} q_n(t) = \sum_k \frac{d}{dt} Q(k,t) \exp(ikx_n) ,$$

то

$$T(t) = \frac{1}{2M} \sum_k \sum_{k'} \frac{d}{dt} Q(k,t) \frac{d}{dt} Q(k',t) \sum_{n=1}^N \exp[i(k-k')x_n] .$$

Обчислюючи внутрішню суму аналогічно попередньому, отримаємо

$$T(t) = \frac{N}{2M} \sum_k \frac{d}{dt} Q(k,t) \frac{d}{dt} Q(-k,t)$$

або

$$(5.23) \quad T(t) = \frac{N}{2M} \sum_k P(k,t) P(-k,t) .$$

Остаточну діагоналізацію гамільтоніану можна здійснити за допомогою наступного лінійного перетворення

$$(5.24) \quad P(k,t) = i \left( \frac{M\hbar\omega(k)}{2N} \right)^{1/2} [a_k^+(t) - a_{-k}(t)] ,$$

$$(5.25) \quad Q(k,t) = \left( \frac{\hbar}{2MN\omega(k)} \right)^{1/2} [a_{-k}^+(t) + a_k(t)],$$

де  $\omega(k)$  - поки що довільна невід'ємна функція. Зауважимо, що операторами в останніх рівностях є їхні ліві частини - фур'є-образи квантовомеханічних операторів, відповідно у правих частинах операторами є  $a_k^+(t), a_k(t)$ . Виходячи з комутаційних співвідношень для операторів координат і імпульсів, або їх фур'є-образів, можна отримати такі співвідношення комутації для нових операторів. Вони мають вигляд:

$$(5.26) \quad [a_k^+(t), a_{k'}(t)] = \Delta(k - k'),$$

$$(5.27) \quad [a_k(t), a_{k'}(t)] = 0,$$

$$(5.28) \quad [a_k^+(t), a_{k'}^+(t)] = 0.$$

При переході до зображення вторинного квантування введені оператори мають сенс операторів народження і знищення квантів коливального руху - фононів у стані з хвильовим вектором  $\mathbf{k}$ . Після підстановки вищенаведених розкладень у гамільтоніан матимемо

$$H = -\frac{1}{4} \sum_k \hbar \omega(k) [a_k^+(t) - a_{-k}(t)] [a_{-k}^+(t) - a_k(t)] + \frac{\hbar}{4} \sum_k \frac{2k[1 - \cos(ka)]}{M\omega(k)} [a_k^+(t) + a_{-k}(t)] [a_{-k}^+(t) + a_k(t)].$$

Легко бачити, що, обираючи довільну функцію певним чином, а саме

$$(5.29) \quad \boxed{\omega(k) = \sqrt{\frac{2k}{M}} [1 - \cos(ka)]},$$

ми отримуємо діагоналізований гамільтоніан

$$H(t) = \frac{1}{2} \sum_k \hbar \omega(k) [a_k^+(t) a_k(t) + a_{-k}(t) a_{-k}^+(t)],$$

в якому функція  $\omega(k)$  і визначає закон дисперсії коливань одновимірної ґратки. У другому доданку під знаком суми доцільно замінити знак хвильового вектора на протилежний, а далі, використовуючи комутаційне співвідношення, поміняти порядок операторів. Тоді остаточний вигляд гамільтоніану буде таким

$$(5.30) \quad H(t) = \sum_k \hbar \omega(k) [a_k^+(t) a_k(t) + 1/2].$$

Отриманий гамільтоніан має прозорий фізичний зміст. Він є сумою внесків, що відповідають конкретним значенням хвильового вектора  $i$ , відповідно, конкретним значенням частоти. Кожний такий внесок можна трактувати як внесок окремої квазічастинки - фонона-кванта механічних коливань одновимірної ґратки.

Через оператори, що фігурують у гамільтоніані, зручно виразити й оператори зміщення іонів. Очевидно, що

$$q_n(t) = \sum_k \left( \frac{\hbar}{2MN\omega(k)} \right)^{1/2} [a_{-k}^+(t) + a_k(t)] \exp(ikx_n)$$

або

$$(5.31) \quad q_n(t) = \sum_k \left( \frac{\hbar}{2MN\omega(k)} \right)^{1/2} * [a_k(t) \exp(ikx_n) + a_k^+(t) \exp(-ikx_n)] .$$

Закон дисперсії упорядкованих іонів є дійсною невід'ємною періодичною функцією. Для малих значень хвильового вектора він має лінійний характер, і його можна записати у вигляді

$$\omega(k) = c |k| ,$$

де

$$c = \sqrt{\frac{k_0}{3M}}$$

- швидкість звуку. Цілком зрозумілим є той факт, що і для неперервного ланцюжка у граничному випадку довгих хвиль закон дисперсії має точно такий самий характер [105]. Таким самим буде закон дисперсії й для неупорядкованої системи іонів. Для довільних значень хвильового вектора відмінність між випадками упорядкованих і неупорядкованих металів стає принциповою. Закон дисперсії неупорядкованих металів досліджено як експериментально, так і теоретично [106], [111]. Для поздовжньої складової він має осцилюючий але неперіодичний характер.

Випадок трьохвимірної ґратки, комірка якої містить один іон, принципово не відрізняється від випадку одновимірної ґратки. Наявність у іонів у трьохвимірному випадку трьох степенів свободи замість однієї в одновимірному випадку дає можливість іонам брати участь відразу у трьох колективних рухах. Кожний з цих рухів дає свій внесок у загальний коливальний процес системи. Зміщення у трьохвимірному випадку вже є трьохвимірним вектором  $i$ , у свою чергу, може бути подане сумою трьох векторів, кожний з яких пов'язаний з одним із трьох коливальних степенів свободи



$$(5.32) \quad \mathbf{U}(\mathbf{R}_n^0, t) = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\lambda(q)}} \mathbf{e}_{\mathbf{q}\lambda}^* * \left[ a_{\mathbf{q}\lambda}(t) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_n^0) + a_{\mathbf{q}\lambda}^+(t) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n^0) \right].$$

Тут  $\mathbf{e}_{\mathbf{q}\lambda}$  - вектор поляризації - одиничний вектор, що вказує напрямок коливань іонів у просторі, які відповідають даному коливальному степеню свободи,  $\lambda$  - індекс поляризації - номер відповідного коливального степеню свободи.

#### 5.4. Динамічний структурний фактор

Будемо виходити з уявлення, що іони неупорядкованого металу здійснюють коливальні рухи відносно положень рівноваги, розташованих випадковим чином. Набір цих положень рівноваги утворює один із можливих квазірівноважних станів системи, якщо йдеться про аморфні метали. Для рідких металів ці стани відповідають дійсній рівновазі. Радіус-вектор кожного іона подамо так

$$(5.33) \quad \mathbf{R}_n(t) = \mathbf{R}_n^0 + \mathbf{U}(\mathbf{R}_n^0, t),$$

де  $\mathbf{R}_n^0$  - радіус-вектор положень рівноваги n-го іона,  $\mathbf{U}_n(t)$  - його зміщення від положення рівноваги як функція часу. Фур'є-образ іонної підсистеми розкладемо у ряд за зміщеннями, вважаючи їх достатньо малими,

$$(5.34) \quad \rho(\mathbf{q}, t) = \sum_{n=1}^N \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n(t)] = \sum_{n=1}^N \exp[-i\mathbf{q}[\mathbf{R}_n^0 + \mathbf{U}(\mathbf{R}_n^0, t)]] = \sum_{n=1}^N \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n^0] \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-i\mathbf{q}\mathbf{U}(\mathbf{R}_n^0, t)]^m}{m!}.$$

Зміщення іона від положення рівноваги доцільно розвинути у ряд Фур'є за координатними змінними

$$(5.35) \quad \mathbf{U}(\mathbf{R}_n^0, t) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{u}(\mathbf{q}, t) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_n^0),$$

де фур'є-образ зміщення визначається так

$$(5.36) \quad \mathbf{u}(\mathbf{q}, t) = \int_V \mathbf{U}(\mathbf{R}_n^0, t) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n^0) dV.$$

Для однорідної та ізотропної системи результат конфігураційного усереднення нульової компоненти Фур'є зміщення іону з положення рівноваги дає нульовий результат, що просто є означенням положення рівноваги  $\langle \mathbf{U}(\mathbf{R}_n^0, t) \rangle = 0$

$$\langle \mathbf{u}(0, t) \rangle = \int_V \langle \mathbf{U}(\mathbf{R}_n^0, t) \rangle dV = 0 .$$

Цей самий результат вірний і для довільних значень хвильового вектора, оскільки для однорідної та ізотропної системи середнє значення не може залежати від напрямку (виділений напрямок у системі відсутній)

$$\langle \mathbf{u}(\mathbf{q}, t) \rangle = \langle \mathbf{u}(0, t) \rangle \Delta(\mathbf{q}) = 0 ,$$

де  $\Delta(\mathbf{q})$  - символ Кронекера. Крім того, оскільки зміщення іона з положення рівноваги визначається дійсною функцією, то його фур'є-образ має таку властивість симетрії

$$\mathbf{u}(-\mathbf{q}, t) = \mathbf{u}(\mathbf{q}, t)^* .$$

Дійсно, для кожного доданку  $\mathbf{u}(\mathbf{q}, t) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_n^0)$  сума міститиме і доданок  $\mathbf{u}(-\mathbf{q}, t) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n^0)$  . Якщо зазначена властивість має місце, то цей другий доданок буде комплексно спряженим до першого і їх сума буде дійсною.

Тепер фур'є-образ густини іонів можна визначити через фур'є - образ зміщення

$$\rho(\mathbf{q}, t) = \sum_{n=1}^N \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n^0] \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-i)^m}{V^m m!} \mathbf{q}^m \left[ \sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{u}(\mathbf{q}', t) \exp(i\mathbf{q}'\mathbf{R}_n^0) \right]^m .$$

$m$ -ий член цього розвинення містить сумування за  $m$  хвильовими векторами. Структура цього ряду теорії збурень за степенями зміщень є такою, що дозволяє виділити з цього нескінченну кількість підпоследовностей, що можуть бути точно підсумовані. Для  $m$ -го члена такої підпоследовності сума векторів, за якими ведеться підсумування дорівнює нулю  $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \dots + \mathbf{q}_m = 0$ , але також можуть дорівнювати нулю і суми меншої кількості хвильових векторів  $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = 0$ ,  $\mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4 = 0$  тощо. Декілька перших членів такої підпоследовності, що містять лише парні степені такі

$$1 ,$$

$$\frac{(-i)^2}{V^2 2!} \mathbf{q}^2 \sum_{\mathbf{q}_1} \mathbf{u}(\mathbf{q}_1, t) \mathbf{u}(-\mathbf{q}_1, t) ,$$

$$\frac{(-i)^4}{V^4 4!} \mathbf{q}^4 \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \mathbf{u}(\mathbf{q}_1, t) \mathbf{u}(-\mathbf{q}_1, t) \mathbf{u}(\mathbf{q}_2, t) \mathbf{u}(-\mathbf{q}_2, t) ,$$

..... ,

$$\frac{(-i)^{2m}}{V^{2m} 2m!} \mathbf{q}^{2m} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_m} \mathbf{u}(\mathbf{q}_1, t) \mathbf{u}(-\mathbf{q}_1, t) \dots \mathbf{u}(\mathbf{q}_m, t) \mathbf{u}(-\mathbf{q}_m, t) ,$$

..... .

Інша підпоследовність утворюється з членів, степені яких кратні трьом:

$$\frac{(-i)^3}{V^3 3!} \mathbf{q}^3 \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \mathbf{u}(\mathbf{q}_1, t) \mathbf{u}(\mathbf{q}_2, t) \mathbf{u}(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2, t) ,$$

..... .

Крім того, існують і последовності змішаного типу, наприклад:

$$\frac{-i}{V} \mathbf{q} \mathbf{u}(0, t) ,$$

$$\frac{(-i)^3}{V^3 3!} \mathbf{q}^3 \sum_{\mathbf{q}_1} \mathbf{u}(\mathbf{q}_1, t) \mathbf{u}(-\mathbf{q}_1, t) \mathbf{u}(0, t) ,$$

..... .

Якщо у кожному члені останньої последовності виділити спільний множник, то вона збігається з першою з наведених последовностей. У подальшому ми такі члени до уваги брати не будемо, оскільки вони даватимуть нульовий внесок у використовуваному наближенні.

Результат частинного підсумування наведеного ряду теорії збурень матиме вигляд

$$\rho(\mathbf{q}, t) = \sum_{n=1}^N \rho_0(\mathbf{q}) \exp[-W_{\mathbf{q}}(t)] \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-i)^m}{V^m m!} \mathbf{q}^m \left[ \sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{u}(\mathbf{q}', t) \exp(i\mathbf{q}' \mathbf{R}_n^0) \right]^m .$$

Штрих у знака суми за хвильовими векторами означає відсутність у ній доданків, що підсумовані окремо, відповідно до наведених вище міркувань;

$$\rho_0(\mathbf{q}) = \sum_{n=1}^N \exp[-i\mathbf{q} \mathbf{R}_n^0]$$

- фур'є-образ густини положень рівноваги іонів, яка, очевидно, не залежить від часу,

$$(5.37) \quad W_{\mathbf{q}}(t) = \frac{1}{2V^2} \sum_{\mathbf{q}_1} [\mathbf{q}\mathbf{u}(\mathbf{q}_1, t)][\mathbf{q}\mathbf{u}(-\mathbf{q}_1, t)] - \\ - i \frac{1}{6V^3} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} [\mathbf{q}\mathbf{u}(\mathbf{q}_1, t)][\mathbf{q}\mathbf{u}(\mathbf{q}_2, t)][\mathbf{q}\mathbf{u}(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2, t)] + \dots$$

Остання функція, усереднена за всіма іонними конфігураціями  $\langle W_{\mathbf{q}}(t) \rangle$ , називається фактором Дебая - Валера. Ряд теорії збурень зручно записати так

$$\rho(\mathbf{q}, t) = \sum_{n=1}^N \rho_n(\mathbf{q}, t) \exp[-W_{\mathbf{q}}(t)],$$

де

$$\rho_0(\mathbf{q}) = \sum_n \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n),$$

$$\rho_1(\mathbf{q}, t) = \sum_{\mathbf{q}_1} [-i\mathbf{q}\mathbf{u}(\mathbf{q}_1, t)] \rho_0(\mathbf{q} - \mathbf{q}_1),$$

$$\rho_2(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} [-i\mathbf{q}\mathbf{u}(\mathbf{q}_1, t)] [-i\mathbf{q}\mathbf{u}(\mathbf{q}_2, t)] \rho_0(\mathbf{q} - \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2),$$

$$\dots, \\ \rho_m(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{m!} \sum'_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_m} [-i\mathbf{q}\mathbf{u}(\mathbf{q}_1, t)] \dots [-i\mathbf{q}\mathbf{u}(\mathbf{q}_m, t)] \rho_0(\mathbf{q} - \mathbf{q}_1 \dots - \mathbf{q}_m),$$

Зауважимо, що для однорідної та ізотропної системи результат конфігураційного усереднення членів нульового і першого порядків дає такий результат:

$$\langle \rho_0(\mathbf{q}) \rangle = N\Delta(\mathbf{q}),$$

$$\langle \rho_1(\mathbf{q}, t) \rangle = \sum_{\mathbf{q}_1} \langle [-i\mathbf{q}\mathbf{u}(\mathbf{q}_1, t)] \rho_0(\mathbf{q} - \mathbf{q}_1) \rangle \approx \\ \approx \sum_{\mathbf{q}_1} [-i\mathbf{q}\langle \mathbf{u}(\mathbf{q}_1, t) \rangle] \langle \rho_0(\mathbf{q} - \mathbf{q}_1) \rangle = 0,$$

де враховано, що  $\langle \mathbf{u}(\mathbf{q}, t) \rangle = 0$ . Такий самий нульовий результат дають і усереднення

$$\begin{aligned} \langle \rho_1(\mathbf{q}, t) \rho_0(-\mathbf{q}) \rangle &= 0, \\ \langle \rho_0(\mathbf{q}, t) \rho_1(-\mathbf{q}, 0) \rangle &= 0. \end{aligned}$$

Обґрунтуванням такого наближення може бути той факт, що зміщення положень рівноваги іонів і коливання самих іонів відносно положень рівноваги здійснюються у суттєво різних часових мірилах і у певному наближенні можуть розглядатися як незалежні. Тому, обмежившись у розвиненні членами нульового та першого порядків за зміщеннями, для кореляційної функції густина - густина отримаємо

$$\begin{aligned} \langle \rho(\mathbf{q}, t) \rho(-\mathbf{q}, 0) \rangle &= \left\{ \langle \rho_0(\mathbf{q}) \rho_0(-\mathbf{q}) \rangle + \right. \\ &\left. + \langle \rho_1(\mathbf{q}, t) \rho_1(-\mathbf{q}, 0) \rangle \right\} \exp(-2W_{\mathbf{q}}), \end{aligned}$$

де  $W_{\mathbf{q}} = \langle W_{\mathbf{q}}(t) \rangle$ . Оскільки другий доданок у фігурних дужках є другого порядку малості, то при його обчисленні фактор Дебая - Валера можна не враховувати. У свою чергу, у найнижчому порядку теорії збурень фактор Дебая - Валера має вигляд

$$(5.38) \quad W_{\mathbf{q}} = \frac{1}{2V^2} \sum_{\mathbf{q}_1} \langle |\mathbf{q}\mathbf{u}(\mathbf{q}_1, t)|^2 \rangle.$$

Для знаходження зміщень як функцій часу використаємо метод рівнянь руху. Оскільки коливання іонів носять квантовомеханічний характер, то доцільно виразити зміщення іонів з положень рівноваги через квантовомеханічні оператори народження і знищення фононів

$$\begin{aligned} \mathbf{U}(\mathbf{R}_n^0, t) &= \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\lambda}(\mathbf{q})}} \mathbf{e}_{\mathbf{q}\lambda}^* \\ & * \left[ a_{\mathbf{q}\lambda}(t) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_n^0) + a_{\mathbf{q}\lambda}^+(t) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n^0) \right]. \end{aligned}$$

Нагадаємо, що  $M$  - маса іона,  $\lambda$  - індекс поляризації,  $\mathbf{e}_{\mathbf{q}\lambda}$  - одиничний вектор, спрямований вздовж поляризації фононів,  $a_{\mathbf{q}\lambda}^+$ ,  $a_{\mathbf{q}\lambda}$  - оператори народження і знищення фононів у представленні Гайзенберга, тобто оператори, що народжують або знищують плоскі хвилі з хвильовим вектором  $\mathbf{q}$  і поляризацією  $\lambda$ . Оскільки фонони є Бозе-частинками, то ці оператори задовольняють таким комутаційним співвідношенням

$$a_{\mathbf{q}\lambda}^+(t)a_{\mathbf{q}'\lambda'}(t) - a_{\mathbf{q}'\lambda'}(t)a_{\mathbf{q}\lambda}^+(t) = \Delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}')\Delta(\lambda - \lambda'),$$

$$a_{\mathbf{q}\lambda}(t)a_{\mathbf{q}'\lambda'}(t) - a_{\mathbf{q}'\lambda'}(t)a_{\mathbf{q}\lambda}(t) = 0,$$

$$a_{\mathbf{q}\lambda}^+(t)a_{\mathbf{q}'\lambda'}^+(t) - a_{\mathbf{q}'\lambda'}^+(t)a_{\mathbf{q}\lambda}^+(t) = 0.$$

$\omega_\lambda(q)$  - закон дисперсії фононів, знаходження якого є окремою надзвичайно складною задачею, що для неупорядкованої системи не може бути розв'язана точно. Для ізотропної системи, якою є аморфний, або рідкий, метал, дві поперечні складові цієї функції рівні й відрізняються від поздовжньої. Якщо вісь  $z$  спрямована вздовж хвилі, то  $\omega_x(q) = \omega_y(q) \neq \omega_z(q)$ . Фур'є-образ зміщення тепер матиме вигляд

$$(5.39) \quad \mathbf{u}(\mathbf{q}, t) = \frac{V}{\sqrt{NM}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\lambda(q)}} \left[ \mathbf{e}_{\mathbf{q}\lambda} a_{\mathbf{q}\lambda}(t) + \mathbf{e}_{-\mathbf{q}\lambda} a_{-\mathbf{q}\lambda}^+(t) \right].$$

Кореляційна функція тепер матиме вигляд

$$\langle \rho(\mathbf{q}, t) \rho(-\mathbf{q}, 0) \rangle = \langle \rho_0(\mathbf{q}) \rho_0(-\mathbf{q}) \rangle \exp(-2W_{\mathbf{q}}) +$$

$$+ \frac{\hbar}{2NM} \sum_{\mathbf{q}_1, \lambda} \frac{1}{\omega_\lambda(q_1)} \langle \rho_0(\mathbf{q} - \mathbf{q}_1) \rho_0(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}) \rangle^*$$

$$* \left\langle \mathbf{q} [\mathbf{e}_{\mathbf{q}_1\lambda} a_{\mathbf{q}_1\lambda}(t) + \mathbf{e}_{-\mathbf{q}_1\lambda} a_{-\mathbf{q}_1\lambda}^+(t)] \mathbf{q} [\mathbf{e}_{-\mathbf{q}_1\lambda} a_{-\mathbf{q}_1\lambda}(t) + \mathbf{e}_{\mathbf{q}_1\lambda} a_{\mathbf{q}_1\lambda}^+(t)] \right\rangle.$$

Тут ми знову усереднювали окремо за координатами, що характеризують положення рівноваги, і за координатами, що характеризують коливання іонів відносно цих положень рівноваги. Якщо врахувати, що середні значення добутків двох операторів народження або знищення дорівнюють нулю, то останній вираз можна суттєво спростити

$$\langle \rho(\mathbf{q}, t) \rho(-\mathbf{q}, 0) \rangle = \langle \rho_0(\mathbf{q}) \rho_0(-\mathbf{q}) \rangle \exp(-2W_{\mathbf{q}}) +$$

$$+ \frac{\hbar}{2NM} \sum_{\mathbf{q}_1, \lambda_1} \frac{1}{\omega_{\lambda_1}(q_1)} \langle \rho_0(\mathbf{q} - \mathbf{q}_1) \rho_0(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}) \rangle^*$$

$$* \left[ (\mathbf{q} \mathbf{e}_{\mathbf{q}_1\lambda_1})^2 \langle a_{\mathbf{q}_1\lambda_1}(t) a_{\mathbf{q}_1\lambda_1}^+(0) \rangle + (\mathbf{q} \mathbf{e}_{-\mathbf{q}_1\lambda_1})^2 \langle a_{-\mathbf{q}_1\lambda_1}^+(t) a_{-\mathbf{q}_1\lambda_1}(0) \rangle \right].$$

Фур'є-образ цієї функції буде таким

$$\begin{aligned} \langle \rho(\mathbf{q}, t) \rho(-\mathbf{q}, 0) \rangle_{\omega} &= 2\pi \langle \rho_0(\mathbf{q}) \rho_0(-\mathbf{q}) \rangle \exp(-2W_{\mathbf{q}}) \delta(\omega) + \\ &+ \frac{\hbar}{2NM} \sum_{\mathbf{q}_1, \lambda_1} \frac{1}{\omega_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1)} \langle \rho_0(\mathbf{q}-\mathbf{q}_1) \rho_0(\mathbf{q}_1-\mathbf{q}) \rangle^* \\ &* \left[ (\mathbf{q} \mathbf{e}_{\mathbf{q}_1 \lambda_1})^2 \langle a_{\mathbf{q}_1 \lambda_1}(t) a_{\mathbf{q}_1 \lambda_1}^+(0) \rangle_{\omega} + (\mathbf{q} \mathbf{e}_{-\mathbf{q}_1 \lambda_1})^2 \langle a_{-\mathbf{q}_1 \lambda_1}^+(t) a_{-\mathbf{q}_1 \lambda_1}(0) \rangle_{\omega} \right]. \end{aligned}$$

Подальші обчислення вимагають конкретизації використаної моделі. Як модельний гамільтоніан фононої підсистеми оберемо феноменологічний гамільтоніан, що нагадує гамільтоніан вільного фононного газу, але з реальним законом дисперсії фононів  $\omega_{\lambda}(\mathbf{q})$  без врахування затухання колективних збуджень іонної підсистеми

$$(5.40) \quad H(t) = \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{q}) \left[ a_{\mathbf{q}\lambda}^+(t) a_{\mathbf{q}\lambda}(t) + \frac{1}{2} \right].$$

Зауважимо, що затухання енергетичних станів є невід'ємною властивістю неупорядкованих систем. Воно для великих значень хвильового вектора є великим. Тому зроблене припущення є досить суттєвим і обмежує точність висновків лише довгохвильовою границею спектра.

Кореляційні функції, що визначають фур'є-образ заміщення, зручно визначити через відповідні функції Гріна:

$$\begin{aligned} \langle a_{\mathbf{q}\lambda}(t) a_{\mathbf{q}\lambda}^+(0) \rangle_{\omega} &= -2\hbar \operatorname{Im} \langle \langle a_{\mathbf{q}\lambda}(t) a_{\mathbf{q}\lambda}^+(0) \rangle \rangle_{\omega+i\delta}, \\ \langle a_{-\mathbf{q}\lambda}^+(t) a_{-\mathbf{q}\lambda}(0) \rangle_{\bar{\omega}} &= -2\hbar \operatorname{Im} \langle \langle a_{-\mathbf{q}\lambda}^+(t) a_{-\mathbf{q}\lambda}(0) \rangle \rangle_{\bar{\omega}+i\delta}. \end{aligned}$$

Рівняння руху для першої з цих функцій Гріна має вигляд

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \langle a_{\mathbf{q}\lambda}(t) a_{\mathbf{q}\lambda}^+(0) \rangle \rangle &= \frac{1}{i\hbar} \frac{d\Theta(t)}{dt} \langle a_{\mathbf{q}\lambda}(t) a_{\mathbf{q}\lambda}^+(0) \rangle + \\ &+ \frac{i}{\hbar} \langle \langle [H(t), a_{\mathbf{q}\lambda}(t)] a_{\mathbf{q}\lambda}^+(0) \rangle \rangle. \end{aligned}$$

Оскільки

$$\frac{d\Theta(t)}{dt} = \delta(t),$$

$$[H(t), a_{\mathbf{q}\lambda}(t)] = \hbar \omega(\mathbf{q}) a_{\mathbf{q}\lambda}^+(t) a_{\mathbf{q}\lambda}(t),$$

то рівняння для шуканої функції Гріна набуде вигляду

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{q}\lambda}(t) a_{\mathbf{q}\lambda}^+(0) \right\rangle \right\rangle = \frac{1}{i\hbar} \delta(t) \left\langle a_{\mathbf{q}\lambda}(t) a_{\mathbf{q}\lambda}^+(0) \right\rangle + i\omega_{\lambda}(q) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{q}\lambda}^+(t) a_{\mathbf{q}\lambda}(t) a_{\mathbf{q}\lambda}^+(0) \right\rangle \right\rangle.$$

Від диференціального рівняння зручно перейти до алгебраїчного, використавши для цього інтегральне перетворення Фур'є. При цьому

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{q}\lambda}(t) a_{\mathbf{q}\lambda}^+(0) \right\rangle \right\rangle := -i\omega \left\langle \left\langle a_{\mathbf{q}\lambda}(t) a_{\mathbf{q}\lambda}^+(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}.$$

Тепер

$$\hbar\omega \left\langle \left\langle a_{\mathbf{q}\lambda}(t) a_{\mathbf{q}\lambda}^+(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \left\langle a_{\mathbf{q}\lambda}(0) a_{\mathbf{q}\lambda}^+(0) \right\rangle - \hbar\omega_{\lambda}(q) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{q}\lambda}^+(t) a_{\mathbf{q}\lambda}(t) a_{\mathbf{q}\lambda}^+(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}.$$

Звідси легко знайти фур'є-образ шуканої функції Гріна

$$\left\langle \left\langle a_{\mathbf{q}\lambda}(t) a_{\mathbf{q}\lambda}^+(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \frac{1 + n_{\lambda}(q)}{\hbar\omega_{\lambda}(q) + \hbar\omega},$$

де, використовуючи комутаційне співвідношення для операторів народження і знищення Бозе-частинок, маємо

$$\left\langle a_{\mathbf{q}\lambda}(0) a_{\mathbf{q}\lambda}^+(0) \right\rangle = 1 + \left\langle a_{\mathbf{q}\lambda}^+(0) a_{\mathbf{q}\lambda}(0) \right\rangle.$$

У свою чергу, за означенням,

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

Для ідеального фононного газу це закон розподілу Бозе

$$(5.41) \quad n_{\lambda}(q) = \{\exp[\hbar\omega_{\lambda}(q)/k_B T] - 1\}^{-1}.$$

Використавши відому операторну тотожність

$$\frac{1}{\hbar\omega_{\lambda}(q) + \hbar\omega + i\delta} = P \frac{1}{\hbar\omega_{\lambda}(q) + \hbar\omega} - i\pi\delta[\hbar\omega_{\lambda}(q) + \hbar\omega],$$

для фур'є-образу шуканих кореляційних функції матимемо

$$\left\langle a_{\mathbf{q}\lambda}(t) a_{\mathbf{q}\lambda}^+(0) \right\rangle_{\omega} = 2\pi [1 + n_{\lambda}(q)] \delta[\omega_{\lambda}(q) + \omega],$$

$$\left\langle a_{\mathbf{q}\lambda}^+(0) a_{\mathbf{q}\lambda}(t) \right\rangle_{\omega} = 2\pi n_{\lambda}(q) \delta[\omega_{\lambda}(q) + \omega].$$



Оскільки динамічний структурний фактор безпосередньо пов'язаний з фур'є-образом шуканих кореляційних функцій

$$S(q, \omega) = \frac{1}{2\pi N} \langle \rho(\mathbf{q}, t) \rho(-\mathbf{q}, 0) \rangle_{\omega} - N\Delta(\mathbf{q})\delta(\omega),$$

то

$$\begin{aligned} S(q, \omega) = & S_0(q) \exp(-2W_{\mathbf{q}}) \delta(\omega) + \\ & + \frac{\hbar}{2M} \exp(-2W_{\mathbf{q}}) \sum_{\lambda} \frac{\mathbf{1}}{\omega_{\lambda}(q)} * \\ * & \left[ (\mathbf{q}\mathbf{e}_{\mathbf{q}\lambda})^2 [1+n_{\lambda}(q)] \delta[\omega-\omega_{\lambda}(q)] + (\mathbf{q}\mathbf{e}_{-\mathbf{q}\lambda})^2 n_{\lambda}(q) \delta[\omega+\omega_{\lambda}(q)] \right] + \\ & + \frac{\hbar}{2NM} \sum_{\mathbf{q}_1, \lambda} \frac{\mathbf{1}}{\omega_{\lambda}(\mathbf{q}_1)} S_0(|\mathbf{q}-\mathbf{q}_1|) * \\ * & \left[ (\mathbf{q}\mathbf{e}_{\mathbf{q}_1\lambda})^2 [1+n_{\lambda}(\mathbf{q}_1)] \delta[\omega-\omega_{\lambda}(\mathbf{q}_1)] + (\mathbf{q}\mathbf{e}_{-\mathbf{q}_1\lambda})^2 n_{\lambda}(\mathbf{q}_1) \delta[\omega+\omega_{\lambda}(\mathbf{q}_1)] \right], \end{aligned}$$

де

$$S_0(q) = \frac{1}{N} \langle \rho_0(\mathbf{q}) \rho_0(-\mathbf{q}) \rangle - N\Delta(\mathbf{q})$$

- геометричний структурний фактор (структурний фактор положень рівноваги іонної підсистеми).

Для обчислення скалярних добутків  $\mathbf{q}\mathbf{e}_{\mathbf{q}_1\lambda_1}$ ,  $\mathbf{q}\mathbf{e}_{-\mathbf{q}_1\lambda_1}$  використаємо

сферичну систему координат і оберемо полярну вісь вздовж вектора  $\mathbf{q}$ . Тоді вектор поляризації матиме наступні координати

$$\mathbf{e}_{\mathbf{q}x} = \sin(\theta) \cos(\varphi), \quad \mathbf{e}_{\mathbf{q}y} = \sin(\theta) \sin(\varphi), \quad \mathbf{e}_{\mathbf{q}z} = \cos(\theta).$$

У результаті

$$\begin{aligned} \mathbf{q}'\mathbf{e}_{\mathbf{q}x} &= q' \sin(\theta) \cos(\varphi), & \mathbf{q}'\mathbf{e}_{\mathbf{q}y} &= q' \sin(\theta) \sin(\varphi), \\ \mathbf{q}'\mathbf{e}_{\mathbf{q}z} &= q' \cos(\theta), \\ \mathbf{q}'\mathbf{e}_{-\mathbf{q}x} &= -q' \sin(\theta) \cos(\varphi), & \mathbf{q}'\mathbf{e}_{-\mathbf{q}y} &= -q' \sin(\theta) \sin(\varphi), \\ \mathbf{q}'\mathbf{e}_{-\mathbf{q}z} &= -q' \cos(\theta). \end{aligned}$$

У частинному випадку, коли  $\mathbf{q}' = \mathbf{q}$ :

$$\mathbf{q}\mathbf{e}_{\mathbf{q}x} = q, \quad \mathbf{q}\mathbf{e}_{\mathbf{q}y} = 0, \quad \mathbf{q}\mathbf{e}_{\mathbf{q}z} = 0.$$

Тепер вираз для динамічного структурного фактора іонної підсистеми може бути суттєво спрощеним. Для цього виконаємо підсумування за напрямками поляризації

$$\begin{aligned}
 (5.42) \quad S(q, \omega) = & S_0(q) \exp(-2W_q) \delta(\omega) + \frac{\hbar q^2}{2M} \exp(-2W_q) * \\
 & * \frac{1}{\omega_z(q)} \left[ [1+n_z(q)] \delta[\omega+\omega_z(q)] + n_z(q) \delta[\omega-\omega_z(q)] \right] + \\
 & + \frac{\hbar}{2NM} \sum_{\mathbf{q}_1} q_1^2 S_0(|\mathbf{q}-\mathbf{q}_1|) * \\
 & * \left\{ \frac{\cos^2(\theta_1)}{\omega_z(\mathbf{q}_1)} \left[ [1+n_z(q_1)] \delta[\omega-\omega_z(q_1)] + n_z(q_1) \delta[\omega+\omega_z(q_1)] \right] + \right. \\
 & * \left. \frac{\sin^2(\theta_1)}{\omega_x(\mathbf{q}_1)} \left[ [1+n_x(q_1)] \delta[\omega-\omega_x(q_1)] + n_x(q_1) \delta[\omega+\omega_x(q_1)] \right] \right\} .
 \end{aligned}$$

Нарешті перейдемо від підсумування за хвильовим вектором до інтегрування. Виконуючи далі у виразі для динамічного структурного фактора інтегрування за кутами, а також підсумування за напрямками поляризації, остаточно отримаємо

$$\begin{aligned}
 (5.43) \quad S(q, \omega) = & S_0(q) \exp(-2W_q) \delta(\omega) + \\
 & + \frac{\hbar q^2}{2M} \exp(-2W_q) * \\
 & * \frac{1}{\omega_z(q)} \left[ [1+n_z(q)] \delta[\omega+\omega_z(q)] + n_z(q) \delta[\omega-\omega_z(q)] \right] + \\
 & + \frac{\hbar V q^2}{8\pi^2 NM} \int_0^\infty dq_1 q_1^2 \int_{-1}^1 dx S_0(|\mathbf{q}-\mathbf{q}_1|) * \\
 & * \left\{ \frac{x^2}{\omega_z(\mathbf{q}_1)} \left[ [1+n_z(q_1)] \delta[\omega-\omega_z(q_1)] + n_z(q_1) \delta[\omega+\omega_z(q_1)] \right] + \right. \\
 & * \left. \frac{1-x^2}{\omega_x(\mathbf{q}_1)} \left[ [1+n_x(q_1)] \delta[\omega-\omega_x(q_1)] + n_x(q_1) \delta[\omega+\omega_x(q_1)] \right] \right\} .
 \end{aligned}$$

Тут

$$|\mathbf{q}-\mathbf{q}_1| = \sqrt{q^2 + q_1^2 - 2qq_1x} .$$

Надалі для фононої підсистеми ми використовуємо модель Дебая. Це означає, що верхня границя інтегрування буде співпадати з хвильовим вектором Дебая  $k_D$ . Закон дисперсії для всіх мод вважається однаковим і лінійним

$$\omega(k) = ck ,$$

де  $c$  - швидкість звуку. При цьому  $\omega_D = ck_D$  називається частотою Дебая,  $T_D = \hbar\omega_D / k_B$  - температурою Дебая. У рамках цієї моделі динамічний структурний фактор іонної підсистеми матиме вигляд

$$(5.44) \quad S(q, \omega) = S_0(q) \exp(-2W_{\mathbf{q}}) \delta(\omega) + \frac{\hbar q^2}{2M} \exp(-2W_{\mathbf{q}}) * \\ * \frac{1}{\omega(q)} \left[ [1+n(q)] \delta[\omega + \omega(q)] + n(q) \delta[\omega - \omega(q)] \right] \Theta(k_D - q) + \\ + \frac{\hbar V q^2}{8\pi^2 NM} \int_0^{k_D} dq_1 \frac{q_1^2}{\omega(q_1)} \left[ [1+n(q_1)] \delta[\omega - \omega(q_1)] + n(q_1) \delta[\omega + \omega(q_1)] \right] * \\ * \int_{-1}^1 dx S_0(|\mathbf{q}-\mathbf{q}_1|) .$$

Зауважимо, що хвильовий вектор Дебая за величиною близький до вектора Фермі, зате частота Дебая приблизно у стільки разів менша за частоту, що відповідає рівню Фермі, у скільки разів швидкість звуку менша за швидкість світла.

Аналогічним чином може бути знайдений і фактор Дебая - Валера. Ми тут наведемо лише остаточний результат

$$(5.45) \quad 2W_{\mathbf{q}} = \frac{\hbar V q^2}{8\pi^2 NM} \int_0^{\infty} dq_1 q_1^2 \left[ \frac{4}{3} \frac{1+2n_x(q_1)}{\omega_x(q)} + \frac{2}{3} \frac{1+2n_z(q_1)}{\omega_z(q)} \right] .$$

Для моделі Дебая

$$(5.46) \quad 2W_{\mathbf{q}} = \frac{\hbar V q^2}{4\pi^2 NM} \int_0^{k_D} dq_1 q_1^2 \frac{1+2n(q_1)}{\omega(q)} .$$

Як видно, фактор Дебая - Валера не залежить від структури системи, тобто є однаковим для кристалічних і неупорядкованих металів. Його

температурну залежність можна дослідити вже тепер. Для цього перейдемо в інтегралі до безрозмірної змінної

$$x = \frac{\hbar\omega(q)}{k_B T} = \frac{\hbar c q}{k_B T}.$$

Тоді

$$2W_{\mathbf{q}} = \frac{V\hbar k_D^2 q^2}{4\pi^2 cNM} \left[ 1 + 2 \left( \frac{T}{T_D} \right)^{2\hbar c k_D / k_B T} \int_0^{\infty} dx x n(x) \right].$$

Для низьких температур верхня границя інтегрування дорівнює нескінченності й інтеграл від температури не залежить, тобто фактор Дебая - Валера залежатиме від квадрата температури

$$2W_{\mathbf{q}} = \frac{V\hbar k_D^2 q^2}{4\pi^2 cNM} \left[ 1 + 2\alpha \left( \frac{T}{T_D} \right)^2 \right],$$

де

$$\alpha = \int_0^{\infty} dx x n(x).$$

Для високих температур верхня границя буде мало відрізнятися від нижньої границі, й підінтегральну функцію можна розвинути у степеневий ряд за змінною інтегрування. Закон розподілу з високою точністю дорівнюватиме  $n(x) = 1/x$  і

$$2W_{\mathbf{q}} = \frac{V\hbar k_D^2 q^2}{4\pi^2 cNM} \left[ 1 + 2 \left( \frac{T}{T_D} \right)^{2\hbar c k_D / k_B T} \int_0^{\infty} dx \right] = \frac{V\hbar k_D^2 q^2}{2\pi^2 cNM} \frac{T}{T_D}.$$

Тобто, у цьому разі фактор Дебая - Валера від температури залежатиме лінійно. Детальніше температурна залежність структурного фактора буде досліджена у розділі, присвяченому електропровідності металів.

## 5.5. Магнітна сприйнятливість

Поздовжня та поперечна магнітні сприйнятливості іонної підсистеми безпосередньо пов'язані з двочасовими загаяними функціями Гріна

$$(5.47) \quad X_i^{zz}(q, \omega) = -\frac{g_i^2 \mu_B^2}{V\hbar^2} \left\langle \left\langle S_i^z(\mathbf{q}, t) S_i^z(-\mathbf{q}) \right\rangle \right\rangle_{\omega},$$

$$(5.48) \quad X_i^{+-}(q, \omega) = -\frac{g_i \mu_B^2}{V \hbar^2} \left\langle \left\langle S_i^+(\mathbf{q}, t) S_i^-(-\mathbf{q}) \right\rangle \right\rangle_{\omega}.$$

Ці функції Гріна можна знаходити або безпосередньо, або виразивши їх через температурні функції Гріна. Останній варіант особливо привабливий для кристалічних металів, оскільки у цьому разі вдається реалізувати строго процедуру частинного підсумування ряду теорії збурень. Для неупорядкованих металів така процедура частинного підсумування не може бути виконана строго, оскільки кожний наступний член ряду містить кореляційну функцію старшого порядку, що не зводиться до попередньої. Для наближеного підсумування ряду необхідно скористатися яким-небудь розчепленням кореляційних функцій старшого порядку, тобто якраз до тої процедури, що лежить в основі методу загаяних функцій Гріна.

Для використання спінової підсистеми металу використаємо модельний гамільтоніан Гайзенберга

$$(5.49) \quad H = -\frac{g_i \mu_B}{V} \sum_{\mathbf{q}} H(-\mathbf{q}) S_i^z(\mathbf{q}) - \\ - \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} J(-\mathbf{q}) \left\{ S_i^z(-\mathbf{q}) S_i^z(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} S_i^+(-\mathbf{q}) S_i^-(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} S_i^-(-\mathbf{q}) S_i^+(\mathbf{q}) \right\},$$

де  $H(-\mathbf{q})$  - фур'є-образ напруженості зовнішнього магнітного поля,  $J(-\mathbf{q})$  - фур'є-образ обмінного інтеграла. Розглянемо рівняння руху для поперечної функції Гріна. У рамках моделі Гайзенберга воно має вигляд

$$\hbar \omega \left\langle \left\langle S_i^+(\mathbf{q}, t), S_i^-(-\mathbf{q}) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \left\langle \left[ S_i^+(\mathbf{q}), S_i^-(-\mathbf{q}) \right] \right\rangle + \\ + \left\{ g_i \mu_B H + V^{-1} [J(\mathbf{q}) - J(0)] \right\} \left\langle \left\langle S_i^z(0, t) S_i^+(\mathbf{q}, t), S_i^-(-\mathbf{q}) \right\rangle \right\rangle_{\omega} + \\ + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}'} [J(\mathbf{q}') - J(\mathbf{q} - \mathbf{q}')] \left\langle \left\langle S_i^z(\mathbf{q} - \mathbf{q}', t) S_i^+(\mathbf{q}', t), S_i^-(-\mathbf{q}) \right\rangle \right\rangle_{\omega}.$$

Останній доданок у правій частині рівняння є твірним членом, що породжує, порівняно з виділеним із суми, члени все більш високих порядків теорії збурень і в даних обчисленнях не враховуватиметься. Нагадаємо, що в аналогічному рівнянні для функцій Гріна, що визначають поляризаційні властивості електронного газу, врахування такого роду члена відповідає врахуванню обмінної взаємодії й кореляцій електронного газу. Для замикання рівняння відносно шуканої функції Гріна використаємо розчеплення Боголюбова - Тяблікова, а саме

$$(5.50) \quad \left\langle \left\langle S_i^z(0,t) S_i^+(\mathbf{q},t) S_i^-(-\mathbf{q}) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \approx N_i S^z \left\langle \left\langle S_i^+(\mathbf{q},t) S_i^-(-\mathbf{q}) \right\rangle \right\rangle_{\omega},$$

де  $S_i^z = \langle S_i^z(\mathbf{q},t) \rangle$  - середній магнітний момент, що припадає на один іон.

Обчисливши вільний член рівняння

$$\left[ S_i^+(\mathbf{q}), S_i^-(-\mathbf{q}) \right] = 2N_i S^z,$$

для шуканої функції Гріна отримаємо вираз

$$\left\langle \left\langle S_i^+(\mathbf{q},t) S_i^-(-\mathbf{q}) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \frac{2N_i S^z}{\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{q}}},$$

де

$$\varepsilon_{\mathbf{q}} = g_i \mu_B H + v_0^{-1} S^z [J(\mathbf{q}) - J(0)].$$

Остання формула має однаковий вигляд як для кристалічних, так і для неупорядкованих металів. У нижчому порядку теорії збурень вся специфіка системи полягає у вигляді обмінного інтеграла. Отриманий вираз при низьких температурах визначає енергію магнона. У розглянутому наближенні ці колективні збурення системи виявляються незатухаючими.

Розглянемо більш детально область парамагнітного стану металу. Для знаходження  $S^z$  найпростіше скористатися умовою самоузгодження, яка впливає з виразу для лінійного відгуку магнітного моменту іонної підсистеми на внутрішнє магнітне поле

$$M_i(\mathbf{q}) = X_i(\mathbf{q}) H_{ef}(\mathbf{q}),$$

де

$$H_{ef}(\mathbf{q}) = V^{-1} H(\mathbf{q}) + (V g_i \mu_B)^{-1} J(\mathbf{q}) S_i^z(\mathbf{q}),$$

$$M_i(\mathbf{q}) = -\frac{g_i \mu_B}{V} X_i(\mathbf{q}) S_i^z(\mathbf{q}).$$

З трьох останніх виразів у разі сталого і однорідного магнітного поля

$$H(\mathbf{q}) = H \Delta(\mathbf{q}),$$

і ми отримаємо

$$S_i^z = -v_0 H X_i(0) g_i \mu_B \left[ 1 + (g_i \mu_B)^{-2} J(0) X_i(0) \right].$$

У результаті магнітна сприйнятливості іонної підсистеми набере вигляду

$$X_i^{+-}(\mathbf{q}, \omega) = 2X_i(0) \left\{ 1 - (g_i \mu_B)^{-2} J(\mathbf{q}) X_i(0) - \right.$$

$$-\frac{\hbar\omega g_i\mu_B}{H} \left[ 1 + (g_i\mu_B)^{-2} J(\mathbf{q}) X_i(0) \right]^{-1}.$$

Для системи невзаємодіючих спінів величиною  $S$  статична магнітна сприйнятливість дорівнює

$$(5.51) \quad X_i(0) = \frac{(g_i\mu_B)^2 S(S+1)}{3\nu_0 k_B T}.$$

У статичному випадку

$$(5.52) \quad \text{Re } X_i^{+-}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{2X_i(0)}{1 - (g_i\mu_B)^{-2} J(\mathbf{q}) X_i(0)}.$$

У динамічному випадку

$$\text{Re } X_i^{+-}(\mathbf{q}, \omega) = 0.$$

## Глава 6

### Електронні явища переносу у простих рідких металах

У випадках, коли застосовна модель майже вільних електронів, застосовне і наближення часу релаксації [112], [113]. Як буде показано нижче, наближення часу релаксації достатньо для розрахунку кінетичних коефіцієнтів у другому і третьому порядках теорії збурень за електрон-іонною взаємодією або інших малих параметрів теорії. Починаючи з членів четвертого порядку, потрібно враховувати й інші внески, що не носять релаксаційний характер. Строго кажучи, сказане стосується тільки постійного у часу й просторі зовнішнього збурення, малого магнітного поля і пружного розсіюванню електронів на іонах. При порушенні хоча б однієї з цих умов наближення часу релаксації не є точним навіть у нижчих порядках теорії збурень. Повний розгляд усього комплексу питань, пов'язаного з придатністю наближення часу релаксації, отримання поправок до цього наближення та нетривіальних співвідношень між кінетичними коефіцієнтами можливе лише у рамках методу кінетичного рівняння. У цього методу існує цілий ряд напрямів, що активно розвиваються, кожний з яких має свої переваги і хиби. Головна їх відмінність полягає у виборі об'єкта, для якого складається кінетичне рівняння. Цим об'єктом може бути одночастинкова матриця густини [114] - [116]. Такий напрям ідейно наближений до класичного підходу, заснованого на рівнянні Больцмана, має великий ступінь універсальності, не потребує припущення про малість

збурення, що викликає той або інший потік. Цим об'єктом може бути і двочасова загаяна функція Гріна, безпосередньо пов'язана з відповідним кінетичним коефіцієнтом [20], [22], [117]. Такий підхід менш універсальний, ніж попередній, оскільки базується на припущенні про малість зовнішнього збурення, тобто на теорії лінійної реакції Кубо. Для металів це добре припущення, тому нижче ми використовуватимемо саме варіант методу кінетичного рівняння, пов'язаний з одержанням і розв'язанням рівнянь для функцій Гріна, що визначають різні кінетичні коефіцієнти металів.

## 6.1. Гамільтоніан та оператори потоків

Найзручніше використовувати функції Гріна, які визначаються через оператори потоків кількості частинок, заряду, енергії, тепла, імпульсу. Розглянемо один із варіантів отримання операторів потоків, що використовуватимуться нами надалі. В основі його лежить гамільтоніан електронної підсистеми, з якою і пов'язані відповідні оператори потоків. Візьмемо гамільтоніан цієї підсистеми, що знаходиться у полі іонів та зовнішньому постійному і однорідному магнітному полі, у зображенні вторинного квантування за плоскими хвилями у вигляді

$$(6.1) \quad H(t) = H_0(t) + H_W(t) + H_V(t) + H_H(t).$$

Тут

$$(6.2) \quad H_0(t) = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t)$$

- гамільтоніан невзаємодіючого електронного газу,

$$(6.3) \quad H_W(t) = V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} w(\mathbf{q}) \rho^i(\mathbf{q}, t) \rho^e(-\mathbf{q}, t)$$

- гамільтоніан електрон-іонної взаємодії,

$$(6.4) \quad H_V(t) = (2V)^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} v(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'}(t) a_{\mathbf{k}}(t)$$

- гамільтоніан електрон-електронної взаємодії,

$$(6.5) \quad H_H(t) = i\mu_B H \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) \frac{\partial a_{\mathbf{k}}(t)}{\partial \varphi}$$

- гамільтоніан взаємодії електронів з магнітним полем.

Оскільки оператор густини електронів провідності, записаний через польові оператори, має вигляд

$$(6.6) \quad n(\mathbf{r}, t) = \psi^+(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t),$$



то, диференціюючи його за часом і використовуючи рівняння руху для польових операторів, маємо [22]

$$(6.7) \quad \frac{\partial n(\mathbf{r},t)}{\partial t} + \text{div} \mathbf{j}(\mathbf{r},t) = 0 .$$

Тут оператор густини потоку числа частинок визначається так

$$(6.8) \quad \mathbf{j}(\mathbf{r},t) = \frac{\hbar}{2mi} \left\{ \psi^+(\mathbf{r},t) \nabla \psi(\mathbf{r},t) - \nabla \psi^+(\mathbf{r},t) \psi(\mathbf{r},t) \right\} .$$

Відповідно для густини оператора електричного струму маємо

$$\mathbf{j}_\sigma(\mathbf{r},t) = e \mathbf{j}(\mathbf{r},t) ,$$

або

$$(6.9) \quad \mathbf{j}_\sigma(\mathbf{r},t) = \frac{e\hbar}{2mi} \left\{ \psi^+(\mathbf{r},t) \nabla \psi(\mathbf{r},t) - \nabla \psi^+(\mathbf{r},t) \psi(\mathbf{r},t) \right\} .$$

Знайдемо рівняння для оператора густини енергії. Аналогічно попередньому [22]

$$(6.10) \quad \frac{\partial h(\mathbf{r},t)}{\partial t} + \text{div} \mathbf{j}_H(\mathbf{r},t) = q(\mathbf{r},t) .$$

Рівняння для оператора густини енергії, на відміну від рівняння для оператора густини частинок, вже не має вигляду закону збереження, оскільки електронна підсистема через її взаємодію з іонною підсистемою не є замкненою. Оператор густини потоку енергії в останньому рівнянні має вигляд [22]

$$(6.11) \quad \mathbf{j}_H(\mathbf{r},t) = \frac{\hbar^3}{4m^2i} \left\{ \nabla \psi^+(\mathbf{r},t) \nabla^2 \psi(\mathbf{r},t) - \nabla^2 \psi^+(\mathbf{r},t) \nabla \psi(\mathbf{r},t) + \sum_{n=1}^{N_i} U(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n) \mathbf{j}(\mathbf{r},t) + \frac{1}{2} \int_V d\mathbf{r}' V(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \psi^+(\mathbf{r}',t) \mathbf{j}(\mathbf{r}',t) \psi(\mathbf{r}',t) \right\} .$$

Перші два доданки у фігурних дужках є оператором густини потоку кінетичної енергії [22]

$$(6.12) \quad \mathbf{j}_T(\mathbf{r},t) = \frac{\hbar^3}{4m^2i} \left\{ \nabla \psi^+(\mathbf{r},t) \nabla^2 \psi(\mathbf{r},t) - \nabla^2 \psi^+(\mathbf{r},t) \nabla \psi(\mathbf{r},t) \right\} .$$

У результаті для оператора густини потоку тепла отримаємо

$$(6.13) \quad \boxed{\mathbf{j}_\chi(\mathbf{r}, t) = \mathbf{j}_T(\mathbf{r}, t) - \mu \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)},$$

де  $\mu$  - хімічний потенціал електронів провідності.

Складемо тепер рівняння для оператора густини потоку імпульсу електронів провідності  $\mathbf{p}(\mathbf{r}, t)$ , що для однокомпонентної системи, якою є електронний газ у простих металах, дорівнює

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}, t) = m \mathbf{j}(\mathbf{r}, t).$$

Рівняння руху для цього оператора утворюється аналогічно до попереднього і може бути подане у вигляді [22]

$$(6.14) \quad \frac{\partial p_\alpha(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_\beta} t_{\beta\alpha}(\mathbf{r}, t) = Q_\alpha(\mathbf{r}, t),$$

де

$$(6.15) \quad t_{\beta\alpha}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{\partial \psi^+(\mathbf{r}, t)}{\partial x_\beta} \cdot \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial x_\alpha} + \right. \\ \left. + \frac{\partial \psi^+(\mathbf{r}, t)}{\partial x_\alpha} \cdot \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial x_\beta} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi^+(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right\}$$

- оператор густини тензора напруги,  $x_\alpha$  - компоненти радіус-вектора. Від зображення операторів густин потоків через польові оператори зручно перейти до зображення вторинного квантування за плоскими хвилями. Тепер

$$\mathbf{I}_o(t) = \int_V \mathbf{j}_\sigma(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$$

- оператор електричного струму

$$(6.16) \quad \boxed{\mathbf{I}_\sigma(t) = \frac{e\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t)},$$

$$\mathbf{I}_\kappa(t) = \int_V \mathbf{j}_\kappa(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$$

- оператор потоку тепла

$$(6.17) \quad \boxed{\mathbf{I}_\kappa(t) = \frac{\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t)},$$

$$T_{\alpha\beta}(t) = \int_V t_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$$

- оператор тензора напруги

$$(6.18) \quad T_{\alpha\beta}(t) = \frac{\hbar^2}{m} \sum_{\mathbf{k}} k_{\alpha} k_{\beta} a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t).$$

Одним із варіантів отримання оператора електричного струму за наявності магнітного поля є використання формули

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, \mathbf{A}) = -c \frac{\delta h(\mathbf{r})}{\delta \mathbf{A}(\mathbf{r})}.$$

У результаті, у зображенні вторинного квантування за плоскими хвилями для сталого й однорідного магнітного поля отримаємо

$$(6.19) \quad I_x(t) = \frac{e\hbar}{m^2} \sum_{\mathbf{k}} \left[ mk_x a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) - i\mu_B H \frac{\partial a_{\mathbf{k}}^+(t)}{\partial k_y} a_{\mathbf{k}}(t) \right],$$

$$(6.20) \quad I_y(t) = \frac{e\hbar}{m^2} \sum_{\mathbf{k}} \left[ mk_y a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) + i\mu_B H \frac{\partial a_{\mathbf{k}}^+(t)}{\partial k_x} a_{\mathbf{k}}(t) \right],$$

$$(6.21) \quad I_z(t) = \frac{e\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k}} k_z a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t).$$

Можна показати, що спіновий момент електронів провідності не дає внеску в оператор електричного струму. Оператор електричного струму можна знайти і виходячи з виразу для оператора електричного дипольного моменту електронного газу. Нехай

$$(6.22) \quad \mathbf{d}(\mathbf{r}, t) = e \psi^+(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}, t)$$

- оператор густини електричного дипольного моменту електронного газу. Тоді сам оператор дипольного моменту визначатиметься так

$$(6.23) \quad \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \int_V d\mathbf{r} \mathbf{d}(\mathbf{r}, t).$$

У зображенні вторинного квантування за плоскими хвилями матимемо такий вираз

$$(6.24) \quad \mathbf{P}(t) = e \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \langle \mathbf{k} | \mathbf{r} | \mathbf{k}' \rangle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}'}(t),$$

де

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{r} | \mathbf{k}' \rangle = \frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} \exp[i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mathbf{r}] \mathbf{r}$$

- матричний елемент за плоскими хвилями радіус-вектора електрона. Оскільки цей матричний елемент можна подати і так

$$\langle \mathbf{k} | \mathbf{r} | \mathbf{k}' \rangle = i \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \int_V d\mathbf{r} \exp[i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mathbf{r}],$$

а, за означенням символу Кронекера,

$$\Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} \exp[i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mathbf{r}],$$

то

$$(6.25) \quad \langle \mathbf{k} | \mathbf{r} | \mathbf{k}' \rangle = i \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = -i \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}'} \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}').$$

Відповідно

$$(6.26) \quad \mathbf{P}(t) = ie \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}'}(t)$$

або

$$(6.27) \quad \mathbf{P}(t) = -ie \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}'} \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}'}(t).$$

Останнім двом співвідношенням можна надати й іншого вигляду, врахувавши, що похідна від символу Кронекера має властивості, подібні до властивостей похідної від дельта-функції Дірака:

$$(6.28) \quad \mathbf{P}(t) = -ie \sum_{\mathbf{k}} \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) \right] a_{\mathbf{k}}(t),$$

або

$$(6.29) \quad \mathbf{P}(t) = ie \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}(t).$$

За означенням, між операторами електричного дипольного моменту й електричного струму існує зв'язок

$$\mathbf{I}(t) = \frac{d\mathbf{P}(t)}{dt}$$

або

$$\mathbf{I}(t) = \frac{i}{\hbar} [H(t), \mathbf{P}(t)].$$

Обчислення цього комутатора і дає вже наведений вище вираз.

## 6.2. Статична провідність

Оскільки у відсутності зовнішнього електромагнітного поля неупорядкований метал є однорідною та ізотропною системою, тензор електропровідності є діагональним з однаковими діагональними компонентами. Тому у статичному випадку зручно використати такий варіант формули Кубо для коефіцієнта електропровідності

$$\sigma = -\frac{\hbar}{3Vk_B T} \text{Im} \langle \langle \mathbf{I}(t) \mathbf{I}(t') \rangle \rangle_{0+i\delta}.$$

Частотно залежний варіант цієї формули не дуже зручний для знаходження частотної залежності коефіцієнта електропровідності, оскільки ми безпосередньо можемо знайти лише дійсну частину цього коефіцієнта. У статичному випадку коефіцієнт електропровідності є дійсним, і таких незручностей не виникає. Навзамін ми отримуємо можливість працювати з максимально простою функцією Гріна, що визначає коефіцієнт електропровідності. Складемо рівняння для загальної функцій Гріна, побудованої на операторах електричного струму, що визначає електропровідність простого рідкого металу. Для цього використаємо наведений вище гамільтоніан електронної підсистеми. Рівняння руху для зазначеної функції Гріна матиме вигляд

$$(6.30) \quad \frac{\partial}{\partial t} \langle \langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \rangle \rangle = \frac{1}{i\hbar} \delta(t) \langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) \mathbf{I}(0) \rangle + \\ + \frac{1}{i\hbar V} \sum_{\mathbf{q}}' \left\{ w(\mathbf{q}) \langle \langle a_{\mathbf{k}}^+(t) \rho^i(-\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) \mathbf{I}(0) \rangle \rangle - \right. \\ \left. - \langle \langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+(t) \rho^i(-\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \rangle \rangle \right\} \\ + \frac{1}{i\hbar V} \sum_{\mathbf{q}}' \left\{ v(\mathbf{q}) \langle \langle a_{\mathbf{k}}^+(t) \rho^e(-\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) \mathbf{I}(0) \rangle \rangle - \right. \\ \left. - \langle \langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) \rho^e(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \rangle \rangle \right\}.$$

Це рівняння за допомогою інтегрального перетворення Фур'є легко перетворити з інтегродиференціального на інтегральне. Дійсно, нехай

$$\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)a_{\mathbf{k}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle\right\rangle := \left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)a_{\mathbf{k}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle\right\rangle_{\omega},$$

тоді, за відповідною властивістю,

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)a_{\mathbf{k}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle\right\rangle := -i\omega\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)a_{\mathbf{k}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle\right\rangle_{\omega}.$$

Аналогічним чином введемо фур'є-образи й інших функцій Гріна. У результаті рівняння набере вигляду

$$\begin{aligned} \hbar\omega\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)a_{\mathbf{k}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle\right\rangle_{\omega} &= \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0)a_{\mathbf{k}}(0)\mathbf{I}(0)\right\rangle + \\ + V^{-1}\sum_{\mathbf{q}}\left\{w(\mathbf{q})\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)\rho^i(-\mathbf{q},t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle\right\rangle_{\omega} - \right. \\ &\quad \left. - \left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t)\rho^i(\mathbf{q},t)a_{\mathbf{k}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle\right\rangle_{\omega}\right\} + \\ + V^{-1}\sum_{\mathbf{q}}\left\{v(\mathbf{q})\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)\rho^e(-\mathbf{q},t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle\right\rangle_{\omega} - \right. \\ &\quad \left. - \left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t)\rho^e(\mathbf{q},t)a_{\mathbf{k}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle\right\rangle_{\omega}\right\}. \end{aligned}$$

Для функцій Гріна, що входять у праву частину останнього рівняння, у свою чергу, складемо рівняння руху. Таким чином можна отримати нескінченну систему рівнянь руху відносно шуканої функції Гріна і функцій Гріна старших порядків. Ця система рівнянь ніколи не може бути розв'язана точно за наявності у системи будь-якої взаємодії. Відповідно до двох типів взаємодії, що явно враховуються рівнянням, а саме електрон-іонною і електрон-електронною взаємодіями, до цього рівняння входять і дві різні функції Гріна:

$$\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t)\rho^i(\mathbf{q},t)a_{\mathbf{k}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle\right\rangle_{\omega}, \quad \left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t)\rho^e(\mathbf{q},t)a_{\mathbf{k}}(t)\mathbf{I}(0)\right\rangle\right\rangle_{\omega}.$$

Для подальшого розвитку теорії існують дві можливості. Перша - за рахунок певного наближення зменшити кількість нових функцій Гріна до однієї. Друга - на етапі першого рівняння ланцюжка для функцій Гріна не робити жодного наближення.

Наближенню самоузгодженого поля відповідає таке розчеплення функцій Гріна, що описують розсіювання електронів за рахунок електрон-електронної взаємодії

$$\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) \rho^e(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \approx \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) \left\langle \rho^e(\mathbf{q}, t) \right\rangle a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}$$

Усереднення фур'є-образу оператора електронної густини здійснюється лише за електронними степенями свободи. У результаті такого усереднення ми отримаємо середнє значення фур'є-образу електронної густини. Оскільки електронна підсистема у відсутності зовнішнього поля, роль якого відіграє також і іонна підсистема, є однорідною й ізотропною, то зазначена фур'є-компонента

$$\left\langle \rho^e(\mathbf{q}, t) \right\rangle = N_e \Delta(\mathbf{q}) .$$

Просторова неоднорідність електронного газу виникає саме за рахунок наявності іонів. У цьому разі фур'є-образ електронної густини може бути знайденим як відгук електронної густини на поле іонів. Рівняння для функції Гріна, що визначає коефіцієнт електропровідності, тепер матиме вигляд

$$(6.31) \quad \begin{aligned} \hbar \omega \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} &= \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) \mathbf{I}(0) \right\rangle + \\ &+ V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W(-\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\ &\left. - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) W(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} . \end{aligned}$$

Тут

$$(6.32) \quad W(\mathbf{q}, t) = w(\mathbf{q}) \rho^i(\mathbf{q}, t) + v(\mathbf{q}) \left\langle \rho^e(\mathbf{q}, t) \right\rangle$$

- середнє поле, створене іонною підсистемою і збуренням електронної густини, зумовленим іонною підсистемою. При цьому кожний електрон знаходиться у полі, у створенні якого сам же і бере участь. Особливо очевидним таке трактування зробленого розчеплення стає тоді, коли ми помічаємо, що розчеплення еквівалентне заміні у гамільтоніані електронної підсистеми точної електрон-електронної взаємодії на самоузгоджене поле

$$\begin{aligned} (2V)^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} v(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'}(t) a_{\mathbf{k}}(t) &\approx \\ &\approx V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} v(\mathbf{q}) \left\langle \rho^e(\mathbf{q}, t) \right\rangle \rho^e(-\mathbf{q}, t) . \end{aligned}$$

Відповідно сам гамільтоніан буде таким [118]

$$(6.33) \quad H(t) = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) + V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} W(\mathbf{q}, t) \rho^e(-\mathbf{q}, t).$$

Таке наближення щодо електрон-електронної взаємодії можна назвати наближенням самоузгодженого поля, оскільки електронна густина, що входить до гамільтоніану електронної підсистеми, знаходиться за допомогою цього ж таки гамільтоніану.

У наближенні самоузгодженого поля ланцюжок рівнянь для шуканої функції Гріна буде таким

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W(-\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\ & = \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0) W(-\mathbf{q}, 0) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(0) \mathbf{I}(0) \right\rangle + \\ & + V^{-1} \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W(-\mathbf{q}, t) W(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\ & - \left. \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) W(\mathbf{q}, t) W(-\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} + \\ & + i\hbar \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) \frac{\partial W(-\mathbf{q}, t)}{\partial t} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} + \\ & + V^{-1} \sum_{\mathbf{q}'} \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W(-\mathbf{q}, t) W(-\mathbf{q}', t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\ & - \left. \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^+(t) W(\mathbf{q}', t) W(-\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\}. \\ & (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) W(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\ & = \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(0) W(\mathbf{q}, 0) a_{\mathbf{k}}(0) \mathbf{I}(0) \right\rangle + \\ & + V^{-1} \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) W(\mathbf{q}, t) W(-\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\ & - \left. \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W(\mathbf{q}, t) W(-\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} + \\ & + i\hbar \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) \frac{\partial W(\mathbf{q}, t)}{\partial t} a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} + \end{aligned}$$



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

Тут штрихи у знаків сум означають відсутність у них доданків, що містять слабо зв'язані середі. Виділені доданки відповідають розсіюванню електронів провідності на іонах у другому порядку теорії збурень за псевдопотенціалом (борнівське наближення). Суми, що залишилися, описують розсіювання у більш високих порядках теорії збурень. Зауважимо, що самоузгоджений потенціал, який діє на електрони, у свою чергу, може бути поданим рядом теорії збурень за псевдопотенціалом. У цьому параграфі ми обмежимося найнижчим наближенням за псевдопотенціалом при знаходженні шуканої функції Гріна. Це означає, що в останніх двох рівняннях слід опустити у правих частинах вільні члени та доданки, що містять суми, а самоузгоджене поле розраховувати у лінійному за псевдопотенціалом наближенні. Останнє означає, що у наближенні випадкових фаз для електронної підсистеми

$$\langle \rho^e(\mathbf{q}, \omega) \rangle = -v(\mathbf{q}) \pi(\mathbf{q}, \omega) w(\mathbf{q}) \rho^i(\mathbf{q}, \omega),$$

$$W(\mathbf{q}, \omega) = w(\mathbf{q}) \rho^i(\mathbf{q}, \omega) + v(\mathbf{q}) \langle \rho^e(\mathbf{q}, \omega) \rangle = \frac{w(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} \rho^i(\mathbf{q}, \omega).$$

Якщо іонну підсистему, вважати статичною, то

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

і

$$W(\mathbf{q}, \omega) = 2\pi \frac{w(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} \rho^i(\mathbf{q}) \delta(\omega),$$

де  $\varepsilon(\mathbf{q}) = \varepsilon(\mathbf{q}, 0)$ . Крім того, у рівнянні зникають доданки, що містять похідну самоузгодженого поля за часом.

У зазначеному статичному наближенні останні два рівняння матимуть вигляд

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

$$\begin{aligned}
& (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) W(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\
& = V^{-1} \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) W(-\mathbf{q}) W(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\
& \quad \left. - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W(\mathbf{q}) W(-\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\}.
\end{aligned}$$

Таки чином, ланцюжок рівнянь відносно шуканої функції Гріна у найнижчому наближенні теорії збурень складається з трьох рівнянь. Для того, щоб зробити цю систему рівнянь замкненою відносно шуканої функції Гріна, необхідно виконати таке розчеплення

$$\begin{aligned}
& \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W(-\mathbf{q}) W(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \approx \\
& \approx \langle W(-\mathbf{q}) W(\mathbf{q}) \rangle_0 \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}.
\end{aligned}$$

Це розчеплення є абсолютно природнім і подає слабкозв'язане середнє як добуток середніх. Таке розчеплення є добрим лише для високих температур, коли динаміка іонної підсистеми є несуттєвою. Його головним недоліком є симетричність відносно розсіювання електронів на рівні Фермі як у стани, енергія яких вища за енергію Фермі, так і стани, енергія яких менша за енергію Фермі. Насправді останнє розсіювання для нульової температури є абсолютно неможливим, а для скінченої температури його ймовірність є значно меншою, ніж розсіювання у стани з енергіями більшими за енергію Фермі. Для статичної іонної підсистеми у лінійному наближенні для самоузгодженого потенціалу

$$\begin{aligned}
& \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W(-\mathbf{q}, t) W(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \approx \\
& \approx N \frac{w^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}.
\end{aligned}$$

Аналогічно

$$\begin{aligned}
& \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) W(-\mathbf{q}, t) W(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \approx \\
& \approx N \frac{w^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}.
\end{aligned}$$

Тут ми ввели статичний структурний фактор іонної підсистеми (значення хвильового вектора, при яких структурна функція і структурний фактор відрізняються, у рівнянні відсутні)

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

у якому усереднення здійснюється за допомогою матриці густини з гамільтоніаном іонної підсистеми. Тепер система рівнянь є замкненою відносно шуканої функції Гріна й її можна звести до одного рівняння

$$(6.34) \quad \hbar\omega \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = R_0(k) + T \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}.$$

Тут

$$R_0(k) = \langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) \mathbf{I}(0) \rangle$$

- вільний член рівняння,

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

- інтегральний член рівняння.

Отримане кінетичне рівняння є квантовомеханічним аналогом до кінетичного рівняння Больцмана. Перший член у правій частині є аналогом до польового члена рівняння Больцмана, тобто описує розсіювання електронів зовнішнім електричним полем. Другий член у правій частині є аналогом до зіткнутого члена рівняння Больцмана, тобто описує розсіювання електронів провідності полем іонів. У лівій частині міститься швидкість зміни шуканої функції Гріна за часом, яка, очевидно, є результатом одночасної дії обох механізмів.

Отримане інтегральне рівняння відносно фур'є-образу шуканої функції Гріна розв'язується точно лише у статичному випадку. Враховуючи відому операторну тотожність

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + i\delta} = P \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} - i\pi\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}),$$

рівнянню відносно шуканої функції Гріна можна надати вигляду

$$R_0(k) + T \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = 0,$$

де

$$T \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} = -i \frac{2\pi N}{V^2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{w^2(\mathbf{q})}{\varepsilon^2(\mathbf{q})} S(\mathbf{q}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^* \\ * \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_0 - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_0 \right\}$$

або, переходячи від підсумування за хвильовим вектором до інтегрування,

$$T \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} = -i \frac{N}{(2\pi)^2 V} \int d\mathbf{q} \frac{w^2(\mathbf{q})}{\varepsilon^2(\mathbf{q})} S(\mathbf{q}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^* \\ * \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_0 - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_0 \right\}$$

У нульовому наближенні за псевдопотенціалом можна отримати такий вираз для вільного члена рівняння

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

Врахування всіх аспектів електрон-електронної взаємодії у методі рівнянь руху для загаяних функцій Гріна є безнадійно складною задачею. Тут ми обмежимося врахуванням лише тієї частини електрон-електронної взаємодії, що приводить до екранування електрон-іонної взаємодії. Це завдання нами вже виконане при формуванні ядра інтегрального рівняння. В усіх інших випадках електронний газ ми будемо розглядати як невзаємодіючий. Тоді, відповідно до теореми Віка - Блоха - Домінісіса,

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

У свою чергу,

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

І, за означенням,

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

є функцією Фермі - Дірака. Відповідно

$$\left\langle a_{\mathbf{k}}(0) a_{\mathbf{k}}^+(0) \right\rangle = 1 - n(\mathbf{k}) .$$

Оскільки

$$\sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} n(\mathbf{k}) = 0,$$

то остаточний вираз для вільного члена інтегрального рівняння буде таким

$$(6.35) \quad \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) \mathbf{I}(0) \right\rangle = \frac{e\hbar}{m} \mathbf{k} n(\mathbf{k}) [1 - n(\mathbf{k})].$$

Тепер кінетичне рівняння матиме вигляд

$$\frac{e\hbar}{m} \mathbf{k} n(\mathbf{k}) [1 - n(\mathbf{k})] + T \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} = 0.$$

У зіткнутому члені доцільно перейти до нової змінної інтегрування та сферичної системи координат. Тоді

$$\begin{aligned} & T \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} = \\ & = -i \frac{N}{(2\pi)^2 V} \int_0^{\infty} dk_2 k_2^2 \int d\Omega_2 \frac{w^2(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|)}{\varepsilon^2(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|)} S(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}_2})^* \\ & \quad * \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}_1}^+(t) a_{\mathbf{k}_1}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_0 - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}_2}^+(t) a_{\mathbf{k}_2}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_0 \right\}. \end{aligned}$$

Наявність дельта-функції під знаком інтегралу дозволяє легко виконати інтегрування за абсолютною величиною хвильового вектора, враховуючи

$$\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}_2}) = \frac{m}{\hbar^2 k_1} \delta(k_1 - k_2),$$

і у рівнянні залишиться інтегрування лише за тілесним кутом, оскільки хвильові вектори під знаком інтеграла відрізняються лише напрямком. Враховуючи, що ядро цього інтегрального рівняння залежить лише від косинуса кута між двома векторами, його зручно розвинути у ряд Фур'є за поліномами Лежандра

$$\frac{w^2(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|)}{\varepsilon^2(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|)} S(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(k_1, k_2) P_n[\cos(\theta_{12})].$$

При цьому зручно перейти і до знаходження однієї з компонент тензора електропровідності, наприклад  $Z$ -компоненти. Тоді вільний член рівняння і невідома функція залежатимуть від  $Z$ -компоненти вектора, й їх доцільно розкласти у ряд Фур'є за сферичними функціями

$$k_z = k \cos(\theta) = k \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10}(\theta, \varphi),$$

$$\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n f_{nm}(k) Y_{nm}(\theta, \varphi).$$

Коефіцієнти Фур'є цих рядів визначаються так:

$$f_{nm}(k) = \int d\Omega Y_{nm}(\theta, \varphi) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0,$$

$$a_n(k_1, k_2) = \frac{2n+1}{2} * \int_0^{\pi} d\theta_{12} \sin(\theta_{12}) P_n[\cos(\theta_{12})] \frac{w^2(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|)}{\varepsilon^2(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|)} S(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|).$$

Після підстановки розкладень у рівняння воно набере вигляду

$$i \frac{Nmk}{(2\pi)^2 V \hbar^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} a_n(k_1, k_1) f_{n'm'}(k_1) \int d\Omega_{12} P_n[\cos(\theta_{12})] * \{Y_{n'm'}(\theta_1, \varphi_1) - Y_{n'm'}(\theta_2, \varphi_2)\} = \\ = \frac{e\hbar}{m} k_1 \sqrt{\frac{4\pi}{3}} n(k_1) [1 - n(k_1)] Y_{10}(\theta_1, \varphi_1).$$

Для подальшого нам потрібні правило сум та умова ортогональності для сферичних функцій [119], [120]:

$$(6.36) \quad P_n[\cos(k_1 \wedge k_2)] = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m=-n}^n Y_{nm}(\theta_1, \varphi_1) Y_{nm}^*(\theta_2, \varphi_2),$$

$$(6.37) \quad \int d\Omega Y_{nm}(\theta, \varphi) Y_{n'm'}^*(\theta, \varphi) = \delta_{nn'} \delta_{mm'}.$$

Якщо обрати напрямок полярної осі вздовж вектора  $\mathbf{k}$ , то інтеграли за тілесним кутом легко обчислюються

$$(6.38) \quad \int d\Omega_2 P_n[\cos(\theta_{12})] Y_{n'm'}(\theta_1, \varphi_1) = \\ = Y_{n'm'}(\theta_1, \varphi_1) \int d\Omega P_n[\cos(\theta)] = \frac{4\pi}{2n+1} Y_{n'm'}(\theta_1, \varphi_1) \delta_{n0},$$

$$\begin{aligned}
(6.39) \quad & \int d\Omega_2 P_n[\cos(\theta_{12})] Y_{n'm'}(\theta_2, \varphi_2) = \\
& = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m''=-n}^n Y_{nm''}(\theta_1, \varphi_1) \int d\Omega_2 Y_{nm''}^*(\theta_2, \varphi_2) Y_{n'm'}(\theta_2, \varphi_2) = \\
& = \frac{4\pi}{2n+1} Y_{n'm'}(\theta_1, \varphi_1) \delta_{nn'}
\end{aligned}$$

і кінетичне рівняння матиме вигляд

$$\begin{aligned}
& i \frac{Nm k_1}{\pi V \hbar^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} \frac{1}{2n+1} a_n(k_1, k_1) f_{n'm'}(k_1)^* \\
& \quad * Y_{n'm'}(\theta_1, \varphi_1) (\delta_{n0} - \delta_{nn'}) = \\
& = \frac{e\hbar}{m} k_1 \sqrt{\frac{4\pi}{3}} n(k_1) [1 - n(k_1)] Y_{10}(\theta_1, \varphi_1)
\end{aligned}$$

Якщо в обох частинах рівняння прирівняти коефіцієнти при однакових сферичних функціях та врахувати наявність під знаками сум символів Кронекера, то єдиний відмінний від нуля коефіцієнт Фур'є матиме вигляд

$$\begin{aligned}
& i \frac{Nm}{\pi V \hbar^2} k f_{10}(k) \left[ a_0(k, k) - \frac{1}{3} a_1(k, k) \right] = \\
& = \frac{e\hbar}{m} k \sqrt{\frac{4\pi}{3}} n(k) [1 - n(k)].
\end{aligned}$$

Використавши вирази для коефіцієнтів Фур'є ядра інтегрального рівняння, останнє рівняння можна записати і в іншому вигляді

$$\begin{aligned}
& i \frac{Nm}{2\pi V \hbar^2} f_{10}(k_1)^* \\
& * \int_0^{\pi} d\theta_{12} \sin(\theta_{12}) [1 - \cos(\theta_{12})] \frac{w^2(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|)}{\varepsilon^2(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|)} S(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|) = \\
& = \frac{e\hbar}{m} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} n(k_1) [1 - n(k_1)].
\end{aligned}$$

Якщо ввести функцію, яка, як буде видно з подальшого викладу, має сенс оберненого часу релаксації для електропровідності

$$\tau^{-1}(k_1) = \frac{m}{2\pi v \hbar^3} k_1 \int_0^\pi d\theta_{12} \sin(\theta_{12}) [1 - \cos(\theta_{12})] \frac{w^2(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|)}{\varepsilon^2(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|)} S(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|),$$

де  $v = V/N$ , то вираз для коефіцієнта Фур'є шуканої функції Гріна матиме вигляд

$$f_{10}(k) = -i \frac{e}{m} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} n(k) [1 - n(k)] \tau(k).$$

Ввівши у виразі для оберненого часу релаксації нову змінну інтегрування

$$|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|^2 = k_1^2 + k_2^2 - 2k_1 k_2 \cos(\theta_{12}) = x^2$$

і врахувавши, що  $k_1 = k_2$ , отримаємо більш простий вираз. Дійсно,

$$|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|^2 = 2k_1^2 [1 - \cos(\mathbf{k}_1 \wedge \mathbf{k}_2)] = x^2,$$

$$k_1^2 d \cos(\mathbf{k}_1 \wedge \mathbf{k}_2) = x dx$$

і

$$(6.40) \quad \tau^{-1}(k) = \frac{m}{4\pi v \hbar^3 k^3} \int_0^{2k} dx x^3 \frac{w^2(x)}{\varepsilon^2(x)} S(x).$$

Шукана функція Гріна тепер визначатиметься так

$$\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 = -i \frac{e}{m} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} k n(k) [1 - n(k)] \tau(k) Y_{10}(\theta, \varphi).$$

А функція Гріна, що безпосередньо пов'язана з коефіцієнтом електропровідності, буде такою

$$\begin{aligned} & \left\langle \left\langle I_z(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{0-i\delta} = \\ & = -i \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \frac{e^2 \hbar}{m^2 V} \sum_{\mathbf{k}} k^2 n(k) [1 - n(k)] \tau(k) \cos(\theta) Y_{10}(\theta, \varphi). \end{aligned}$$

Оскільки

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta),$$

то

$$\left\langle \left\langle I_z(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{0+i\delta} = -i \frac{e^2 \hbar}{m^2} \sum_{\mathbf{k}} k^2 n(k) [1 - n(k)] \tau(k) \cos^2(\theta).$$



Перейдемо тепер від підсумування за хвильовим вектором до інтегрування за ним. Врахуємо також, що

$$\int d\Omega \cos^2(\theta) = \frac{4\pi}{3}.$$

Тоді

$$\left\langle \left\langle I_z(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 = -i \frac{e^2}{m^2} k_B T \frac{V}{3\pi^2} \int_0^\infty dk k^4 \frac{n(k)[1-n(k)]}{k_B T} \tau(k).$$

Останній інтеграл також легко обчислюється за умови, що температура електронного газу значно менша за його енергію Фермі. Ця умова добре виконується навіть при температурі плавлення металу. Тоді має місце співвідношення

$$\frac{n(k)[1-n(k)]}{k_B T} \approx \delta(\varepsilon_k - \mu),$$

де  $\mu$  - хімічний потенціал електронного газу. Для низьких температур хімічний потенціал електронного газу збігається з його енергією Фермі  $\mu = \varepsilon_F$ . Інтегрування дельта-функції дає такий результат

$$(6.41) \quad \left\langle \left\langle I_z(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{0+i\delta} = -i \frac{e^2 n V}{m \hbar} k_B T \tau(k_F),$$

або

$$(6.42) \quad \left\langle \left\langle \mathbf{I}(t) \mathbf{I}(0) \right\rangle \right\rangle_{0+i\delta} = -3i \frac{e^2 n V}{m \hbar} k_B T \tau(k_F),$$

де

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

- числова густина електронного газу. Сам коефіцієнт електропровідності тепер визначиться так

$$(6.43) \quad \boxed{\sigma = \frac{e^2 n}{m} \tau},$$

де  $\tau = \tau(k_F)$  - час релаксації для електропровідності.

Таким чином, ми отримали точний розв'язок кінетичного рівняння для електронів провідності у простому неупорядкованому металі. Наведений нами результат для часу релаксації вперше був отриманий 1961 року

Займаном [121], [122] і називається формулою Займана. Фактично він добре описує електропровідність як рідких, так і аморфних простих металів та їхніх сплавів. Хоча в останньому разі, особливо при температурах, близьких до абсолютного нуля, досить суттєвою є динаміка іонної підсистеми, яка адекватно не враховується формулою Займана. Кількісно ця обставина не є такою вже важливою, оскільки внесок від електрон-фононої взаємодії в електроопір становить всього декілька відсотків. Основний внесок в електроопір зумовлений розсіюванням електронів провідності на структурному безладі металу. Про це свідчить і те, що закон Відемана - Франца як для рідких, так і для аморфних металів виконується з надзвичайно високою точністю. Проте розрахунок поправки, зумовленої електрон-фононою взаємодією для рідких металів, викликав помітний інтерес теоретиків і цій проблемі був присвячений цілий ряд публікацій [123] - [125].

Зробимо ще одне, важливе з практичної точки зору, зауваження. Для розв'язання кінетичного рівняння ми використали розкладення шуканих функцій Гріна у ряд за сферичними функціями. При цьому з'ясувалось, що у відсутності магнітного поля й у другому порядку за псевдопотенціалом відмінним від нуля є лише коефіцієнт розкладу при сферичній функції  $Y_{10}(\theta, \varphi)$ . Отриманий результат стисло можна подати так

$$\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 = k_z f(k).$$

Якщо виходити з цього результату, то інтегральний член кінетичного рівняння запишеться так

$$\begin{aligned} & \frac{2N}{V^2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{w^2(\mathbf{q})}{\varepsilon^2(\mathbf{q})} S(\mathbf{q}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^* \\ & * \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 \right\} = \\ & = \frac{2N}{V^2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{w^2(\mathbf{q})}{\varepsilon^2(\mathbf{q})} S(\mathbf{q}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^* \\ & * \{1 - \cos[\mathbf{k} \wedge (\mathbf{k} + \mathbf{q})]\} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0. \end{aligned}$$

Надалі такий спрощений підхід ми використовуватимемо, наприклад, при розгляді двозонної моделі рідкого металу, вважаючи його обґрунтуванням математичні викладки даного параграфа.

### 6.3. Динамічна провідність

Для не дуже великих частот  $\hbar\omega/k_B T \ll 1$  вираз для частотно залежного коефіцієнта електропровідності був би таким [112]

$$\operatorname{Re}\sigma(\omega) = \frac{e^2 n}{m} \operatorname{Re} \frac{1}{\tau - i\omega}.$$

Простота виразу для дійсної частини коефіцієнта електропровідності дозволяє за допомогою дисперсійного співвідношення для коефіцієнта електропровідності

$$(6.44) \quad \operatorname{Re}\sigma(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \frac{\operatorname{Im}\sigma(\Omega)}{\Omega - \omega}$$

легко відновити і його уявну частину. При цьому доцільно враховувати, що вираз під знаком інтеграла є наближеним, і це наближення добре працює лише для не дуже високих частот. З формальної точки зору, з цього спектрального співвідношення видно, що воно задовольняється, якщо

$$(6.45) \quad \sigma(\omega) = \frac{e^2 n}{m} \frac{1}{\tau - i\omega}.$$

При цьому

$$(6.46) \quad \operatorname{Re}\sigma(\omega) = \sigma \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$

$$(6.47) \quad \operatorname{Im}\sigma(\omega) = \sigma \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$

Саме такий вираз без додаткового використання дисперсійного співвідношення може бути отриманий при використанні для знаходження коефіцієнта електропровідності іншого варіанта формули Кубо, а саме

$$\sigma(\omega) = -\frac{1}{3V} \left\langle \left\langle \mathbf{I}(t), \mathbf{P}(t') \right\rangle \right\rangle_{\omega}.$$

Нижче ми це покажемо. Цей варіант формули Кубо більш зручний для знаходження коефіцієнта електропровідності в області високих частот, але і він має чітке обмеження за частотою. Проте ситуація не така вже і драматична, оскільки для дійсно високих частот коефіцієнт електропровідності може бути знайдений безпосередньо, поза етапом складання і розв'язання кінетичного рівняння, без використання пов'язаних

з цим додаткових наближень і у довільному порядку за псевдопотенціалом. Найбільшою теоретичною проблемою є область проміжних частот.

Насправді отриманий нами вираз для деяких рідких металів вірний лише у випадку  $\omega\tau \ll 1$ . Для металів це й є критерій малості частоти електричного поля. Для кристалічних металів при низьких температурах умова  $\omega\tau \gg 1$  виконується і тоді, коли  $\hbar\omega/\varepsilon_F \ll 1$ . Для рідких металів обидва безрозмірні параметри можуть бути одного порядку величини, так що виконання умови  $\hbar\omega/\varepsilon_F \ll 1$  автоматично викликає виконання умови  $\omega\tau \ll 1$ .

Складемо рівняння для загальної функції Гріна, побудованої на операторах електричного струму та дипольного моменту. Абсолютно аналогічно до попереднього, воно матиме вигляд

$$i \frac{N}{(2\pi)^2 V} \int d\mathbf{q} \frac{w^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^* \\ * \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t), \mathbf{P}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t), \mathbf{P}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} = \\ = \left\langle \left[ a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0), \mathbf{P}(0) \right] \right\rangle - \hbar\omega \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t), \mathbf{P}(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}.$$

У нульовому наближенні за псевдопотенціалом можна отримати вираз для вільного члена рівняння

$$\left\langle \left[ a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0), \mathbf{P}(0) \right] \right\rangle = \\ = ie \sum_{\mathbf{k}'} \left\langle \left[ a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0), a_{\mathbf{k}'}^+(0) \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'}(0) \right] \right\rangle.$$

Оскільки

$$\left\langle \left[ a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0), a_{\mathbf{k}'}^+(0) \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'}(0) \right] \right\rangle = \\ = \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0) \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'}(0) \right\rangle \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') - \left\langle a_{\mathbf{k}'}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) \right\rangle \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}'} \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$$

і

$$\left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0) \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}(0) \right\rangle - \left\langle \left[ \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(0) \right] a_{\mathbf{k}}(0) \right\rangle = \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) \right\rangle,$$

то

$$\left\langle [a_{\mathbf{k}}^+(0)a_{\mathbf{k}}(0), \mathbf{P}(0)] \right\rangle = ie \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} n(k).$$

Тут, за означенням,

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

є функцією Фермі - Дірака. Відповідно кінетичне рівняння тепер матиме вигляд

$$\begin{aligned} & i \frac{N}{(2\pi)^2 V} \int d\mathbf{q} \frac{w^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^* \\ & * \left\{ \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)a_{\mathbf{k}}(t), \mathbf{P}(0) \right\rangle_{\omega} - \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t), \mathbf{P}(0) \right\rangle_{\omega} \right\} = \\ & = ie \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} n(k) - \hbar \omega \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)a_{\mathbf{k}}(t), \mathbf{P}(0) \right\rangle_{\omega}. \end{aligned}$$

Як було показано у попередньому параграфі, у другому порядку теорії збурень

$$\left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)a_{\mathbf{k}}(t), \mathbf{P}(0) \right\rangle_{\omega} = \mathbf{k} f(k, \omega),$$

й інтегральне кінетичне рівняння легко перетворюється на алгебраїчне

$$\frac{e}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} n(k) = [\tau^{-1}(k) - i\omega] \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)a_{\mathbf{k}}(t), \mathbf{P}(0) \right\rangle_{\omega},$$

де обернений час релаксації визначається аналогічно до попереднього

$$(6.48) \quad \tau^{-1}(k) = \frac{m}{4\pi v \hbar^3 k^3} \int_0^{2k} dx x^3 \frac{w^2(x)}{\varepsilon^2(x)} S(x).$$

Шукана функція Гріна тепер визначатиметься так

$$\left\langle \mathbf{I}(t), \mathbf{P}(0) \right\rangle_{\omega} = \frac{e^2}{m} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} n(k) \frac{1}{\tau^{-1}(k) - i\omega},$$

Враховуючи, що для сильно виродженого електронного газу

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} n(k) \approx -\frac{\mathbf{k}}{k} \delta(\varepsilon_k - \mu),$$

для функції Гріна отримаємо остаточний вираз

$$\left\langle \mathbf{I}(t), \mathbf{P}(0) \right\rangle_{\omega} = -3 \frac{e^2 n}{m} \frac{1}{\tau^{-1} - i\omega}.$$

У свою чергу, коефіцієнт електропровідності буде таким

$$(6.49) \quad \sigma(\omega) = \frac{e^2 n}{m} \frac{1}{\tau - i\omega}.$$

Ця формула називається формулою Друде - Лоренцо і на диво добре при мінімальній підгонці описує частотну залежність коефіцієнту електропровідності в діапазоні від нульової частоти до частот порядку 1 еВ. [9], [126] - [128]. Ця мінімальна підгонка полягає звичайно у підгонці густини електронів провідності таким чином, щоб експериментальна і теоретична криві найкраще узгоджувались.

#### 6.4. Теплопровідність та термо-е.р.с.

Як було показано вище, електронні внески у коефіцієнти теплопровідності та термо-е.р.с. визначаються так:

$$(6.50) \quad \kappa = L_T / T,$$

$$(6.51) \quad Q = \frac{L_{QT}}{L_Q T}.$$

Тут кінетичні коефіцієнти:

$$L_T = \frac{\hbar}{3Vk_B T} \text{Im} \left\langle \left\langle \mathbf{I}_T(t) \mathbf{I}_T(t') \right\rangle \right\rangle_{0-i\delta},$$

$$L_{QT} = \frac{\hbar}{3Vk_B T} \text{Im} \left\langle \left\langle \mathbf{I}_Q(t) \mathbf{I}_T(t') \right\rangle \right\rangle_{0-i\delta},$$

$$L_Q = \frac{\hbar}{3Vk_B T} \text{Im} \left\langle \left\langle \mathbf{I}_Q(t) \mathbf{I}_Q(t') \right\rangle \right\rangle_{0-i\delta}.$$

Останній з наведених кінетичних коефіцієнтів ми вже знайшли у другому порядку теорії збурень за псевдопотенціалом

$$(6.52) \quad L_Q = \sigma.$$

Рівняння руху для функцій Гріна, що визначають решту кінетичних коефіцієнтів при високих температурах, абсолютно аналогічні рівнянню руху для функції Гріна, що визначає коефіцієнт електропровідності. Відповідні функції Гріна мають вигляд:

$$\langle\langle \mathbf{I}_T(t), \mathbf{I}_T(0) \rangle\rangle_0 = \frac{k_B T \hbar}{m^2} \sum_{\mathbf{k}} k^2 [\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu]^2 \frac{n(\mathbf{k})[1-n(\mathbf{k})]}{k_B T} \tau(\mathbf{k}),$$

$$\langle\langle \mathbf{I}_Q(t), \mathbf{I}_T(0) \rangle\rangle_0 = \frac{k_B T e \hbar}{m^2} \sum_{\mathbf{k}} k^2 [\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu] \frac{n(\mathbf{k})[1-n(\mathbf{k})]}{k_B T} \tau(\mathbf{k}),$$

де обернений час релаксації визначається аналогічно як і для процесу електропровідності

$$\tau^{-1}(\mathbf{k}) = \frac{m}{4\pi v \hbar^3 k^3} \int_0^{2k} dx x^3 \frac{w^2(x)}{\varepsilon^2(x)} S(x).$$

У сферичній системі координат

$$\langle\langle \mathbf{I}_T(t), \mathbf{I}_T(0) \rangle\rangle_0 = \frac{k_B T \hbar}{\pi^2 m^2} \int_0^{\infty} dk k^4 [\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu]^2 \frac{n(\mathbf{k})[1-n(\mathbf{k})]}{k_B T} \tau(\mathbf{k}),$$

$$\langle\langle \mathbf{I}_Q(t), \mathbf{I}_T(0) \rangle\rangle_0 = \frac{k_B T e \hbar}{\pi^2 m^2} \int_0^{\infty} dk k^4 [\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu] \frac{n(\mathbf{k})[1-n(\mathbf{k})]}{k_B T} \tau(\mathbf{k}).$$

Оскільки значення цих інтегралів в основному формуються на рівні Фермі, то функції, що мало змінюються в околі поверхні Фермі, можна винести за знак інтеграла. Отже,

$$\begin{aligned} \langle\langle \mathbf{I}_T(t), \mathbf{I}_T(0) \rangle\rangle_0 &= \frac{V k_B T}{\pi^2 \hbar m} k_F^3 \tau(k_F) * \\ &* \int_0^{\infty} d\varepsilon [\varepsilon - \mu]^2 \frac{n(\varepsilon)[1-n(\varepsilon)]}{k_B T}, \\ \langle\langle \mathbf{I}_Q(t), \mathbf{I}_T(0) \rangle\rangle_0 &= \frac{V k_B T e}{\pi^2 \hbar m} \left[ \frac{d}{d\varepsilon_k} k^3 \tau(k) \right]_{k=k_F} * \\ &* \int_0^{\infty} d\varepsilon [\varepsilon - \mu]^2 \frac{n(\varepsilon)[1-n(\varepsilon)]}{k_B T}. \end{aligned}$$

Для інтегралів, що залишились, ми отримали такий результат

$$* \int_0^{\infty} d\varepsilon [\varepsilon - \mu]^2 \frac{n(\varepsilon)[1-n(\varepsilon)]}{k_B T} = \frac{\pi^2}{3} k_B T.$$

Таким чином,

$$(6.53) \quad \langle\langle \mathbf{I}_T(t), \mathbf{I}_T(0) \rangle\rangle_0 = \frac{V(k_B T)^3}{3\hbar m} k_F^3 \tau(k_F),$$

$$\langle\langle \mathbf{I}_Q(t), \mathbf{I}_T(0) \rangle\rangle_0 = \frac{V(k_B T)^3}{3\hbar m} e \left[ \frac{d}{d\varepsilon_k} k^3 \tau(k) \right]_{k=k_F}$$

або

$$(6.54) \quad \langle\langle \mathbf{I}_Q(t), \mathbf{I}_T(0) \rangle\rangle_0 = \frac{\pi^2 V(k_B T)^3}{e\hbar} \left[ \frac{d}{d\varepsilon_k} \sigma(k) \right]_{k=k_F},$$

де

$$\sigma(k) = \frac{e^2 n(k)}{m} \tau(k),$$

$$n(k) = \frac{k^3}{3\pi^2}.$$

Електронні внески у коефіцієнти теплопровідності й термо-е.р.с тепер матимуть вигляд:

$$(6.55) \quad \kappa = \frac{\pi^2 k_B^2 T n}{3m} \tau,$$

$$(6.56) \quad Q = \frac{\pi^2 m k_F^2 T}{3e\hbar^2 \sigma} \left[ \frac{d}{dk} \sigma(k) \right]_{k=k_F}.$$

Відповідно між коефіцієнтами електропровідності й електронного внеску в теплопровідність існує універсальне співвідношення

$$(6.57) \quad \kappa = L T \sigma,$$

де

$$(6.58) \quad L = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2}$$

- число Лоренца. Як випливає з отриманих результатів, для рідких металів, тобто для температур, що набагато перевищують температуру Дебая, єдиним незалежним кінетичним коефіцієнтом є коефіцієнт електропровідності. Зауважимо, що формула Займана для електропровідності та електронного внеску в теплопровідність досить добре описує експериментальні данні, на відміну від електронного внеску в термо-е.р.с. [9], [130] - [140]. Для останньої типовою є відмінність навіть у знаку.



## 6.5. Електропровідність у магнітному полі

Ще одним випадком, коли кінетично рівняння для електронів провідності у простому неупорядкованому металі розв'язується точно, є випадок сталого у просторі й часі слабкого магнітного поля. Фактично будь-яке, реально досяжне магнітне поле для неупорядкованого металу є слабким, тому останнє обмеження не є суттєвим. Дійсно, за наявності магнітного поля метал характеризується такими безрозмірними параметрами:  $\Omega\tau$  ( $\Omega$  - циклотронна частота,  $\tau$  - час релаксації для електропровідності),  $\mu_B H / \varepsilon_F$  ( $\mu_B$  - магнетон Бора,  $H$  - напруженість магнітного поля,  $\varepsilon_F$  - енергія Фермі). Ці безрозмірні параметри для неупорядкованих металів є надзвичайно малі

$$\Omega\tau \ll 1, \\ \mu_B H / \varepsilon_F \ll 1.$$

Якщо взяти відношення цих двох параметрів, то і воно буде малим

$$\frac{\mu_B H / \varepsilon_F}{\Omega\tau} = \frac{\hbar}{2\varepsilon_F\tau} \ll 1.$$

Останнє означає, що для неупорядкованих металів достатньо враховувати лише один із зазначених малих параметрів, а саме  $\Omega\tau$ . Членами кінетичного рівняння, що містять як множник інший параметр, можна знехтувати.

Оскільки за відсутності магнітного поля неупорядкований метал є однорідною та ізотропною системою, серед компонент тензора електропровідності відмінними від нуля будуть лише такі:

$$\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{xy} \text{ і } \sigma_{yx}. \text{ Причому } \sigma_{xx} = \sigma_{yy}, \sigma_{xy} = -\sigma_{yx}.$$

За тим самим алгоритмом, що і для електропровідності у відсутності магнітного поля, складемо рівняння руху для функцій Гріна, що визначають компоненти тензора електропровідності. Почнемо розгляд із знаходження компоненти тензора електропровідності  $\sigma_{xx}$ . Перше з цих рівнянь таке

$$\left( \hbar\omega + i\hbar\Omega \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \left\langle \left\langle \left[ mk_x a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) - i\mu_B H \frac{\partial a_{\mathbf{k}}^+(t)}{k_y} a_{\mathbf{k}}(t) \right] I_x(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\ = \left\langle \left[ mk_x a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) - i\mu_B H \frac{\partial a_{\mathbf{k}}^+(0)}{k_y} a_{\mathbf{k}}(0) \right] I_x(0) \right\rangle +$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\mathbf{q}}' \left\{ \left\langle \left\langle W(-\mathbf{q}) \left[ mk_x a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) - i\mu_B H \frac{\partial a_{\mathbf{k}}^+(t)}{k_y} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) \right] I_x(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\
& \left. - \left\langle \left\langle W(\mathbf{q}) \left[ mk_x a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) - i\mu_B H \frac{\partial a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t)}{(\mathbf{k}+\mathbf{q})_y} a_{\mathbf{k}}(t) \right] I_x(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} + \\
& + i\mu_B H \left\langle \left\langle \frac{\partial W(\mathbf{q})}{\partial q_y} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_x(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}.
\end{aligned}$$

Тут  $\varphi$  - азимутальний кут для вектора  $\mathbf{k}$ , перший член у правій частині описує розсіювання електронів зовнішнім електричним полем, другий - полем іонів і перехресні ефекти розсіювання, третій - перехресні ефекти розсіювання полем іонів і зовнішнім магнітним полем. Оскільки останній член фактично формує вільний член кінетичного рівняння, то його потрібно порівнювати з першим членом у правій частині, розклад якого починається з членів нульового порядку за псевдопотенціалом. Щодо цього члена останній член має порядок величини  $\mu_B H / \varepsilon_F \ll 1$  і його можна відкинути. Зіткнений член у правій частині, що містить шукану функцію Гріна, має порядок величини  $\hbar / \tau$ , тому у лівій частині член, пропорційний  $\hbar \Omega$ , потрібно залишити, оскільки він має щодо зіткнутого члена порядок величини  $\Omega \tau$ . Далі потрібно скласти рівняння руху для функцій Гріна у правій частині останнього рівняння. Будемо вважати іонну підсистему статичною і обмежимося тільки двома рівняннями ланцюжка. Це відповідатиме квадратичному наближенню при розгляді зіткнутого члена. Магнітне поле у кожному з цих рівнянь входить лише через безрозмірний параметр  $\mu_B H / \varepsilon_F \ll 1$ , і ми його скрізь будемо опускати. Завдяки цій обставині наступні рівняння ланцюжка матимуть вигляд, подібний до випадку за відсутності магнітного поля

$$(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle \left[ \begin{array}{l} mk_x a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) - \\ - i\mu_B H \frac{\partial a_{\mathbf{k}}^+(t)}{k_y} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) \end{array} \right] I_x(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} =$$

$$\begin{aligned}
&= \left\langle \left\langle W(\mathbf{q})W(-\mathbf{q}) \left[ \begin{array}{l} mk_x a_{\mathbf{k}}^+(t)a_{\mathbf{k}}(t) - \\ -i\mu_B H \frac{\partial a_{\mathbf{k}}^+(t)}{k_y} a_{\mathbf{k}}(t) \end{array} \right] I_x(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \\
&- \left\langle \left\langle W(\mathbf{q})W(-\mathbf{q}) \left[ \begin{array}{l} mk_x a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) - \\ -i\mu_B H \frac{\partial a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t)}{(\mathbf{k}+\mathbf{q})_y} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) \end{array} \right] I_x(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}.
\end{aligned}$$

Тут ми знехтували як членами вищого порядку за псевдопотенціалом, так і перехресними членами. Наступні рівняння ланцюжка також матимуть вигляд, подібний до випадку відсутності магнітного поля, тому ми відразу запишемо кінетичне рівняння

$$\begin{aligned}
(6.59) \quad &\left( \hbar\omega + i\hbar\Omega \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) k_x \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)a_{\mathbf{k}}(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\
&= k_x \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0)a_{\mathbf{k}}(0)I_z(0) \right\rangle + \frac{2N}{V^2} k_x \sum_{\mathbf{q}} \frac{w^2(\mathbf{q})}{\varepsilon^2(\mathbf{q})} S(\mathbf{q})^* \\
&* \left\{ \frac{\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)a_{\mathbf{k}}(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega} - \frac{\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega} \right\}.
\end{aligned}$$

Тут, для простоти, ми спростили структуру шуканої функції Гріна за рахунок членів порядку  $\mu_B H / \varepsilon_F \ll 1$ . Аналогічним чином складаються рівняння і для інших функцій Гріна, що визначають усі ненульові компоненти тензора електропровідності. При запису цієї системи використаємо такі позначення ( $\alpha := x, y, z$ ):

$$(6.60) \quad f_{\alpha}(\mathbf{k}, t) = \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}\sigma}^+(t)a_{\mathbf{k}\sigma}(t)I_{\alpha}(0) \right\rangle \right\rangle_0,$$

$$(6.61) \quad \rho(k) = \frac{1}{i\hbar k_{\alpha}} \left\langle a_{\mathbf{k}\sigma}^+(0)a_{\mathbf{k}\sigma}(0)I_{\alpha}(0) \right\rangle,$$

$$(6.62) \quad \Phi(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|) = \frac{Nm}{(2\pi)^2 \hbar^3 V k} \frac{w^2(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)}{\varepsilon^2(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)} S(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|).$$

Отже

$$(6.63) \quad \left[ ik_x \omega - \frac{\Omega}{2} \left( k_y + k_x \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] f_x(\mathbf{k}, \omega) = -k_x^2 \rho(k) + \\ + k_x \int d\mathbf{k}' \Phi(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) \delta(k - k') [f_x(\mathbf{k}, \omega) - f_x(\mathbf{k}', \omega)],$$

$$(6.64) \quad \left[ ik_y \omega - \frac{\Omega}{2} \left( -k_x + k_y \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] f_y(\mathbf{k}, \omega) = -k_y^2 \rho(k) + \\ + k_y \int d\mathbf{k}' \Phi(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) \delta(k - k') [f_y(\mathbf{k}, \omega) - f_y(\mathbf{k}', \omega)],$$

$$(6.65) \quad i\omega k_z f_z(\mathbf{k}, \omega) = -k_z^2 \rho(k) + \\ + k_z \int d\mathbf{k}' \Phi(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) \delta(k - k') [f_z(\mathbf{k}, \omega) - f_z(\mathbf{k}', \omega)].$$

Фактично рівняння системи є подібними і достатньо розв'язати лише перше з них. Розв'язок системи шукатимемо, розкладаючи невідомі функції в ряди за сферичними функціями, а ядро інтегральних рівнянь - за поліномами Лежандра, подібно до того, як це робилось за відсутності магнітного поля:

$$(6.66) \quad f_\alpha(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n F_{\alpha nm}(k, \omega) Y_{nm}(\theta, \varphi),$$

$$(6.67) \quad \Phi(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|) = \sum_{n=0}^{\infty} \Psi_n(k_1, k_2) P_n[\cos(\theta_{12})].$$

Коефіцієнти Фур'є цих рядів визначаються так:

$$(6.68) \quad F_{\alpha lm}(k, \omega) = \int d\Omega Y_{lm}(\theta, \varphi) f_\alpha(\mathbf{k}, \omega),$$

$$(6.69) \quad \Psi_n(k, k') = \frac{2n+1}{2} \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) P_n[\cos(\theta)] \Phi(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|).$$

Розглянемо спочатку інтегральні члени. Після підстановки виписаних розкладень під знак інтеграла першого рівняння отримаємо

$$\begin{aligned} I &= \int d\mathbf{k}_2 \Phi(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|) \delta(k_1 - k_2) [f_x(\mathbf{k}_1, \omega) - f_x(\mathbf{k}_2, \omega)] = \\ &= \sum_{n,l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \int_0^{\infty} dk_2 k_2^2 \Psi_n(k_1, k_2) F_{xlm}(k_2, \omega) \delta(k_1 - k_2) * \\ & \quad * \int d\Omega_2 P_n[\cos(\theta_{12})] [Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1) - Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2)]. \end{aligned}$$

Наявність дельта-функції під знаком інтеграла за модулем хвильового вектора дозволяє цей інтеграл обчислити. У результаті

$$\begin{aligned} I &= \sum_{n,l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l k_1^2 \Psi_n(k_1, k_1) F_{xlm}(k_1, \omega) * \\ & \quad * \left\{ \int d\Omega_2 P_n[\cos(\theta_{12})] Y_{lm}(\theta_1, \varphi_1) - \right. \\ & \quad \left. - \int d\Omega_2 P_n[\cos(\theta_{12})] Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2) \right\}. \end{aligned}$$

Оскільки  $1 = P_0(x)$ , то перший інтеграл за тілесним кутом можна обчислити, використавши умову ортогональності поліномів Лежандра

$$(6.70) \quad \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) P_n[\cos(\theta)] P_l[\cos(\theta)] = \frac{2}{2n+1} \delta_{nl}.$$

Якщо як полярну вісь обрати вектор  $\mathbf{k}$ , то

$$(6.71) \quad \int d\Omega P_n[\cos(\theta)] = 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) P_n[\cos(\theta)] = \frac{4\pi}{2n+1} \delta_{n0} .$$

Другий інтеграл за тілесним кутом можна обчислити, використавши правило сум для сферичних функцій та умову ортогональності:

$$(6.72) \quad P_n[\cos(\theta_{12})] = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m=-n}^n Y_{nm}(\theta_1, \varphi_1) Y_{nm}^*(\theta_2, \varphi_2) ,$$

$$(6.73) \quad \int d\Omega Y_{nm}(\theta, \varphi) Y_{n'm'}^*(\theta, \varphi) = \delta_{nn'} \delta_{mm'} .$$

У результаті

$$(6.74) \quad \int d\Omega_2 P_n[\cos(\theta_{12})] Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2) = \\ = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{i=-n}^n Y_{ni}(\theta_1, \varphi_1) \int d\Omega_2 Y_{ni}^*(\theta_2, \varphi_2) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2) = \\ = \frac{4\pi}{2n+1} Y_{nm}(\theta_1, \varphi_1) \delta_{ln} .$$

Отже, остаточною результатом для інтегрального члена рівняння є

$$I = \sum_{n,m} k_1^2 \Psi_n(k_1, k_1) \frac{4\pi}{2n+1} [\delta_{n0} - 1] F_{xnm}(k_1, \omega) Y_{nm}(\theta_1, \varphi_1) .$$

Останньому інтегралу можна надати і більш традиційний вигляд

$$(6.75) \quad I = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \tau_n^{-1}(k) F_{xnm}(k, \omega) Y_{nm}(\theta, \varphi) ,$$

де ми ввели функцію, що має сенс, як це з'ясується надалі, часу релаксації

$$(6.76) \quad \tau_n^{-1}(k) = 2\pi k^2 \Psi_n(k, k) \frac{2}{2n+1} [\delta_{n0} - 1] .$$

Якщо використати відповідний вираз для коефіцієнтів ряду Лежандра, то

$$(6.77) \quad \tau_n^{-1}(k_1) = 2\pi k_1^2 \int_0^\pi d\theta_2 \sin(\theta_2) \Phi(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|) \{1 - P_n[\cos(\theta_2)]\} .$$

Для  $n = 1$  останній вираз збігається із займанівським часом релаксації. Для довільного  $n$

$$\tau_n^{-1}(k_1) = \frac{mk_1}{2\pi v \hbar^3} \int_{-1}^1 d \cos(\theta_{12}) \{1 - P_n[\cos(\theta_{12})]\} \frac{w^2(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|)}{\varepsilon^2(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|)} S(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|).$$

У результаті здійснених перетворень інтегродиференціальне рівняння перетворилось на диференціальне. Для розв'язання останнього використаємо сферичну систему координат:

$$k_x = k \sin(\theta) \cos(\varphi), \quad k_y = k \sin(\theta) \sin(\varphi), \quad k_z = k \cos(\theta).$$

Тоді:

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} k_x = -k_y, \quad \frac{\partial}{\partial \varphi} k_y = k_x.$$

Крім того, сферичні функції мають очевидну властивість

$$(6.78) \quad \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{nm}(\theta, \varphi) = im Y_{nm}(\theta, \varphi).$$

Отже, перше рівняння системи матиме вигляд

$$(6.79) \quad I = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left\{ k_x [\tau_n^{-1}(k) - i\omega] + i \frac{\Omega}{2} (mk_x - ik_y) \right\}^* \\ * F_{xnm}(k, \omega) Y_{nm}(\theta, \varphi) = k_x^2 \rho(k).$$

Це рівняння можна дещо спростити, поділивши обидві його частини на  $k \sin(\theta)$  і використавши формулу Ейлера для  $\cos(\varphi)$ ,

$$\sum_{n,m} \left\{ \exp(i\varphi) + \exp(-i\varphi) \right\} [\tau_n^{-1}(k) - i\omega] + \\ + i \frac{\Omega}{2} [(m-1) \exp(i\varphi) + (m+1) \exp(-i\varphi)] \left\{^* \right. \\ * F_{xnm}(k, \omega) Y_{nm}(\theta, \varphi) = \\ = [\exp(i\varphi) + \exp(-i\varphi)] \sqrt{\frac{2\pi}{3}} [Y_{1,1}(\theta, \varphi) - Y_{1,-1}(\theta, \varphi)] k \rho(k).$$

Рівняння можна спростити ще більше, якщо обидві його частини зінтегрувати за  $\varphi$ . При цьому необхідно врахувати, що

$$(6.80) \quad \int_0^{2\pi} d\varphi \exp(\pm i\varphi) Y_{nm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2\pi} \frac{(-1)^n}{2^n n!} \sqrt{\frac{2n+1}{2} \frac{(n-|m|)!}{(n+|m|)!}}^* .$$

$$\begin{aligned}
& *P_n^m [\cos(\theta)] \int_0^{2\pi} d\varphi \exp(\pm i\varphi) \exp(im\varphi) = \\
& = \frac{(-1)^n}{2^n n!} \sqrt{\frac{2n+1}{2} \frac{(n-|m|)!}{(n+|m|)!}} P_n^m [\cos(\theta)] \delta_{m\pm 1,0}.
\end{aligned}$$

Відповідно:

$$(6.81) \quad \int_0^{2\pi} d\varphi \exp(-i\varphi) Y_{11}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{2\pi} \frac{\sqrt{3}}{4} *$$

$$*P_1^1 [\cos(\theta)] \int_0^{2\pi} d\varphi \exp(-i\varphi) \exp(i\varphi) = -\frac{\sqrt{3}}{4} P_1^1 [\cos(\theta)],$$

$$(6.82) \quad \int_0^{2\pi} d\varphi \exp(i\varphi) Y_{1-1}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{2\pi} \frac{\sqrt{3}}{4} *$$

$$*P_1^{-1} [\cos(\theta)] \int_0^{2\pi} d\varphi \exp(i\varphi) \exp(-i\varphi) = -\frac{\sqrt{3}}{4} P_1^{-1} [\cos(\theta)],$$

$$(6.83) \quad \int_0^{2\pi} d\varphi \exp(i\varphi) Y_{11}(\theta, \varphi) = 0,$$

$$(6.84) \quad \int_0^{2\pi} d\varphi \exp(-i\varphi) Y_{1-1}(\theta, \varphi) = 0.$$

Отже, тепер рівняння будуть такими:

$$\begin{aligned}
& \sum_{n,m} \frac{(-1)^n}{2^n n!} \sqrt{\frac{2n+1}{2} \frac{(n-|m|)!}{(n+|m|)!}} \left\{ (\delta_{m-1,0} + \delta_{m+1,0}) [\tau_n^{-1}(k) - i\omega] + \right. \\
& \left. + i \frac{\Omega}{2} [(m+1)\delta_{m-1,0} + (m-1)\delta_{m+1,0}] \right\} * \\
& *F_{xnm}(k, \omega) P_n^m [\cos(\theta)] =
\end{aligned}$$



$$= -\frac{\sqrt{2\pi}}{4} \left\{ P_1^{-1} [\cos(\theta)] - P_1^{-1} [\cos(\theta)] \right\} k \rho(k),$$

або

$$\begin{aligned} & \sum_{n,m} \frac{(-1)^n}{2^n n!} \sqrt{\frac{2n+1}{2} \frac{(n-|m|)!}{(n+|m|)!}} \left\{ (\delta_{m-1,0} + \delta_{m+1,0}) [\tau_n^{-1}(k) - i\omega] + \right. \\ & \left. + i\Omega [\delta_{m-1,0} - \delta_{m+1,0}] \right\} F_{xnm}(k, \omega) P_n^m [\cos(\theta)] = \\ & = -\frac{\sqrt{2\pi}}{4} \left\{ P_1^{-1} [\cos(\theta)] - P_1^{-1} [\cos(\theta)] \right\} k \rho(k). \end{aligned}$$

Прирівнюючи коефіцієнти при однакових приєднаних поліномах Лежандра отримаємо вирази для коефіцієнтів розкладу невідомої функції у ряд за сферичними функціями:

$$(6.85) \quad F_{x1,1}(k, \omega) = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{k \rho(k)}{\tau_1^{-1}(k) - i(\omega - \Omega)},$$

$$(6.86) \quad F_{x1,-1}(k, \omega) = -\sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{k \rho(k)}{\tau_1^{-1}(k) - i(\omega + \Omega)}.$$

Решта коефіцієнтів дорівнює нулю.

Тепер можна записати наступний вираз для шуканої функції

$$(6.87) \quad f_x(\mathbf{k}, \omega) = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} k \rho(k) \left[ \frac{Y_{1,1}(\theta, \varphi)}{\tau_1^{-1}(k) - i(\omega - \Omega)} - \frac{Y_{1,-1}(\theta, \varphi)}{\tau_1^{-1}(k) - i(\omega + \Omega)} \right].$$

Використавши вирази для відповідних сферичних функцій

$$(6.88) \quad Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) = \pm \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\theta) \exp(\pm i\varphi),$$

можна записати остаточний результат так

$$(6.89) \quad f_x(\mathbf{k}, \omega) = \rho(k) * \left\{ \frac{k_y}{2} \left[ \frac{1}{\tau_1^{-1}(k) - i(\omega - \Omega)} - \frac{1}{\tau_1^{-1}(k) - i(\omega + \Omega)} \right] + \right. \\ \left. + i \frac{k_x}{2} \left[ \frac{1}{\tau_1^{-1}(k) - i(\omega - \Omega)} + \frac{1}{\tau_1^{-1}(k) - i(\omega + \Omega)} \right] \right\}.$$

Друге рівняння системи абсолютно аналогічне до першого і має такий самий розв'язок, а саме

$$(6.90) \quad f_y(\mathbf{k}, \omega) = \rho(k)^* * \left\{ -\frac{k_x}{2} \left[ \frac{1}{\tau_1^{-1}(k) - i(\omega - \Omega)} - \frac{1}{\tau_1^{-1}(k) - i(\omega + \Omega)} \right] + i \frac{k_y}{2} \left[ \frac{1}{\tau_1^{-1}(k) - i(\omega - \Omega)} + \frac{1}{\tau_1^{-1}(k) - i(\omega + \Omega)} \right] \right\}.$$

Розв'язок третього рівняння можна отримати з розв'язку або першого, або другого рівнянь, поклавши в ньому циклотронну частоту рівною нулю. Отже,

$$(6.91) \quad f_z(\mathbf{k}, \omega) = \frac{k_z \rho(k)}{\tau_1^{-1}(k) - i\omega}.$$

Тепер можна знайти компоненти тензора електропровідності. За означенням,

$$\text{Re} \sigma_{xx}(\omega, \Omega) = -\frac{1 - \exp(-\hbar\omega / k_B T)}{V\omega} \text{Im} \left\langle \left\langle J_x(t) J_x(t') \right\rangle \right\rangle_{\omega + i\delta}.$$

Для рідких металів для не дуже високих частот добре виконується умова  $\hbar\omega / k_B T \ll 1$ , і останню формулу можна записати у дещо простішому вигляді

$$\text{Re} \sigma_{xx}(\omega, \Omega) = -\frac{\hbar}{Vk_B T} \text{Im} \left\langle \left\langle J_x(t) J_x(t') \right\rangle \right\rangle_{\omega + i\delta}.$$

Враховуючи знайдені компоненти відповідних загаяних функцій Гріна, отримаємо наступні вирази для компонент тензора електропровідності, враховуючи, що сума за хвильовим вектором від добутків  $k_x k_y$ ,  $k_x k_z$ ,  $k_y k_z$  дорівнює нулю:

$$\text{Re} \sigma_{xx}(\omega, \Omega) = -\text{Im} \frac{e\hbar^2}{Vm k_B T} \sum_{\mathbf{k}} k_x^2 \rho(k)^* * \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\tau_1^{-1}(k) - i(\omega - \Omega)} + \frac{1}{\tau_1^{-1}(k) - i(\omega + \Omega)} \right].$$

Обчислюючи суму за хвильовим вектором (дивись попередній параграф), отримаємо наступний результат

$$(6.92) \quad \boxed{\operatorname{Re} \sigma_{xx}(\omega, \Omega) = \frac{e^2 n}{m} \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left[ \frac{1}{\tau^{-1} - i(\omega + \Omega)} + \frac{1}{\tau^{-1} - i(\omega - \Omega)} \right]}.$$

Аналогічно знаходимо:

$$(6.93) \quad \operatorname{Re} \sigma_{yy}(\omega, \Omega) = \operatorname{Re} \sigma_{xx}(\omega, \Omega),$$

$$(6.94) \quad \operatorname{Re} \sigma_{zz}(\omega, \Omega) = \frac{e^2 n}{m} \operatorname{Re} \frac{1}{\tau^{-1} - i\omega},$$

$$(6.95) \quad \boxed{\operatorname{Re} \sigma_{xy}(\omega, \Omega) = \frac{e^2 n}{m} \frac{1}{2} \operatorname{Im} \left[ \frac{1}{\tau^{-1} - i(\omega + \Omega)} - \frac{1}{\tau^{-1} - i(\omega - \Omega)} \right]},$$

$$(6.96) \quad \operatorname{Re} \sigma_{yx}(\omega, \Omega) = -\operatorname{Re} \sigma_{xy}(\omega, \Omega).$$

Решта компонент тензора електропровідності дорівнює нулю.

Використовуючи дисперсійне співвідношення для коефіцієнта електропровідності, ми можемо записати вирази не тільки для дійсних частин компонент тензора електропровідності, але і для уявних. При їх об'єднанні результат буде таким

$$(6.97) \quad \begin{aligned} \sigma_{xx}(\omega, \Omega) &= \sigma_{yy}(\omega, \Omega) = \\ &= \frac{e^2 n}{m} \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\tau^{-1} - i(\omega + \Omega)} + \frac{1}{\tau^{-1} - i(\omega - \Omega)} \right], \end{aligned}$$

$$(6.98) \quad \sigma_{zz}(\omega, \Omega) = \frac{e^2 n}{m} \frac{1}{\tau^{-1} - i\omega},$$

$$(6.99) \quad \begin{aligned} \sigma_{xy}(\omega, \Omega) &= -\sigma_{yx}(\omega, \Omega) = \\ &= \frac{e^2 n}{m} \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\tau^{-1} - i(\omega + \Omega)} - \frac{1}{\tau^{-1} - i(\omega - \Omega)} \right]. \end{aligned}$$

У слабкому магнітному полі слід враховувати лише внески, лінійні за напруженістю магнітного поля. Тоді отриманий результат матиме вигляд

$$(6.100) \quad \sigma_{xx}(\Omega) = \sigma_{yy}(\Omega) = \sigma_{zz}(\Omega) = \sigma,$$

$$(6.101) \quad \sigma_{xy}(\Omega) = -\sigma_{yx}(\Omega) = \sigma \Omega \tau,$$

де

$$(6.102) \quad \sigma = \frac{e^2 n}{m} \tau.$$

Отриманий нами для слабких магнітних полів точний розв'язок кінетичного рівняння для компонент тензора електропровідності у сталому і однорідному магнітному полі може бути відтворений у рамках простої моделі. Зроблені нами припущення щодо слабкості магнітного поля фактично весь вплив магнітного поля на електрони провідності звели до обертання функції розподілу електронів довкола напрямку магнітного поля. Цей механізм дуже просто врахувати в рамках формул Кубо, не розглядаючи явно магнітного поля на рівні гамільтоніану системи. Для цього достатньо оператор струму записати так [141]

$$(6.103) \quad I_x(t) = \frac{e\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k}} k_x \cos(\Omega t) a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) ,$$

$$(6.104) \quad I_y(t) = -\frac{e\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k}} k_y \sin(\Omega t) a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) ,$$

$$(6.105) \quad I_z(t) = \frac{e\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k}} k_z a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) .$$

Компоненти тензора електропровідності тепер матимуть вигляд

$$(6.106) \quad \sigma_{xx}(\omega, \Omega) = \sigma_{yy}(\omega, \Omega) = \\ = \frac{1}{2} [\sigma(\omega + \Omega) + \sigma(\omega - \Omega)] ,$$

$$(6.107) \quad \sigma_{zz}(\omega, \Omega) = \sigma(\omega) ,$$

$$(6.108) \quad \sigma_{xy}(\omega, \Omega) = -\sigma_{yx}(\omega, \Omega) = \\ = \frac{1}{2} [\sigma(\omega + \Omega) - \sigma(\omega - \Omega)] .$$

Ці формули надзвичайно корисні в разі, наприклад, двозонної моделі металу. Її обґрунтуванням є наведені у даному параграфі розрахунки.

## 6.6. Ефект Хола та магнетоопір

Як було з'ясовано вище, у постійному й однорідному магнітному полі тензор електропровідності має певну симетрію. Закон Ома у цьому разі матиме вигляд:

$$(6.109) \quad I_x = \sigma_{xx} E_x + \sigma_{xy} E_y ,$$

$$(6.110) \quad I_y = \sigma_{yx} E_x + \sigma_{yy} E_y ,$$

$$(6.111) \quad I_z = \sigma_{zz} E_z .$$

Звичайно експеримент по вимірюванню електропровідності у магнітному полі здійснюється так. Зовнішнє електричне поле у провіднику прикладається вздовж осі  $X$ , і, відповідно, струм у провіднику тече лише у цьому напрямку, магнітне поле прикладається вздовж осі  $Z$ . Тоді закон Ома матиме вигляд:

$$(6.112) \quad I_x = \sigma_{xx} E_x + \sigma_{xy} E_y ,$$

$$(6.113) \quad 0 = \sigma_{yx} E_x + \sigma_{yy} E_y ,$$

$$(6.114) \quad 0 = \sigma_{zz} E_z .$$

З останнього рівняння випливає, що компонента електричного поля у провіднику, паралельна напруженості магнітного поля, дорівнює нулю

$$E_z = 0 ,$$

але компонента електричного поля у провіднику, перпендикулярна напруженості магнітного поля і зовнішнього електричного поля, стає відмінною від нуля саме за рахунок існування магнітного поля

$$E_y = -\frac{\sigma_{yx}}{\sigma_{yy}} E_x .$$

Відповідно

$$(6.115) \quad I_x = \left[ \sigma_{xx} - \frac{\sigma_{xy}\sigma_{yx}}{\sigma_{yy}} \right] E_x .$$

Ця компонента становить особливу цікавість і вимірюється експериментально. Її величина, з іншого боку, крім величини струму, що тече через провідник, залежить також і від магнітного поля. Цю залежність можна подати так

$$(6.116) \quad E_y = R I_x H ,$$

де коефіцієнт пропорційності  $R$  називається сталою Хола і характеризує вплив магнітного поля на процес електропровідності у металі. Прирівнюючи праві частини останніх двох рівностей для сталої Хола, отримаємо

$$-\frac{\sigma_{yx}}{\sigma_{yy}} E_x = R I_x H$$

або

$$-\frac{\sigma_{yx}}{\sigma_{yy}} E_x = R \left[ \sigma_{xx} - \frac{\sigma_{xy}\sigma_{yx}}{\sigma_{yy}} \right] E_x H .$$

Звідси

$$(6.117) \quad R = -\frac{\sigma_{yx}}{H(\sigma_{xx}\sigma_{yy} - \sigma_{xy}\sigma_{yx})}.$$

Якщо знехтувати членами, квадратичними за магнітним полем, то  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma$  і стала Хола матиме надзвичайно простий вигляд, що збігається з результатом для моделі вільних електронів

$$R = -\frac{\sigma_{yx}}{H\sigma^2}$$

або

$$(6.118) \quad R = \frac{1}{nec}.$$

З отриманого результату видно, що знак сталої Хола завжди від'ємний, а її величина залежить лише від густини електронів провідності. Ця проста формула на диво добре працює для переважної більшості простих рідких металів [9], [12], [130], [142] - [147]. Спроба пояснити невеликі розбіжності між експериментальними і теоретичними даними для деяких рідких металів поки що залишились непереконовливими.

Переписавши відповідне співвідношення у вигляді

$$E_x = \rho(H)J_x,$$

для коефіцієнта електроопору у присутності магнітного поля отримаємо

$$(6.119) \quad \rho(H) = \frac{\sigma_{yy}(H)}{\sigma_{xx}(H)\sigma_{yy}(H) - \sigma_{xy}(H)\sigma_{yx}(H)}.$$

Цей електроопір порівнюється з електроопором за відсутності магнітного поля

$$\rho_0 = \frac{1}{\sigma},$$

і ефект впливу магнітного поля на електроопір аналізується за величиною наступної частки

$$(6.120) \quad \frac{\rho(H) - \rho_0}{\rho_0} = \frac{\sigma\sigma_{yy}(H)}{\sigma_{xx}(H)\sigma_{yy}(H) - \sigma_{xy}(H)\sigma_{yx}(H)} - 1.$$

Для простих рідких металів магнітоопір визначається квадратом безрозмірного параметра  $\Omega\tau$  і може спостерігатись лише у великих магнітних полях, реально важко досяжних. Отже у цьому разі формула має лише теоретичний інтерес. Якщо знехтувати членами, квадратичними за  $\Omega\tau$ , то магнетоопір у простих металів відсутній. Члени, лінійні за

параметром  $\Omega\tau$ , можуть спостерігатись лише в рамках двозонної моделі, що може використовуватись для опису перехідних рідких металів.

## 6.7. Теорія збурень для електроопору

Ланцюжок рівнянь для функцій Гріна описує не тільки розсіювання електронів провідності на іонах, але і цілий ряд інших ефектів. Тому випишемо явно таку кількість рівнянь ланцюжка, що буде містити всі ці ефекти. Так, перші три рівняння ланцюжка (6.31) достатні для опису розсіювання електронів провідності на іонах у другому порядку по електрон-іонній взаємодії, а також перехресного розсіювання електронів провідності зовнішнім полем і полем іонів у тому самому порядку теорії збурень. Такі чотири рівняння дозволяють описати кожний із зазначених ефектів з урахуванням членів третього порядку за електрон-іонною взаємодією, а також перенормування енергії вільних електронів за рахунок цієї взаємодії у другому порядку теорії збурень. Такі рівняння ланцюжка лише збільшують точність урахування зазначених трьох ефектів. Тому випишемо лише ще одне рівняння ланцюжка

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

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

При виписуванні рівнянь ланцюжка ми щораз із сум за хвильовими векторами  $\mathbf{q}'$ ,  $\mathbf{q}''$ ,  $\mathbf{q}'''$  виділяли ті доданки, кожний з яких окремо дає внесок, порівняний із внеском усієї суми, що залишилася. Крім того, ці доданки містять лише слабкозв'язані середні, й лише до них надалі застосовуватиметься процедура розчеплення. Відсутність зазначених доданків під знаком суми ми позначили штрихами. Перший член у правій частині останнього рівняння описує перехресне розсіювання електронів провідності зовнішнім полем і полем іонів; другий і третій - розсіювання електронів лише полем іонів у третьому порядку теорії збурень; четвертий - перенормування енергії вільних електронів за рахунок електрон-іонної взаємодії у другому порядку теорії збурень; п'ятий, шостий і сьомий не можна вважати належним до жодного із зазначених процесів, і в той самий час вони містять загальні структурні елементи з кожним із них, тобто вони описують змішані процеси; останній член, що містить суму, описує всі зазначені вище процеси у старших порядках теорії збурень.

Нескінчений ланцюжок рівнянь можна звести до єдиного рівняння. Для цього потрібно здійснити розчеплення всіх функцій Гріна, що містять слабкозв'язані середні. У результаті вдасться одержати замкнене рівняння щодо шуканої функції Гріна. Аналогічно попередньому

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

Як уже зазначалось вище, таке розчеплення відповідає наближенню середнього поля. У даному разі це означає, що електрон провідності взаємодіє не з кожним іоном окремо, а з деяким середнім полем, утворюваним всіма іонами. Наведене розчеплення тим точніше, чим більшою є довжина вільного пробігу електрона провідності, тобто чим менше при русі він "відчуває" розташування кожного конкретного іона.

У результаті використання наведеного розчеплення систему рівнянь для шуканої функції Гріна можна звести до одного замкненого рівняння

$$(6.121) \quad \hbar\omega \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)a_{\mathbf{k}}(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = R_0(k) + R(k, \omega) + \\ + T \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)a_{\mathbf{k}}(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}.$$



Отримане рівняння є подальшим квантовомеханічним узагальненням рівняння Больцмана. При цьому член  $T\{\dots\}$  відповідає зіткнутому члену рівняння Больцмана, враховуючи розсіювання електронів провідності на іонах у всіх порядках теорії збурень за електрон-іонною взаємодією

$$(6.122) \quad \mathbf{T}\{\dots\} = \sum_{n=2}^{\infty} \mathbf{T}_n\{\dots\}.$$

Випишемо перші декілька членів цього ряду

$$(6.123) \quad \mathbf{T}_2\{\dots\} = \sum_{\mathbf{q}}' \langle W(\mathbf{q})W(-\mathbf{q}) \rangle^* \\ * \left\{ \left[ \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega \right]^{-1} + \left[ \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} + \hbar\omega \right]^{-1} \right\}^* \\ * \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)a_{\mathbf{k}}(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\},$$

$$(6.124) \quad \mathbf{T}_3\{\dots\} = \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{q}''}' \langle W(\mathbf{q}')W(\mathbf{q}'')W(-\mathbf{q}'-\mathbf{q}'') \rangle^* \\ * \left\{ \frac{\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)a_{\mathbf{k}}(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}}{\left( \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'} + \hbar\omega \right) \left( \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}''} + \hbar\omega \right)} - \frac{\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}''}^+(t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}''}(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}}{\left( \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'} + \hbar\omega \right) \left( \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}''} + \hbar\omega \right)} - \frac{\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}''}^+(t)a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}''}(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}}{\left( \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'} + \hbar\omega \right) \left( \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}''} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'} + \hbar\omega \right)} + \frac{\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^+(t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}}{\left( \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'} + \hbar\omega \right) \left( \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}''} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'} + \hbar\omega \right)} - \frac{\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'}^+(t)a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'}(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}}{\left( \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} + \hbar\omega \right) \left( \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}''} + \hbar\omega \right)} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} & + \frac{\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}}{\left( \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} + \hbar\omega \right) \left( \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'} + \hbar\omega \right)} + \\ & + \frac{\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'-\mathbf{q}''}^+(t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'-\mathbf{q}''}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}}{\left( \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} + \hbar\omega \right) \left( \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'-\mathbf{q}''} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} + \hbar\omega \right)} - \\ & - \frac{\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}}{\left( \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} + \hbar\omega \right) \left( \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'-\mathbf{q}''} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} + \hbar\omega \right)} \end{aligned} \right\}.$$

Можна виписати і загальний член цього розкладення

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_n \{ \dots \} &= \sum_{\mathbf{q}'_1, \dots, \mathbf{q}'_n} \langle W(\mathbf{q}'_1) \dots W(\mathbf{q}'_n) \rangle W(-\mathbf{q}'_1 - \dots - \mathbf{q}'_n)^* \\ & * \sum_P (-1)^P \mathbf{P} G(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}'_1, \omega) \dots G(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}'_1 + \dots + \mathbf{q}'_n, \omega)^* \\ & * \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k} + \mathbf{q}'_1 + \dots + \mathbf{q}'_n}^+(t) a_{\mathbf{k} + \mathbf{q}'_1 + \dots + \mathbf{q}'_n}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\}. \end{aligned}$$

Оператор переставлення  $\mathbf{P}$  працює таким чином

$$\mathbf{P} \varphi(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}) = -\varphi(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \mathbf{k}).$$

Підсумовування здійснюється за всіма перестановками з урахуванням тотожної,  $(-1)^P$  позначає 1 або -1, у залежності від парності або непарності перестановки,

$$G(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) = \left[ \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}'} + \hbar\omega \right]^{-1}.$$

Тильда позначає перенормування енергії вільних електронів за рахунок електрон-іонної взаємодії

$$(6.125) \quad \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}'} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'} + \Sigma(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega).$$

Тут

$$(6.126) \quad \Sigma(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) = \sum_{n=2}^{\infty} \Sigma_n(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega)$$

- власна енергія електронів провідності. У нижчому порядку теорії збурень за електрон-іонною взаємодією

$$(6.127) \quad \Sigma_2(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}', \omega) =$$

$$= - \sum_{\mathbf{q}''} \left[ \frac{\langle W(\mathbf{q}'')W(-\mathbf{q}'') \rangle}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}''} + \hbar\omega} - \frac{\langle W(\mathbf{q}'')W(-\mathbf{q}'') \rangle}{\varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}''} + \hbar\omega} \right].$$

Продовжуючи аналогію до рівняння Больцмана, відзначимо, що функція  $R_0(k)$  у нашому кінетичному рівнянні

$$(6.128) \quad R_0(k) = \langle a_{\mathbf{k}}^+(0)a_{\mathbf{k}}(0)I_z(0) \rangle$$

є аналогом до польового члена в рівнянні Больцмана. Функція  $R(k, \omega)$  описує перехресне розсіювання зовнішнім полем і полем іонів

$$(6.129) \quad R(k, \omega) = \sum_{n=1}^{\infty} R_n(k, \omega).$$

Перший член цього ряду має вигляд

$$(6.130) \quad R_1(k, \omega) = \sum_{\mathbf{q}} \left[ \frac{\langle W(-\mathbf{q})a_{\mathbf{k}}^+(0)a_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}(0)I_z(0) \rangle}{\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar\omega} - \frac{\langle W(0)a_{\mathbf{k} - \mathbf{q}}^+(0)a_{\mathbf{k}}(0)I_z(0) \rangle}{\tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k} - \mathbf{q}} - \tilde{\varepsilon}_{\mathbf{k}} + \hbar\omega} \right].$$

Можна також виписати і загальний член ряду

$$R_n(k, \omega) = \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \sum^P (-1)^P \mathbf{P}G(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}_1, \omega) \dots G(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{q}_n, \omega)^* \\ * \langle W(\mathbf{q}_1) \dots W(\mathbf{q}_n) a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k} + \mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{q}_n}(0) I_z(0) \rangle.$$

Змішані доданки, що входять у рівняння для функцій Гріна третього порядку, також дають внесок у вільний або зіткнений члени кінетичного рівняння. Детальний аналіз показує, що поправки, які при цьому виникають як до зіткненого члена, так і до перехресного, є четвертого порядку за псевдопотенціалом. Тому їх можна не враховувати у зіткненому члені, якщо обмежитись членом третього порядку. У перехресному члені відповідні поправки можна відкинути, оскільки їх урахування відповідає обчисленню кінетичних коефіцієнтів з точністю до членів шостого порядку за електроніонною взаємодією.

Наприкінці цього параграфа відзначимо, що різні електронні явища переносу описуються різними кінетичними рівняннями. У цьому полягає ще одна відмінність викладеного підходу від підходу, базованого на рівнянні Больцмана.

## 6.8. Сферичні функції та багатократні інтеграли

При аналізі члена третього порядку за псевдопотенціалом у зіткнутому члені потрібно обчислити наступний шестикратний інтеграл, підінтегральна функція якого має певні властивості симетрії

$$(6.131) \quad I = \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \int d\Omega_3 f(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|, |\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3|, |\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1|) .$$

Тут інтегрування виконується за трьома тілесними кутами. Видно, що підінтегральна функція залежить лише від модулів різниць всіх можливих пар векторів. Ця обставина, як буде показано нижче, дозволяє суттєво зменшити кратність інтегрування. Розкладемо підінтегральну функцію у потрібний ряд за поліномами Лежандра

$$(6.132) \quad f(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|, |\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3|, |\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1|) = \\ = \sum_{n,m,l} F_{nml}(k_1, k_2, k_3) P_n[\cos(\theta_{12})] P_m[\cos(\theta_{23})] P_l[\cos(\theta_{31})] .$$

Тут введені позначення:  $P_n[\cos(\mathbf{k}_i \wedge \mathbf{k}_j)] = P_n[\cos(\theta_{ij})]$ . Коефіцієнт Фур'є цієї функції має вигляд

$$(6.133) \quad F_{nml}(k_1, k_2, k_3) = \frac{(2n+1)(2m+1)(2l+1)}{8} * \\ * \int_0^\pi d\theta_{12} \sin(\theta_{12}) \int_0^\pi d\theta_{23} \sin(\theta_{23}) \int_0^\pi d\theta_{31} \sin(\theta_{31}) * \\ * f(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|, |\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3|, |\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1|) P_n[\cos(\theta_{12})] P_m[\cos(\theta_{23})] P_l[\cos(\theta_{31})] .$$

Після підстановки ряду Фур'є у шуканий інтеграл отримаємо

$$I = \sum_{n,m,l} F_{nml}(k_1, k_2, k_3) \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \int d\Omega_3 * \\ * P_n[\cos(\theta_{12})] P_m[\cos(\theta_{23})] P_l[\cos(\theta_{31})] .$$

Для подальшого обчислення отриманого інтеграла використаємо правило сум для сферичних функцій. У результаті інтеграл набере вигляду

$$I = \sum_{n,m,l} F_{nml}(k_1, k_2, k_3) * \\ * \frac{4\pi}{2n+1} \frac{4\pi}{2m+1} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{n'=-n}^n \sum_{m'=-m}^m \sum_{l'=-l}^l *$$

$$\begin{aligned}
& * \int d\Omega_1 Y_{nn'}(\theta_1, \varphi_1) Y_{ll'}^*(\theta_1, \varphi_1)^* \\
& * \int d\Omega_2 Y_{nn'}^*(\theta_2, \varphi_2) Y_{mm'}(\theta_2, \varphi_2)^* \\
& * \int d\Omega_3 Y_{mm'}^*(\theta_3, \varphi_3) Y_{ll'}(\theta_3, \varphi_3).
\end{aligned}$$

Очевидно, що внутрішні інтеграли є скалярними добутками сферичних функцій і внаслідок їх ортонормованості дорівнюють добуткам відповідних символів Кронекера. У результаті шуканий інтеграл вдалося звести до потрійного інтеграла й однієї суми

$$(6.134) \quad I = \sum_n \frac{(4\pi)^3}{(2n+1)^2} F_{nnn}(k_1, k_2, k_3).$$

## 6.9. Третій порядок теорії збурень для електроопору

Якщо електроопір обчислювати у третьому порядку теорії збурень, то слід знехтувати перехресним розсіюванням електронів провідності, оскільки це ефект четвертого порядку, та перенормуванням енергетичного спектра електронів провідності, оскільки це також ефект четвертого порядку. Фактично треба у зіткнутому члені додатково до члену другого порядку за псевдопотенціалом розглянути і член третього порядку. У статичному випадку цей член матиме вигляд

$$\begin{aligned}
(6.135) \quad \mathbf{T}_3 \{ \dots \} = & \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{q}''} \langle W(\mathbf{q}') W(\mathbf{q}'') W(-\mathbf{q}' - \mathbf{q}'') \rangle^* \\
& * \left\{ \left[ \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}'}) (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}''})} - \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}}) (\varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}''} - \varepsilon_{\mathbf{k}})} \right]^* \right. \\
& * \left. \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 + \right. \\
& + \left. \left[ \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}}) (\varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}''} - \varepsilon_{\mathbf{k}})} - \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}'}) (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}''})} \right]^* \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& * \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}''}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}''}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 + \\
& + \left[ \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}) (\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}''} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'})} - \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}}) (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}''})} \right] * \\
& * \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 + \\
& + \left[ \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}}) (\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}''})} - \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'}) (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}''} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'})} \right] * \\
& - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}''}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}''}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 \Big\}.
\end{aligned}$$

Тут ми використали той факт, що кореляційна функція  $\langle W(\mathbf{q}') W(\mathbf{q}'') W(-\mathbf{q}'-\mathbf{q}'') \rangle$  інваріантна відносно одночасної заміни знаків у всіх хвильових векторів. Легко бачити, що дійсна частина цього виразу дорівнює нулю. Уявна частина буде такою

$$\begin{aligned}
(6.136) \quad \text{Im } \mathbf{T}_3 \{ \dots \} &= -2\pi \sum'_{\mathbf{q}', \mathbf{q}''} \langle W(\mathbf{q}') W(\mathbf{q}'') W(-\mathbf{q}'-\mathbf{q}'') \rangle * \\
& * \left\{ \left[ \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}''})} + \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}''})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'})} \right] * \right. \\
& * \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 + \\
& + \left[ \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}''} - \varepsilon_{\mathbf{k}})} + \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}''} - \varepsilon_{\mathbf{k}})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}})} \right] * \\
& * \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}''}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}''}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 + \\
& + \left[ \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}''} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'})} + \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}''} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'})} \right] * \\
& * \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 +
\end{aligned}$$

$$+ \left[ \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}''})} + \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}''})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}})} \right] * \\ * \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}''}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}''}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 \Big\}.$$

У перших двох доданках у правій частині зручно виконати таку заміну вектора підсумування:  $-\mathbf{q}' - \mathbf{q}'' = \mathbf{q}'''$ , а після цього повернути новому вектору підсумування стару назву  $\mathbf{q}''$ . Тоді

$$(6.137) \quad \text{Im } \mathbf{T}_3 \{ \dots \} = -2\pi \sum'_{\mathbf{q}', \mathbf{q}''} \langle W(\mathbf{q}') W(\mathbf{q}'') W(-\mathbf{q}' - \mathbf{q}'') \rangle * \\ * \left\{ \left[ \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}''})} + \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}''})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'})} \right] * \right. \\ * \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 + \\ + \left[ \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}''} - \varepsilon_{\mathbf{k}})} + \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}''} - \varepsilon_{\mathbf{k}})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}})} \right] * \\ * \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}''}^+(t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}''}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 + \\ + \left[ \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}''} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'})} + \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}''} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'})} \right] * \\ * \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 + \\ + \left[ \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}''})} + \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}''})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}})} \right] * \\ * \left. \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}''}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}''}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 \right\}.$$

Тепер можна привести подібні члени

$$(6.138) \quad \text{Im } \mathbf{T}_3 \{ \dots \} = -4\pi \sum'_{\mathbf{q}', \mathbf{q}''} \langle W(\mathbf{q}') W(\mathbf{q}'') W(-\mathbf{q}' - \mathbf{q}'') \rangle *$$

$$* \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}''})} * \left[ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 \right].$$

З урахуванням члена третього порядку кінетичне рівняння матиме вигляд

$$\begin{aligned} \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) I_z(0) \right\rangle = & \\ & + i \frac{2\pi N}{V^2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{w^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) * \\ & * \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 \right\} \\ & + i \frac{4\pi N}{V^3} \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{q}''} \frac{w(q') w(q'') w(|\mathbf{q}'+\mathbf{q}''|)}{\varepsilon(q') \varepsilon(q'') \varepsilon(|\mathbf{q}'+\mathbf{q}''|)} S(\mathbf{q}', \mathbf{q}'', -\mathbf{q}'-\mathbf{q}'') * \\ & * \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}''})} * \left[ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 \right]. \end{aligned}$$

Отримане рівняння можна спробувати розв'язати, розклавши шукану функцію Гріна у ряд за сферичними функціями

$$(6.139) \quad \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n f_{nm}(k) Y_{nm}(\theta, \varphi).$$

Підставляючи це розкладення у кінетичне рівняння і враховуючи, що вираз для вільного члена

$$\left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) I_z(0) \right\rangle = \frac{e\hbar}{m} k \sqrt{\frac{4\pi}{3}} n(k) [1 - n(k)] Y_{10}(\theta, \varphi),$$

інтегральне кінетичне рівняння можна привести до нескінченної системи лінійних алгебраїчних рівнянь. Для цього обидва боки кінетичного рівняння потрібно помножити на довільну сферичну функцію й зінтегрувати за відповідним тілесним кутом. Тоді

$$\begin{aligned} (6.140) \quad & -i \frac{e\hbar}{m} k \sqrt{\frac{4\pi}{3}} n(k) [1 - n(k)] \delta_{n1} \delta_{m0} = \\ & = \tau_{2,1,0}^{-1}(k) \delta_{n1} \delta_{m0} f_{1,0}(k) + \sum_{n,m} \tau_{3,n,m}^{-1}(k) f_{nm}(k). \end{aligned}$$

Тут внесок в обернений час релаксації для електропровідності у другому порядку за псевдопотенціалом



$$\tau_{2,n,m}^{-1}(k) = \sum_{n'=0}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} \int d\Omega Y_{nm}(\theta, \varphi) \frac{2\pi N}{V^2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{w^2(\mathbf{q})}{\varepsilon^2(\mathbf{q})} * \\ * S(\mathbf{q}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) [Y_{n'm'}(\theta, \varphi) - Y_{n'm'}(\theta', \varphi')],$$

у третьому порядку

$$\tau_{3,n,m}^{-1}(k) = \sum_{n'=0}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} \int d\Omega Y_{nm}(\theta, \varphi) \frac{4\pi N}{V^3} \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{q}''} \frac{w(\mathbf{q}') w(\mathbf{q}'') w(|\mathbf{q}'+\mathbf{q}''|)}{\varepsilon(\mathbf{q}') \varepsilon(\mathbf{q}'') \varepsilon(|\mathbf{q}'+\mathbf{q}''|)} * \\ * S(\mathbf{q}', \mathbf{q}'', -\mathbf{q}'-\mathbf{q}'') \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}''})} * [Y_{n'm'}(\theta, \varphi) - Y_{n'm'}(\theta', \varphi')].$$

У другому порядку теорії збурень відмінним від нуля буде лише один коефіцієнт розкладу функції Гріна і, відповідно, існуватиме лише один час релаксації, що збігається із займановським часом релаксації

$$\tau_{2,n,m}^{-1}(k_1) = \tau_{2,1,0}^{-1}(k_1) \delta_{n1} \delta_{m0} = \tau^{-1}(k_1) = \\ = \frac{m}{2\pi v \hbar^3} k_1 \int_0^{\pi} d\theta_{12} \sin(\theta_{12}) [1 - \cos(\theta_{12})] \frac{w^2(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|)}{\varepsilon^2(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|)} S(|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|).$$

При врахуванні у кінетичному рівнянні члена третього порядку відмінними від нуля будуть всі коефіцієнти ряду за сферичними функціями для шуканої функції Гріна. Відповідно процес електропровідності характеризуватиметься нескінченною кількістю часів релаксації, оскільки кожна компонента Фур'є за сферичними функціями спадатиме до нуля із своїм часом релаксації. При цьому розкладення оберненого часу релаксації за псевдопотенціалом з індексами  $n=1$ ,  $m=0$  починається з членів другого порядку, а для обернених часів релаксації з іншими значеннями індексів - з членів третього порядку. Отримана нескінченна система лінійних алгебраїчних рівнянь відносно коефіцієнтів Фур'є при врахуванні членів третього порядку не може бути розв'язана точно. Звичайно застосовують наближення одного часу релаксації [48], [118], [148] - [152]. У цьому наближенні враховують лише час релаксації

$$(6.141) \quad \tau^{-1}(k) = \tau_{2,1,0}^{-1}(k) + \tau_{3,1,0}^{-1}(k).$$

Тут внесок третього порядку дорівнює

$$\tau_{3,1,0}^{-1}(k) = \frac{4\pi N}{V^3} \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{q}''} \frac{w(\mathbf{q}') w(\mathbf{q}'') w(|\mathbf{q}'+\mathbf{q}''|)}{\varepsilon(\mathbf{q}') \varepsilon(\mathbf{q}'') \varepsilon(|\mathbf{q}'+\mathbf{q}''|)} *$$

$$* S(\mathbf{q}', \mathbf{q}'', -\mathbf{q}' - \mathbf{q}'') \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}'})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} - \mathbf{q}''})} * [1 - \cos(\mathbf{k} \wedge \mathbf{k} + \mathbf{q}')] ] .$$

Фактично наближення одного часу релаксації еквівалентне припущенню, яке у другому порядку є точним результатом, що

$$\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 = k_z f(k) .$$

З передостаннього виразу видно, що внесок третього порядку визначається шестикратним інтегралом. Це робить практично неможливим його безпосереднє обчислення. Разом з тим симетрія підінтегральної функції дозволяє суттєво знизити кратність інтегрування. Виконаємо ці перетворення. Для цього використаємо результати попереднього параграфу, спочатку надавши шуканій сумі потрібного вигляду

$$(6.142) \quad \tau_{3,1,0}^{-1}(k) = \frac{4\pi N}{V^3} \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{k}''} \frac{w(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) w(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}''|) w(|\mathbf{k}'' - \mathbf{k}|)}{\varepsilon(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) \varepsilon(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}''|) \varepsilon(|\mathbf{k}'' - \mathbf{k}|)} * \\ * S(\mathbf{k} - \mathbf{k}', \mathbf{k}' - \mathbf{k}'', \mathbf{k}'' - \mathbf{k}) \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}''})} [1 - \cos(\mathbf{k} \wedge \mathbf{k}')] ]$$

і перейшовши до сферичної системи координат

$$\tau_{3,1,0}^{-1}(k) = \frac{8\pi}{v(2\pi)^6} \int_0^\infty dk' (k')^2 \int_0^\infty dk'' (k'')^2 \int d\Omega \int d\Omega'' * \\ * \frac{w(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) w(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}''|) w(|\mathbf{k}'' - \mathbf{k}|)}{\varepsilon(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) \varepsilon(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}''|) \varepsilon(|\mathbf{k}'' - \mathbf{k}|)} \\ * S(\mathbf{k} - \mathbf{k}', \mathbf{k}' - \mathbf{k}'', \mathbf{k}'' - \mathbf{k}) \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}''})} [1 - \cos(\mathbf{k} \wedge \mathbf{k}')] ] .$$

Якщо для трьохчастинкового структурного фактора використати популярне наближення

$$(6.143) \quad S(\mathbf{k} - \mathbf{k}', \mathbf{k}' - \mathbf{k}'', \mathbf{k}'' - \mathbf{k}) = S(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) S(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}''|) S(|\mathbf{k}'' - \mathbf{k}|) ,$$

то підінтегральна функція матиме таку симетрію

$$f(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|, |\mathbf{k}' - \mathbf{k}''|, |\mathbf{k}'' - \mathbf{k}|) = \\ = \frac{8\pi}{v(2\pi)^6} (k')^2 (k'')^2 \frac{w(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) w(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}''|) w(|\mathbf{k}'' - \mathbf{k}|)}{\varepsilon(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) \varepsilon(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}''|) \varepsilon(|\mathbf{k}'' - \mathbf{k}|)} \\ * S(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) S(|\mathbf{k}' - \mathbf{k}''|) S(|\mathbf{k}'' - \mathbf{k}|) \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}''})} [1 - \cos(\mathbf{k} \wedge \mathbf{k}')] ]$$

й є мультиплікативною за кожним з кутових аргументів. Відповідно до результатів попереднього параграфа

$$\int d\Omega' \int d\Omega'' f(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|, |\mathbf{k}'-\mathbf{k}''|, |\mathbf{k}''-\mathbf{k}|) = \\ = \sum_n \frac{(4\pi)^2}{(2n+1)^2} F_{nnn}(k_1, k_2, k_3).$$

Інтегрування за третім тілесним кутом дає лише додатковий множник  $4\pi$ . Тут

$$F_{nml}(k_1, k_2, k_3) = \frac{(2n+1)(2m+1)(2l+1)}{8} * \\ * \int_0^\pi d\theta_{12} \sin(\theta_{12}) \int_0^\pi d\theta_{23} \sin(\theta_{23}) \int_0^\pi d\theta_{31} \sin(\theta_{31}) * \\ * f(|\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2|, |\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_3|, |\mathbf{k}_3-\mathbf{k}_1|) P_n[\cos(\theta_{12})] P_m[\cos(\theta_{23})] P_l[\cos(\theta_{31})].$$

Враховуючи мультиплікативність підінтегральної функції, останній потрібний інтеграл можна подати у вигляді добутку однократних інтегралів

$$F_{nnn}(k_1, k_2, k_3) = \frac{8\pi}{v(2\pi)^6} k_2^2 k_3^2 \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}''})} A_n(k_1, k_2) B_n^2(k_2, k_3),$$

де

$$A_n(k_1, k_2) = \frac{2n+1}{2} \int_0^\pi d\theta_{12} \sin(\theta_{12}) P_n[\cos(\theta_{12})] * \\ * \frac{w(|\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2|)}{\varepsilon(|\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2|)} S(|\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2|) [1 - \cos(\mathbf{k}_1 \wedge \mathbf{k}_2)], \\ B_n(k_2, k_3) = \frac{2n+1}{2} \int_0^\pi d\theta_{23} \sin(\theta_{23}) P_n[\cos(\theta_{23})] * \\ * \frac{w(|\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_3|)}{\varepsilon(|\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_3|)} S(|\mathbf{k}_2-\mathbf{k}_3|).$$

Оскільки

$$\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}_1} - \varepsilon_{\mathbf{k}_2}) = \frac{m}{\hbar^2 k_1} \delta(k_1 - k_2),$$

то остаточний вираз для внеску третього порядку буде таким

$$(6.144) \tau_{3,1,0}^{-1}(k_1) = \frac{2}{3\nu\pi^3} \frac{mk_1}{\hbar^2} \int_0^{k_1} dk_2 \frac{k_2^2}{\varepsilon_{k_1} - \varepsilon_{k_2}} \sum_n A_n(k_1, k_1) B_n^2(k_1, k_2)$$

Недоліком отриманого результату, як наслідок зробленого припущення при розв'язанні кінетичного рівняння, є асиметрія підінтегрального виразу щодо кутів між трьома хвильовими векторами. Наведений вираз був отриманий у вище цитованих працях [48], [118], [148] - [152]. Поправка третього порядку була в цих працях обчислена для більшості простих рідких металів при їх температурах плавлення при врахуванні різних факторів, що впливають на її величину, а саме: вибору модельного псевдо потенціалу та апроксимації для трьохчастинкового структурного фактора іонної підсистеми. Цим працям передували ряд інших праць [153] - [161]. Їхньою характерною рисою є повна відмінність отриманого для поправки третього порядку результатів у різних авторів, нереалістично великі значення поправки і розбіжність її за величиною у різних авторів для тих самих металів та мала кількість металів, для яких були виконані чисельні розрахунки.

## Глава 7

### Електронні явища переносу в перехідних рідких металах

Теорія перехідних неупорядкованих металів починалась з праці Еванса, Грінвуда, Лойда [162], де було запропоноване узагальнення формули Займана на випадок перехідних рідких металів. Це узагальнення полягало у тому, що формфактор псевдопотенціалу був замінений на одночастинкову  $t$ -матрицю. З точки зору теорії збурень, така заміна відповідає підсумуванню певної підпоследовності ряду теорії збурень. З точки зору теорії розсіювання, це відповідає врахуванню багатократного розсіювання електронів на кожному конкретному іоні. Надалі ця формула широко використовувалась для обчислення електроопору перехідних рідких металів [163] - [168]. Непогане узгодження теоретичних і експериментальних даних щодо електроопору знецінюється тим фактом, що для перехідних неупорядкованих металів  $t$ -матрицю неможливо обчислити з перших принципів, а використання модельних виразів зводить відміну між формулами Займана і Еванса, Грінвуда, Лойда до мінімуму. Крім того, такий

підхід навіть у принципі не дозволяє описати цілий ряд електронних явищ переносу, наприклад ефект Хола. Тому надалі ми надамо перевагу моделям із складною за структурою електронною підсистемою.

Найбільшою мірою електрони провідності нагадують поведінку вільних електронів у простих металів, де електронна підсистема утворюється колективізацією зовнішніх  $s$ - або  $s$ - $p$  електронів. Реально вони завжди зберігають певні риси атомарного стану, в якому вони знаходились до утворення металу з окремих атомів. У простих металів це виявляється у першу чергу в тому, що доброю хвильовою функцією електронів провідності у нульовому наближенні є не плоска хвиля, а повністю ортогоналізована плоска хвиля. На відміну від плоских хвиль, які ортогональні лише одна одній, ортогоналізовані плоскі хвилі ортогональні також і атомарним хвильовим функціям тих електронів, що не колективізуються, тобто утворюють іонні остови. Тільки надзвичайна складність використання такого нульового наближення залишає в ужитку надзвичайно популярне досі наближення, коли як нульове наближення береться звичайна плоска хвиля. Ще більшою мірою сказане стосується перехідних металів, де електрони провідності утворюються за рахунок колективізації різних за атомарною поведінкою  $s$ - і  $d$ - електронів. Традиційною при розгляді перехідних кристалічних металів є так звана двозонна модель металу. В її рамках розглядаються дві електронні підсистеми, що поведуться подібно до вільного електронного газу, але мають різні закони дисперсії. Нижче ми цю модель розглянемо детальніше у застосуванні до неупорядкованих перехідних металів.

## 7.1. Гамільтоніан та оператори потоків (слабкий зв'язок)

У разі двох електронних підсистем польовий оператор електронної підсистеми подамо такою сумою польових операторів окремих електронних підсистем:

$$(7.1) \quad \psi^+(\mathbf{r}, t) = \psi_a^+(\mathbf{r}, t) + \psi_b^+(\mathbf{r}, t) ,$$

$$(7.2) \quad \psi(\mathbf{r}, t) = \psi_a(\mathbf{r}, t) + \psi_b(\mathbf{r}, t) .$$

Тут  $\psi_a(\mathbf{r}, t)$ ,  $\psi_a^+(\mathbf{r}, t)$  - польові оператори  $s$ -електронів,  $\psi_b(\mathbf{r}, t)$ ,  $\psi_b^+(\mathbf{r}, t)$  - польові оператори  $d$ -електронів. Кожний із польових операторів задовольняє традиційним для фермі-частинок антикомутаційним співвідношенням типу:

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

$$\begin{aligned}\psi_a^+(\mathbf{r},t)\psi_a^+(\mathbf{r}',t) + \psi_a^+(\mathbf{r}',t)\psi_a^+(\mathbf{r},t) &= 0, \\ \psi_a(\mathbf{r},t)\psi_a(\mathbf{r}',t) + \psi_a(\mathbf{r}',t)\psi_a(\mathbf{r},t) &= 0\end{aligned}$$

та

$$\begin{aligned}\psi_b^+(\mathbf{r},t)\psi_b(\mathbf{r}',t) + \psi_b(\mathbf{r}',t)\psi_b^+(\mathbf{r},t) &= \delta(\mathbf{r}'-\mathbf{r}), \\ \psi_b^+(\mathbf{r},t)\psi_b^+(\mathbf{r}',t) + \psi_b^+(\mathbf{r}',t)\psi_b^+(\mathbf{r},t) &= 0, \\ \psi_b(\mathbf{r},t)\psi_b(\mathbf{r}',t) + \psi_b(\mathbf{r}',t)\psi_b(\mathbf{r},t) &= 0.\end{aligned}$$

Для того щоб зберегти для електронної підсистеми традиційну структуру оператора густини електронного газу

$$(7.3) \quad n(\mathbf{r},t) = n_a(\mathbf{r},t) + n_b(\mathbf{r},t),$$

де

$$n_a(\mathbf{r},t) = \psi_a^+(\mathbf{r},t)\psi_a(\mathbf{r},t)$$

- оператор густини  $s$ -електронів,

$$n_b(\mathbf{r},t) = \psi_b^+(\mathbf{r},t)\psi_b(\mathbf{r},t)$$

- оператор густини  $d$ -електронів, тобто, щоб мало місце співвідношення

$$\psi^+(\mathbf{r},t)\psi(\mathbf{r},t) = \psi_a^+(\mathbf{r},t)\psi_a(\mathbf{r},t) + \psi_b^+(\mathbf{r},t)\psi_b(\mathbf{r},t),$$

польові оператори різних електронних підсистем мають задовольняти таким умовам антикомутації:

$$\begin{aligned}\psi_a^+(\mathbf{r},t)\psi_b(\mathbf{r}',t) + \psi_b(\mathbf{r}',t)\psi_a^+(\mathbf{r},t) &= 0, \\ \psi_b^+(\mathbf{r},t)\psi_a(\mathbf{r}',t) + \psi_a(\mathbf{r}',t)\psi_b^+(\mathbf{r},t) &= 0.\end{aligned}$$

Тобто певна взаємодія між електронами різних підсистем існує, але їм не заборонено знаходитись в одній і тій самій точці простору. Аналогічно

$$\begin{aligned}\psi_a^+(\mathbf{r},t)\psi_b^+(\mathbf{r}',t) + \psi_b^+(\mathbf{r}',t)\psi_a^+(\mathbf{r},t) &= 0, \\ \psi_a(\mathbf{r},t)\psi_b(\mathbf{r}',t) + \psi_b(\mathbf{r}',t)\psi_a(\mathbf{r},t) &= 0.\end{aligned}$$

Тепер оператор кількості електронів електронної системи буде таким

$$(7.4) \quad N(t) = N_a(t) + N_b(t),$$

де

$$N_a(t) = \int_V d\mathbf{r} n_s(\mathbf{r},t),$$

$$N_b(t) = \int_V d\mathbf{r} n_d(\mathbf{r},t)$$

- оператори кількостей електронів окремих електронних підсистем.

У зображенні вторинного квантування за плоскими хвилями польові оператори можна записати так:

$$(7.5) \quad \psi_a(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}(t) |\mathbf{k}\rangle,$$

$$(7.6) \quad \psi_a^+(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) \langle \mathbf{k} |.$$

$$(7.7) \quad \psi_b(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}(t) |\mathbf{k}\rangle,$$

$$(7.8) \quad \psi_b^+(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+(t) \langle \mathbf{k} |.$$

Тут  $a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}}^+$  - оператори народження і знищення  $S$ -електронів у стані з хвильовим вектором  $\mathbf{k}$ ,  $b_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{k}}^+$  - оператори народження і знищення  $d$ -електронів у тому ж стані, Фактично таке зображення аналогічне до зображення польового оператора всієї електронної підсистеми у вигляді:

$$(7.9) \quad \psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}(t) |\mathbf{k}\rangle + \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}(t) |\mathbf{k}\rangle,$$

$$(7.10) \quad \psi^+(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) \langle \mathbf{k} | + \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+(t) \langle \mathbf{k} |.$$

Фактично таке зображення забезпечує кожному електрону провідності можливість належності як до однієї, так і до іншої електронної підсистеми. Різниця між цими підсистемами поки що має цілком формальний характер. Якщо хвильовий вектор в останніх сумах приймає всі можливі значення, то наведене розкладення відповідає переповненому базису плоских хвиль у зображенні польового оператора електронної системи, що не припустимо в ідеології вторинного квантування. Вихід легко може бути знайденим, якщо дозволити електронам кожного сорту займати не всі можливі значення, а лише половину з них. Наприклад, якщо всі стани перенумерувати, то  $S$ -електрони займають лише стани з парними номерами, а  $d$ -електрони - лише з непарними номерами. Тоді базис переходу до зображення вторинного квантування буде повним. При цьому це ніяк не відіб'ється на недіагональних матричних елементах, обчислених за такими станами, але зробить нульовими діагональні матричні елемента, зокрема для станів, що належатимуть електронам різних підсистем  $\Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 0$ . Останнє означає, що електрони різних підсистем не можуть одночасно знаходитись

у стані з одним і тим самим значенням хвильового вектора. Якщо через польові оператори оператор кількості електронів

$$(7.11) \quad N(t) = N_a(t) + N_b(t) ,$$

можна подати так

$$N_a(t) = \int_V d\mathbf{r} \psi_s^+(\mathbf{r},t) \psi_s(\mathbf{r},t) ,$$

$$N_b(t) = \int_V d\mathbf{r} \psi_d^+(\mathbf{r},t) \psi_d(\mathbf{r},t) ,$$

то через оператори народження і знищення електронів у станах з відповідними значеннями хвильового вектора, внаслідок зроблених зауважень щодо вибору базису, матимуть місце аналогічні співвідношення:

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

$$N_b(t) = \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+(t) b_{\mathbf{k}}(t) .$$

З антикомутиційних співвідношень для польових операторів випливають співвідношення для операторів у зображенні вторинного квантування за плоскими хвилями:

$$a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}'}(t) + a_{\mathbf{k}'}(t) a_{\mathbf{k}}^+(t) = \Delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) ,$$

$$a_{\mathbf{k}}(t) a_{\mathbf{k}'}(t) + a_{\mathbf{k}'}(t) a_{\mathbf{k}}(t) = 0 ,$$

$$a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}'}^+(t) + a_{\mathbf{k}'}^+(t) a_{\mathbf{k}}^+(t) = 0 ,$$

$$b_{\mathbf{k}}^+(t) b_{\mathbf{k}'}(t) + b_{\mathbf{k}'}(t) b_{\mathbf{k}}^+(t) = \Delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) ,$$

$$b_{\mathbf{k}}(t) b_{\mathbf{k}'}(t) + b_{\mathbf{k}'}(t) b_{\mathbf{k}}(t) = 0 ,$$

$$b_{\mathbf{k}}^+(t) b_{\mathbf{k}'}^+(t) + b_{\mathbf{k}'}^+(t) b_{\mathbf{k}}^+(t) = 0 ,$$

$$a_{\mathbf{k}}^+(t) b_{\mathbf{k}'}(t) + b_{\mathbf{k}'}(t) a_{\mathbf{k}}^+(t) = 0 ,$$

$$b_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}'}(t) + a_{\mathbf{k}'}(t) b_{\mathbf{k}}^+(t) = 0 ,$$

$$b_{\mathbf{k}}(t) a_{\mathbf{k}'}(t) + b_{\mathbf{k}'}(t) a_{\mathbf{k}}(t) = 0 ,$$

$$b_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}'}^+(t) + a_{\mathbf{k}'}^+(t) b_{\mathbf{k}}^+(t) = 0 .$$



Оператор густини гамільтоніану електронної системи, виражений через польові оператори  $\psi(\mathbf{r}, t)$ ,  $\psi^+(\mathbf{r}, t)$ , формально має такий самий вигляд як і раніше

$$(7.12) \quad h(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{m} \nabla \psi^+(\mathbf{r}, t) \nabla \psi(\mathbf{r}, t) + \sum_{n=1}^{N_i} \psi^+(\mathbf{r}, t) U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \psi(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{2} \int_V d\mathbf{r}' \psi^+(\mathbf{r}, t) \psi^+(\mathbf{r}', t) V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}', t) \psi(\mathbf{r}, t) + i\mu_B H \psi^+(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi(\mathbf{r}, t).$$

Перейшовши до польових операторів окремих електронних підсистем у зображенні вторинного квантування за плоскими хвилями, ми отримаємо такий вираз для оператора гамільтона системи

$$(7.13) \quad H(t) = H_0(t) + H_W(t) + H_\Delta(t) + H_V(t),$$

де

$$(7.14) \quad H_0(t) = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{a\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) + \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{b\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+(t) b_{\mathbf{k}}(t) + i\mu_B H \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) \frac{\partial a_{\mathbf{k}}(t)}{\partial \varphi} + i\mu_B H \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+(t) \frac{\partial b_{\mathbf{k}}(t)}{\partial \varphi}$$

- гамільтоніан двох електронних підсистем вільних електронів у зовнішньому сталому й однорідному магнітному полі,

$$(7.15) \quad H_W(t) = V^{-1} \sum_{\mathbf{q}}' w_a(\mathbf{q}) \rho^i(\mathbf{q}, t) \rho_a^e(-\mathbf{q}, t) + V^{-1} \sum_{\mathbf{q}}' w_b(\mathbf{q}) \rho^i(\mathbf{q}, t) \rho_b^e(-\mathbf{q}, t)$$

- гамільтоніан взаємодії обох електронних підсистем з полем іонів,

$$(7.16) \quad H_\Delta(t) = V^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}' w_{ab}(\mathbf{q}) \rho^i(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}}^+(t) b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) +$$

$$+V^{-1} \sum'_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} w_{ba}(\mathbf{q}) \rho^i(\mathbf{q}, t) b_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t)$$

- гамільтоніан гібридизації станів електронів обох підсистем,

$$(7.17) \quad H_V(t) = (2V)^{-1} \sum'_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} v(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'}(t) a_{\mathbf{k}}(t) +$$

$$+ (2V)^{-1} \sum'_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} v(\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'}(t) a_{\mathbf{k}}(t) +$$

$$+ (2V)^{-1} \sum'_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} v(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) b_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'}(t) a_{\mathbf{k}}(t) +$$

$$+ (2V)^{-1} \sum'_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} v(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^+(t) b_{\mathbf{k}'}(t) a_{\mathbf{k}}(t) +$$

$$+ (2V)^{-1} \sum'_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} v(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'}(t) b_{\mathbf{k}}(t) +$$

$$+ (2V)^{-1} \sum'_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} v(\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) b_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'}(t) a_{\mathbf{k}}(t) +$$

$$+ (2V)^{-1} \sum'_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} v(\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^+(t) b_{\mathbf{k}'}(t) a_{\mathbf{k}}(t) +$$

$$+ (2V)^{-1} \sum'_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} v(\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'}(t) b_{\mathbf{k}}(t) +$$

$$+ (2V)^{-1} \sum'_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} v(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) b_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^+(t) b_{\mathbf{k}'}(t) a_{\mathbf{k}}(t) +$$

$$+ (2V)^{-1} \sum'_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} v(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) b_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'}(t) b_{\mathbf{k}}(t) +$$

$$+ (2V)^{-1} \sum'_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} v(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^+(t) b_{\mathbf{k}'}(t) b_{\mathbf{k}}(t) +$$

$$+ (2V)^{-1} \sum'_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} v(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) b_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^+(t) b_{\mathbf{k}'}(t) b_{\mathbf{k}}(t) +$$

$$\begin{aligned}
& + (2V)^{-1} \sum'_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} v(\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^+(t) b_{\mathbf{k}'}(t) b_{\mathbf{k}}(t) + \\
& + (2V)^{-1} \sum'_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} v(\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) b_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'}(t) b_{\mathbf{k}}(t) + \\
& + (2V)^{-1} \sum'_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} v(\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) b_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^+(t) b_{\mathbf{k}'}(t) a_{\mathbf{k}}(t) + \\
& + (2V)^{-1} \sum'_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} v(\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) b_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^+(t) b_{\mathbf{k}'}(t) b_{\mathbf{k}}(t)
\end{aligned}$$

- гамільтоніан електрон-електронної взаємодії. Наведений гамільтоніан, якщо не звертати увагу на різницю відповідних індексів, що носять поки що абсолютно формальний характер, еквівалентний гамільтоніану електронної підсистеми з одним гатунком електронів. Ніяких додаткових наближень ще зроблено не було. Працюючи з наведеним гамільтоніаном, ми для будь-яких властивостей не отримуємо ніяких нових результатів. Найпростішій моделі фізично різних двох електронних підсистем відповідає уявлення про те, що електрони обох підсистем відрізняються ефективними масами, потенціалами електрон-іонної взаємодії та наявністю потенціалу гібридизації, що відрізняється від потенціалів електрон-іонної взаємодії. Фактично ж йдеться про одні й ті самі електрони, що можуть перебувати у станах з різними значеннями цих параметрів. Наявність потенціалу гібридизації якраз і підкреслює останню можливість. Таким чином, переходу до фізично різних електронних підсистем відповідають такі наближення:

$$(7.18) \quad \varepsilon_{a\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_a}$$

- енергія вільних електронів гатунку  $a$ ,  $m_a$  - їх ефективна маса,

$$(7.19) \quad \varepsilon_{b\mathbf{k}} = \Delta \pm \frac{\hbar^2 k^2}{2m_b}$$

- енергія вільних електронів гатунку  $b$ ,  $m_b$  - їх ефективна маса,  $w_a(q)$ ,  $w_b(q)$  - формфактори потенціалів взаємодії електронів відповідних підсистем з іонами,  $w_{ab}(q)$ ,  $w_{ba}(q)$  - формфактори потенціалів гібридизації станів електронів різних підсистем. Зауважимо, що у точному гамільтоніані останні чотири матричні елементи збігаються. Саме в уявленні про їх відмінність, разом з відмінністю відповідних ефективних

мас, і полягає модельність запропонованого гамільтоніану. Спрямувавши ці відмінності до нуля, ми повернемося до точного гамільтоніану. Найбільш радикальним припущенням щодо властивостей окремих електронних підсистеми є припущення про те, що кожна з них характеризується своїм законом розподілу, яким є функція Фермі - Дірака, і своїм хвильовим вектором Фермі.

Далі ми перейдемо до традиційного у методі кінетичного рівняння наближення самоузгодженого поля при врахуванні електрон-електронної взаємодії

$$(7.20) \quad H_V(t) = V^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}}' v(\mathbf{q}) \langle \rho^e(\mathbf{q}, t) \rangle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) + \\ + V^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}}' v(\mathbf{q}) \langle \rho^e(\mathbf{q}, t) \rangle b_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) + \\ + (2V)^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}}' v(\mathbf{q}) \langle \rho^e(\mathbf{q}, t) \rangle a_{\mathbf{k}}^+(t) b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) + \\ + V^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}}' v(\mathbf{q}) \langle \rho^e(\mathbf{q}, t) \rangle b_{\mathbf{k}}^+(t) b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) ,$$

де

$$\langle \rho^e(\mathbf{q}, t) \rangle = \langle \rho_a^e(\mathbf{q}, t) \rangle + \langle \rho_b^e(\mathbf{q}, t) \rangle$$

- фур'є-образ оператора сукупної густини електронного газу. Гамільтоніан у наближенні самоузгодженого поля тепер запишеться так

$$(7.21) \quad H(t) = H_0(t) + H_W(t) + H_{\Delta}(t) ,$$

де  $H_0(t)$  залишається незмінним. Решта доданків стане наступними:

$$H_W(t) = V^{-1} \sum_{\mathbf{q}}' W_a(\mathbf{q}, t) \rho_a^e(-\mathbf{q}, t) + \\ + V^{-1} \sum_{\mathbf{q}}' W_b(\mathbf{q}, t) \rho_b^e(-\mathbf{q}, t) ,$$

$$H_{\Delta}(t) = V^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}' W_{ab}(\mathbf{q}, t) [a_{\mathbf{k}}^+(t) b_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) + b_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t)] .$$

У свою чергу:

$$W_a(\mathbf{q}, t) = w_a(q) \rho^i(\mathbf{q}, t) + v(q) \rho^e(\mathbf{q}, t) , \\ W_b(\mathbf{q}, t) = w_b(q) \rho^i(\mathbf{q}, t) + v(q) \rho^e(\mathbf{q}, t) ,$$

$$W_{ab}(\mathbf{q}, t) = w_{ab}(q) \rho^i(\mathbf{q}, t) + v(q) \rho^e(\mathbf{q}, t),$$

$$W_{ba}(\mathbf{q}, t) = W_{ab}(\mathbf{q}, t).$$

У лінійному за псевдопотенціалом електрон-іонної взаємодії наближенні й без врахування динаміки іонної підсистеми гамільтоніан електронної системи матиме вигляд

$$W_a(\mathbf{q}) = \frac{w_a(q)}{\varepsilon(q)} \rho^i(\mathbf{q}),$$

$$W_b(\mathbf{q}) = \frac{w_b(q)}{\varepsilon(q)} \rho^i(\mathbf{q}),$$

$$W_{ab}(\mathbf{q}) = \frac{w_{ab}(q)}{\varepsilon(q)} \rho^i(\mathbf{q}).$$

Діелектрична проникність електронної системи має традиційну для наближення випадкових фаз структуру

$$(7.22) \quad \varepsilon(\mathbf{q}) = 1 + v(q) \pi(\mathbf{q}),$$

де поляризаційний оператор електронної системи у наближенні випадкових фаз є сумою поляризаційних операторів окремих електронних підсистем

$$(7.23) \quad \pi(\mathbf{q}) = \pi_a(\mathbf{q}) + \pi_b(\mathbf{q}).$$

Останній результат аналогічний до випадку двох електронних підсистем, що відрізняються лише спінами і, відповідно, енергетичними спектрами, оскільки аналогія між двома випадками очевидна.

Відповідним чином зміниться і решта операторів. У межах використаних вище модельних припущень оператор електричного струму матиме вигляд

$$(7.24) \quad \mathbf{I}_\sigma(t) = \mathbf{I}_{a\sigma}(t) + \mathbf{I}_{b\sigma}(t),$$

де

$$\mathbf{I}_{a\sigma}(t) = \frac{e\hbar}{m_a} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t),$$

$$\mathbf{I}_{b\sigma}(t) = \frac{e\hbar}{m_b} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} b_{\mathbf{k}}^+(t) b_{\mathbf{k}}(t).$$

Аналогічно для оператора потоку тепла

$$(7.25) \quad \mathbf{I}_\kappa(t) = \mathbf{I}_{a\kappa}(t) + \mathbf{I}_{b\kappa}(t),$$

$$\mathbf{I}_{a\kappa}(t) = \frac{\hbar}{m_a} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} (\varepsilon_{a\mathbf{k}} - \mu) a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t),$$

$$\mathbf{I}_{bk}(t) = \frac{\hbar}{m_b} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} (\varepsilon_{bk} - \mu) b_{\mathbf{k}}^+(t) b_{\mathbf{k}}(t).$$

Видно, що у використаному наближенні оператори, які характеризують електронну систему, є сумою операторів, що характеризують кожен з електронних підсистем. Ця властивість зберігається для всіх операторів, які визначаються через діагональні матричні елементи у зображенні вторинного квантування за плоскими хвилями.

## 7.2. Електропровідність

Оскільки у відсутності зовнішнього електромагнітного поля неупорядкований метал є однорідною та ізотропною системою, тензор електропровідності є діагональним і має однакові діагональні компоненти. Тому достатньо знайти одну з компонент тензора електропровідності. Складемо рівняння для загаяних функцій Гріна, побудованих на операторах електричного струму, зумовленого окремими електронними підсистемами, що визначають електропровідність перехідного рідкого металу. Для цього використаємо наведений вище гамільтоніан електронної системи. Рівняння руху для зазначених функцій Гріна після застосування до нього перетворення Фур'є за часом матимуть вигляд:

$$(7.26) \quad \hbar\omega \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) I_z(0) \right\rangle + \\ + V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W_a(-\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\ \left. - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) W_a(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} \\ + V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W_{ab}(-\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\ \left. - \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) W_{ba}(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\},$$

$$(7.27) \quad \hbar\omega \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}}^+(t) b_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \left\langle b_{\mathbf{k}}^+(0) b_{\mathbf{k}}(0) I_z(0) \right\rangle + \\ + V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}}^+(t) W_b(-\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right.$$

$$\begin{aligned}
& - \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) W_b(\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \Big\} \\
& + V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}}^+(t) W_{ba}(-\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\
& \left. - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) W_{ab}(\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\}.
\end{aligned}$$

Для функцій Гріна, що входять у праву частину останніх рівнянь, у свою чергу, складемо рівняння руху. Таким чином можна отримати нескінченну систему рівнянь руху відносно шуканих функцій Гріна і функцій Гріна старших порядків. У наближенні самоузгодженого поля й у другому порядку теорії збурень рівняння ланцюжка для шуканої функції Гріна будуть такими

$$\begin{aligned}
& (\varepsilon_{\mathbf{a}\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{a}\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W_a(-\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\
& = V^{-1} \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W_a(-\mathbf{q}) W_a(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\
& \left. - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) W_a(\mathbf{q}) W_a(-\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& (\varepsilon_{\mathbf{a}\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{a}\mathbf{k}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) W_a(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\
& = V^{-1} \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) W_a(\mathbf{q}) W_a(-\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\
& \left. - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W_a(\mathbf{q}) W_a(-\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& (\varepsilon_{b\mathbf{k}} - \varepsilon_{b\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}}^+(t) W_b(-\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\
& = V^{-1} \left\{ \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}}^+(t) W_b(-\mathbf{q}) W_b(\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\
& \left. - \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) W_b(\mathbf{q}) W_b(-\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\},
\end{aligned}$$

$$(\varepsilon_{b\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{b\mathbf{k}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) W_b(\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} =$$

$$\begin{aligned}
&= V^{-1} \left\{ \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) W_b(\mathbf{q}) W_b(-\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\
&\quad \left. - \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}}^+(t) W_b(\mathbf{q}) W_b(-\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\}, \\
&(\varepsilon_{a\mathbf{k}} - \varepsilon_{b\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W_{ab}(-\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\
&= V^{-1} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W_{ab}(-\mathbf{q}) W_{ba}(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \\
&(\varepsilon_{b\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{a\mathbf{k}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) W_{ba}(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\
&= -V^{-1} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W_{ab}(\mathbf{q}) W_{ba}(-\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}, \\
&(\varepsilon_{b\mathbf{k}} - \varepsilon_{a\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}}^+(t) W_{ba}(-\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\
&= V^{-1} \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}}^+(t) W_{ba}(-\mathbf{q}) W_{ab}(\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \\
&(\varepsilon_{a\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{b\mathbf{k}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) W_b(\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\
&= - \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}}^+(t) W_b(\mathbf{q}) W_b(-\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}.
\end{aligned}$$

Тут штрихи у знаків сум, як і раніше, означають відсутність у них доданків, що містять слабо зв'язані середні. У цьому параграфі ми обмежимося найнижчим наближенням за псевдопотенціалом при знаходженні шуканої функції Гріна. Це означає, що в останніх двох рівняннях слід опустити у правих частинах вільні члени та доданки, що містять суми, а самоузгоджене поле розраховувати у лінійному за псевдопотенціалом наближенні.

Для того щоб зробити цю систему рівнянь замкненою відносно шуканої функції Гріна, необхідно виконати наступне розчеплення

$$\begin{aligned}
&\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W_a(\mathbf{q}) W_a(-\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \approx \\
&\approx \frac{w_a^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega},
\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
& \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) W_a(-\mathbf{q}) W_a(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \approx \\
& \approx \frac{w_a^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}, \\
& \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}}^+(t) W_b(\mathbf{q}) W_b(-\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \approx \\
& \approx \frac{w_b^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}}^+(t) b_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}, \\
& \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) W_b(-\mathbf{q}) W_b(\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \approx \\
& \approx \frac{w_b^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}, \\
& \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W_{ab}(\mathbf{q}) W_{ba}(-\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \approx \\
& \approx \frac{w_{ab}^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}, \\
& \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}}^+(t) W_{ba}(\mathbf{q}) W_{ab}(-\mathbf{q}) b_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \approx \\
& \approx \frac{w_{ab}^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}}^+(t) b_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}.
\end{aligned}$$

Це розчеплення абсолютно аналогічне до випадку простих металів. Тут ми ввели статичний структурний фактор іонної підсистеми

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

де усереднення здійснюється за допомогою матриці густини з гамільтоніаном лише іонної підсистеми. Тепер кожна із систем, що складаються з п'яти рівнянь, стає замкненою відносно шуканої функції Гріна й її можна звести до двох наступних рівнянь

$$\begin{aligned}
(7.28) \quad \hbar\omega \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} &= \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) I_z(0) \right\rangle + \\
&+ \frac{2N}{V^2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{w_a^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q)^*
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& * \left\{ \frac{\langle\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)a_{\mathbf{k}}(t)I_z(0) \rangle\rangle_{\omega}}{\varepsilon_{a\mathbf{k}} - \varepsilon_{a\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega} - \frac{\langle\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)I_z(0) \rangle\rangle_{\omega}}{\varepsilon_{a\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{a\mathbf{k}} + \hbar\omega} \right\} + \\
& \quad + \frac{2N}{V^2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{w_{ab}^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) * \\
& * \left\{ \frac{1}{\varepsilon_{a\mathbf{k}} - \varepsilon_{b\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega} - \frac{1}{\varepsilon_{b\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{a\mathbf{k}} + \hbar\omega} \right\} \langle\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)a_{\mathbf{k}}(t)I_z(0) \rangle\rangle_{\omega}, \\
& \quad . \hbar\omega \langle\langle b_{\mathbf{k}}^+(t)b_{\mathbf{k}}(t)I_z(0) \rangle\rangle_{\omega} = \langle b_{\mathbf{k}}^+(0)b_{\mathbf{k}}(0)I_z(0) \rangle + \\
& \quad + \frac{2N}{V^2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{w_b^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) * \\
& * \left\{ \frac{\langle\langle b_{\mathbf{k}}^+(t)b_{\mathbf{k}}(t)I_z(0) \rangle\rangle_{\omega}}{\varepsilon_{b\mathbf{k}} - \varepsilon_{b\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega} - \frac{\langle\langle b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t)b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)I_z(0) \rangle\rangle_{\omega}}{\varepsilon_{b\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{b\mathbf{k}} + \hbar\omega} \right\} + \\
& \quad + \frac{2N}{V^2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{w_{ab}^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) * \\
& * \left\{ \frac{1}{\varepsilon_{b\mathbf{k}} - \varepsilon_{a\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega} - \frac{1}{\varepsilon_{a\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{b\mathbf{k}} + \hbar\omega} \right\} \langle\langle b_{\mathbf{k}}^+(t)b_{\mathbf{k}}(t)I_z(0) \rangle\rangle_{\omega}.
\end{aligned}$$

Отримані інтегральні рівняння відносно фур'є-образів шуканих функцій Гріна розв'язуються точно лише у статичному випадку. У разі зовнішнього змінного електричного поля, частота якого значно менша характерної частоти електронів, що відповідає енергії Фермі, розв'язок так само може бути легко отриманий. В останньому разі можна знехтувати залежністю від частоти ядер інтегральних рівнянь. Враховуючи відому операторну тотожність

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{x + i\delta} = P \frac{1}{x} - i\pi\delta(x),$$

рівнянням відносно шуканих функцій Гріна можна надати вигляду

$$\begin{aligned}
& \frac{N}{(2\pi)^2 \hbar V} \int d\mathbf{q} \frac{w_a^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) \delta(\varepsilon_{a\mathbf{k}} - \varepsilon_{a\mathbf{k}+\mathbf{q}})^* \\
& * \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} = \\
& + \frac{2N}{(2\pi)^2 \hbar V} \int d\mathbf{q} \frac{w_{ab}^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) \delta(\varepsilon_{a\mathbf{k}} - \varepsilon_{b\mathbf{k}+\mathbf{q}})^* \\
& * \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \\
& - i\omega \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \frac{i}{\hbar} \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) I_z(0) \right\rangle,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{N}{(2\pi)^2 \hbar V} \int d\mathbf{q} \frac{w_a^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) \delta(\varepsilon_{a\mathbf{k}} - \varepsilon_{a\mathbf{k}+\mathbf{q}})^* \\
& * \left\{ \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}}^+(t) b_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} = \\
& + \frac{2N}{(2\pi)^2 \hbar V} \int d\mathbf{q} \frac{w_{ab}^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) \delta(\varepsilon_{b\mathbf{k}} - \varepsilon_{a\mathbf{k}+\mathbf{q}})^* \\
& * \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}}^+(t) b_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \\
& - i\omega \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}}^+(t) b_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \frac{i}{\hbar} \left\langle b_{\mathbf{k}}^+(0) b_{\mathbf{k}}(0) I_z(0) \right\rangle.
\end{aligned}$$

Тут ми традиційним чином перейшли від підсумування за хвильовим вектором до інтегрування. Для малих частот, так само як і у статичному випадку, як це вже обговорювалось вище для однозонної моделі метала, останні інтегральні рівняння фактично є алгебраїчними:

$$\begin{aligned}
[\tau_a^{-1}(k) - i\omega] \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} &= \frac{i}{\hbar} \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) I_z(0) \right\rangle, \\
[\tau_b^{-1}(k) - i\omega] \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}}^+(t) b_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} &= \frac{i}{\hbar} \left\langle b_{\mathbf{k}}^+(0) b_{\mathbf{k}}(0) I_z(0) \right\rangle,
\end{aligned}$$

де ми ввели наступні позначення:

$$(7.29) \quad \tau_a^{-1}(k) = \frac{1}{(2\pi)^2 \hbar v} \int d\mathbf{q} \frac{w_a^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) \delta(\varepsilon_{a\mathbf{k}} - \varepsilon_{a\mathbf{k}+\mathbf{q}})^* \\ * \{1 - \cos[\mathbf{k} \wedge \mathbf{k} + \mathbf{q}]\} = \\ + \frac{2}{(2\pi)^2 \hbar v} \int d\mathbf{q} \frac{w_{ab}^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) \delta(\varepsilon_{a\mathbf{k}} - \varepsilon_{b\mathbf{k}+\mathbf{q}}) ,$$

$$(7.30) \quad \tau_b^{-1}(k) = \frac{1}{(2\pi)^2 \hbar v} \int d\mathbf{q} \frac{w_b^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) \delta(\varepsilon_{b\mathbf{k}} - \varepsilon_{b\mathbf{k}+\mathbf{q}})^* \\ * \{1 - \cos[\mathbf{k} \wedge \mathbf{k} + \mathbf{q}]\} = \\ + \frac{2}{(2\pi)^2 \hbar v} \int d\mathbf{q} \frac{w_{ab}^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) \delta(\varepsilon_{b\mathbf{k}} - \varepsilon_{a\mathbf{k}+\mathbf{q}}) .$$

Фактично ми ввели у розгляд часи релаксації для кожної з електронних підсистем. У нульовому наближенні за псевдопотенціалом можна отримати наступні вирази для вільних членів рівнянь:

$$\langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) I_z(0) \rangle = \frac{e\hbar}{m_a} \sum_{\mathbf{k}'} k'_z \langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) a_{\mathbf{k}'}^+(0) a_{\mathbf{k}'}(0) \rangle + \\ + \frac{e\hbar}{m_b} \sum_{\mathbf{k}'} k'_z \langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) b_{\mathbf{k}'}^+(0) b_{\mathbf{k}'}(0) \rangle , \\ \langle b_{\mathbf{k}}^+(0) b_{\mathbf{k}}(0) I_z(0) \rangle = \frac{e\hbar}{m_b} \sum_{\mathbf{k}'} k'_z \langle b_{\mathbf{k}}^+(0) b_{\mathbf{k}}(0) b_{\mathbf{k}'}^+(0) b_{\mathbf{k}'}(0) \rangle + \\ + \frac{e\hbar}{m_a} \sum_{\mathbf{k}'} k'_z \langle b_{\mathbf{k}}^+(0) b_{\mathbf{k}}(0) a_{\mathbf{k}'}^+(0) a_{\mathbf{k}'}(0) \rangle .$$

Розраховуючи вільні члени для невзаємодіючого електронного газу за допомогою теореми Віка - Блоха - Домінісіса, отримуємо

$$\langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) a_{\mathbf{k}'}^+(0) a_{\mathbf{k}'}(0) \rangle = \\ = \langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) \rangle \langle a_{\mathbf{k}'}^+(0) a_{\mathbf{k}'}(0) \rangle + \langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}'}(0) \rangle \langle a_{\mathbf{k}}(0) a_{\mathbf{k}'}^+(0) \rangle ,$$

$$\begin{aligned} & \langle a_{\mathbf{k}}^+(0)a_{\mathbf{k}}(0)b_{\mathbf{k}'}^+(0)b_{\mathbf{k}'}(0) \rangle = \\ & = \langle a_{\mathbf{k}}^+(0)a_{\mathbf{k}}(0) \rangle \langle b_{\mathbf{k}'}^+(0)b_{\mathbf{k}'}(0) \rangle + \langle a_{\mathbf{k}}^+(0)b_{\mathbf{k}'}(0) \rangle \langle a_{\mathbf{k}}(0)b_{\mathbf{k}'}^+(0) \rangle, \end{aligned}$$

У свою чергу,

$$\begin{aligned} \langle a_{\mathbf{k}}^+(0)a_{\mathbf{k}'}(0) \rangle &= \langle a_{\mathbf{k}}^+(0)a_{\mathbf{k}}(0) \rangle \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'), \\ \langle a_{\mathbf{k}}(0)a_{\mathbf{k}'}^+(0) \rangle &= \langle a_{\mathbf{k}}(0)a_{\mathbf{k}}^+(0) \rangle \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'), \\ \langle a_{\mathbf{k}}^+(0)b_{\mathbf{k}'}(0) \rangle &= 0, \\ \langle a_{\mathbf{k}}(0)b_{\mathbf{k}'}^+(0) \rangle &= 0. \end{aligned}$$

І, за означенням,

$$n_a(k) = \langle a_{\mathbf{k}}^+(0)a_{\mathbf{k}}(0) \rangle$$

є функцією Фермі - Дірака для першої з електронних підсистем. Відповідно

$$\langle a_{\mathbf{k}}(0)a_{\mathbf{k}}^+(0) \rangle = 1 - n_a(k)$$

Оскільки

$$\sum_{\mathbf{k}} k_z n_a(k) = 0,$$

то остаточний вираз для вільного члена першого інтегрального рівняння буде таким

$$(7.31) \quad \langle a_{\mathbf{k}}^+(0)a_{\mathbf{k}}(0)I_z(0) \rangle = \frac{e\hbar}{m_a} k_z n_a(k) [1 - n_a(k)].$$

Аналогічний результат може бути отриманим і для другої електронної підсистеми

$$(7.32) \quad \langle b_{\mathbf{k}}^+(0)b_{\mathbf{k}}(0)I_z(0) \rangle = \frac{e\hbar}{m_b} k_z n_b(k) [1 - n_b(k)].$$

Для шуканих функцій Гріна тепер можна написати такі остаточні вирази:

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)a_{\mathbf{k}}(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} &= i \frac{e}{m_a} k_z \frac{n_a(k) [1 - n_a(k)]}{\tau_a^{-1}(k) - i\omega}, \\ \left\langle \left\langle b_{\mathbf{k}}^+(t)b_{\mathbf{k}}(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} &= i \frac{e}{m_b} k_z \frac{n_b(k) [1 - n_b(k)]}{\tau_b^{-1}(k) - i\omega}. \end{aligned}$$

Функція Гріна, що визначає електропровідність рідкого металу, тепер матиме вигляд:

$$(7.33) \quad \langle\langle I_z(t)I_z(0) \rangle\rangle_\omega = -i \frac{e^2 \hbar}{m_a^2} \sum_{\mathbf{k}} k_z^2 \frac{n_a(k)[1-n_a(k)]}{\tau_a(k)-i\omega} - \\ -i \frac{e^2 \hbar}{m_b^2} \sum_{\mathbf{k}} k_z^2 \frac{n_b(k)[1-n_b(k)]}{\tau_b(k)-i\omega} .$$

Враховуючи, що для температур, малих порівняно з температурою, що відповідає енергії Фермі, а для температур плавлення металів це якраз так,

$$\frac{n_a(k)[1-n_a(k)]}{k_B T} \approx \delta(\varepsilon_{ak} - \mu) , \\ \frac{n_b(k)[1-n_b(k)]}{k_B T} \approx \delta(\varepsilon_{bk} - \mu) .$$

У свою чергу, для низьких для електронної підсистеми температур

$$\delta(\varepsilon_{ak} - \mu) = \delta(\varepsilon_{ak} - \varepsilon_F) = \left| \frac{d\varepsilon_{ak}}{dk} \right|^{-1} \delta(k - k_{aF}) , \\ \delta(\varepsilon_{bk} - \mu) = \delta(\varepsilon_{bk} - \varepsilon_F) = \left| \frac{d\varepsilon_{bk}}{dk} \right|^{-1} \delta(k - k_{bF}) ,$$

де  $k_{aF}, k_{bF}$  - додатні корені наступних рівнянь:  $\varepsilon_{ak} - \varepsilon_F = 0$ ,  $\varepsilon_{bk} - \varepsilon_F = 0$ , або хвильові вектори Фермі окремих електронних підсистем,  $\varepsilon_F$  - енергія Фермі електронної системи, спільна для електронів обох підсистем. Конкретні значення хвильових векторів  $k_{aF}, k_{bF}$  залежатимуть від вигляду енергетичних спектрів обох електронних підсистем. Для квадратичних законів дисперсії

$$\left| \frac{d\varepsilon_{ak}}{dk} \right| = \frac{\hbar^2 k}{m_a} , \quad \left| \frac{d\varepsilon_{bk}}{dk} \right| = \frac{\hbar^2 k}{m_b} .$$

До речі, для наведених законів дисперсії

$$k_{aF} = \sqrt{\frac{2m_a}{\hbar^2} \varepsilon_F} , \quad k_{bF} = \sqrt{\frac{2m_a}{\hbar^2} |\varepsilon_F - \Delta|} .$$

Тепер сума за хвильовим вектором може бути легко обчислена. Остаточний результат для коефіцієнта електропровідності тепер буде таким

$$(7.34) \quad \text{Re}\sigma(\omega) = -\frac{1 - \exp(-\hbar\omega/k_B T)}{V} \text{Im} \left\langle \left\langle I_z(t) I_z(t') \right\rangle \right\rangle_{\omega + i\delta},$$

або

$$(7.35) \quad \text{Re}\sigma(\omega) = \text{Re} \left[ \frac{e^2 n_a}{m_a} \frac{1}{\tau_a - i\omega} + \frac{e^2 n_b}{m_b} \frac{1}{\tau_b - i\omega} \right],$$

де

$$\tau_a = \tau_a(k_{aF}), \quad \tau_b = \tau_b(k_{bF}),$$

а

$$n_a = \frac{k_{aF}^3}{3\pi^2}, \quad n_b = \frac{k_{bF}^3}{3\pi^2}$$

- числові густини електронів відповідних електронних підсистем.

За допомогою дисперсійного співвідношення для коефіцієнта електропровідності

$$\text{Re}\sigma(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \frac{\text{Im}\sigma(\Omega)}{\Omega - \omega}$$

легко відновлюється і його уявна частина. З цього спектрального співвідношення видно, що воно задовольняється, якщо

$$(7.36) \quad \sigma(\omega) = \frac{e^2 n_a}{m_a} \frac{1}{\tau_a - i\omega} + \frac{e^2 n_b}{m_b} \frac{1}{\tau_b - i\omega}.$$

Знайдемо детальніші вирази для часів релаксації. Їх симетричність для окремих електронних підсистем робить доцільним виконання викладок лише для однієї електронної підсистеми. Інтеграл, що визначають вираз для оберненого часу релаксації, доцільно записати, перейшовши до нової змінної інтегрування  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$  і як полярну вісь обрати вектор  $\mathbf{k}$ . Тоді

$$\tau_a^{-1}(k) = \frac{N}{(2\pi)^2 \hbar V} \int_0^{\infty} dk' k'^2 \delta(\varepsilon_{a\mathbf{k}} - \varepsilon_{a\mathbf{k}'})^* \\ * \int_0^{\pi} d\theta \sin(\theta) [1 - \cos(\theta)] \frac{w_a^2(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|)}{\varepsilon^2(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|)} S(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) \int_0^{2\pi} d\varphi +$$

$$+ \frac{2N}{(2\pi)^2 \hbar V} \int_0^\infty dk' k'^2 \delta(\varepsilon_{ak} - \varepsilon_{bk'})^* \\ * \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \frac{w_{ab}^2(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)}{\varepsilon^2(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)} S(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|) \int_0^{2\pi} d\varphi .$$

Оскільки для зазначених енергетичних спектрів електронної підсистеми

$$\delta(\varepsilon_{ak} - \varepsilon_{ak'}) = \frac{m_a}{\hbar^2 k'} \delta(k - k') ,$$

$$\delta(\varepsilon_{bk'} - \varepsilon_{ak}) = \frac{m_b}{\hbar^2 k'} \delta(K - k') ,$$

де

$$K = \sqrt{\left| k^2 - \frac{2m_b}{\hbar^2} \Delta \right|}$$

і підінтегральні функції не залежать від азимутального кута, то з трьох інтегрувань лишається тільки одне

$$\tau_a^{-1}(k) = \frac{Nm_a k'}{2\pi \hbar^3 V} *$$

$$* \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) [1 - \cos(\theta)] \frac{w_a^2(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)}{\varepsilon^2(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|)} S(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|) + \\ + \frac{Nm_b K}{\pi \hbar^3 V} \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \frac{w_{ab}^2(|\mathbf{k}-\mathbf{K}|)}{\varepsilon^2(|\mathbf{k}-\mathbf{K}|)} S(|\mathbf{k}-\mathbf{K}|) .$$

Тут  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ , але  $|\mathbf{k}| \neq |\mathbf{K}|$ . Ввівши нові змінні інтегрування:

$$|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|^2 = 2k^2 [1 - \cos(\theta)] = x^2 ,$$

$$|\mathbf{k}-\mathbf{K}|^2 = k^2 + K^2 - 2kK \cos(\theta) = x^2 ,$$

отримаємо



$$(7.37) \quad \tau_a^{-1}(k) = \frac{m_a}{4\pi\nu\hbar^3 k^3} \int_0^{2k} dx x^3 \frac{w_a^2(x)}{\varepsilon^2(x)} S(x) + \frac{Nm_b}{2\pi V\hbar^3 k} \int_{|k-K|}^{k+K} dx x \frac{w_{ab}^2(x)}{\varepsilon^2(x)} S(x)$$

Для електронів другої підсистеми отримаємо аналогічний вираз

$$(7.38) \quad \tau_b^{-1}(k) = \frac{m_b}{4\pi\nu\hbar^3 k^3} \int_0^{2k} dx x^3 \frac{w_b^2(x)}{\varepsilon^2(x)} S(x) + \frac{m_a}{2\pi\nu\hbar^3 k} \int_{k-K}^{k+K} dx x \frac{w_{ab}^2(x)}{\varepsilon^2(x)} S(x)$$

Знайдена нами частотна залежність коефіцієнта електропровідності дозволяє знайти і компоненти тензора електропровідності рідких металів у слабому магнітному полі. Аналогічно до випадку однозонної моделі металу

$$(7.39) \quad \sigma_{xx}(\omega, \Omega) = \sigma_{yy}(\omega, \Omega) = \frac{e^2 n_a}{m_a} \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\tau_a^{-1} - i(\omega + \Omega)} + \frac{1}{\tau_a^{-1} - i(\omega - \Omega)} \right] + \frac{e^2 n_b}{m_b} \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\tau_b^{-1} - i(\omega + \Omega)} + \frac{1}{\tau_b^{-1} - i(\omega - \Omega)} \right],$$

$$(7.40) \quad \sigma_{xy}(\omega, \Omega) = -\sigma_{yx}(\omega, \Omega) = \frac{e^2 n_a}{m_a} \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\tau_a^{-1} - i(\omega + \Omega)} - \frac{1}{\tau_a^{-1} - i(\omega - \Omega)} \right] + \frac{e^2 n_b}{m_b} \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\tau_b^{-1} - i(\omega + \Omega)} - \frac{1}{\tau_b^{-1} - i(\omega - \Omega)} \right],$$

$$(7.41) \quad \sigma_{zz}(\omega) = \frac{e^2 n_a}{m_a} \frac{1}{\tau_a - i\omega} + \frac{e^2 n_b}{m_b} \frac{1}{\tau_b - i\omega}.$$

Решта компонент тензора електропровідності дорівнює нулю.

### 7.3. Ефект Хола

У статичному випадку, але відмінному від нуля сталому і однорідному магнітному полі компоненти тензора електропровідності такі:

$$(7.42) \quad \sigma_{xx}(\Omega) = \sigma_{yy}(\Omega) = \\ = \frac{e^2 n_a}{m_a} \frac{\tau_a}{1 + \Omega^2 \tau_a^2} + \frac{e^2 n_b}{m_b} \frac{\tau_b}{1 + \Omega^2 \tau_b^2},$$

$$(7.43) \quad \sigma_{xy}(\Omega) = -\sigma_{yx}(\Omega) = \\ = \frac{e^2 n_a}{m_a} \frac{\Omega \tau_a^2}{1 + \Omega^2 \tau_a^2} + \frac{e^2 n_b}{m_b} \frac{\Omega \tau_b^2}{1 + \Omega^2 \tau_b^2},$$

$$(7.44) \quad \sigma_{zz} = \frac{e^2 n_a}{m_a} \tau_a + \frac{e^2 n_b}{m_b} \tau_b.$$

У малих полях:

$$(7.45) \quad \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{e^2 n_a}{m_a} \tau_a + \frac{e^2 n_b}{m_b} \tau_b,$$

$$(7.46) \quad \sigma_{xy}(\Omega) = -\sigma_{yx}(\Omega) = \frac{e^2 n_a}{m_a} \Omega \tau_a^2 + \frac{e^2 n_b}{m_b} \Omega \tau_b^2,$$

$$(7.47) \quad \sigma_{zz} = \frac{e^2 n_a}{m_a} \tau_a + \frac{e^2 n_b}{m_b} \tau_b.$$

Тобто від напруженості магнітного поля залежать лише недиагональні компоненти тензора електропровідності. Останні лінійні за полем.

Стала Хола, як вже зазначалось вище, визначається так

$$(7.48) \quad R = -\frac{\sigma_{yx}}{H \sigma_{zz}^2},$$

У нашому випадку

$$(7.49) \quad R = \frac{e}{mc} \frac{\frac{e^2 n_a \tau_a^2}{m_a} + \frac{e^2 n_b \tau_b^2}{m_b}}{\left[ \frac{e^2 n_a \tau_a}{m_a} + \frac{e^2 n_b \tau_b}{m_b} \right]^2} .$$

Якщо ввести коефіцієнт електропровідності та сталої Хола для кожної з електронних підсистем:

$$\sigma_a = \frac{e^2 n_a \tau_a}{m_a}, \quad \sigma_b = \frac{e^2 n_b \tau_b}{m_b},$$

$$R_a = \frac{1}{n_a e c}, \quad R_b = \frac{1}{n_b e c},$$

то стала Хола металу матиме вигляд

$$(7.50) \quad R = \frac{\sigma_a^2 R_a + \sigma_b^2 R_b}{[\sigma_a + \sigma_b]^2} .$$

Оскільки сталі Хола окремих електронних підсистем можуть мати протилежні знаки, то і стала Хола металу теж може бути як додатною, так і від'ємною. Як відомо, у рідких перехідних металах з електронними  $d$ -станами, заповненими більше ніж наполовину, стала Хола має додатний знак [9], [129], [130]. До цих металів належать, зокрема,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ . У протилежному разі знак сталої Хола буде від'ємним. Наведені формули, на відміну від формули Еванса, Грінвуда, Лорда, дають принципову можливість для пояснення цього експериментального факту.

Отримані для коефіцієнта електропровідності та сталої Хола формули широко використовуються в теорії кристалічних металів. Новим результатом для рідких металів є вирази для обернених часів релаксації кожної з електронних підсистем. На жаль, детальні розрахунки електроопору рідких перехідних металів за наведеними формулами і досі ніким не були виконані. По теперішній час продовжує широко використовуватись модель металу з однією електронною підсистемою. У цьому зв'язку важливим є випадок, коли одна з електронних підсистем є майже або повністю локалізованою.

#### 7.4. Гамільтоніан та оператори потоків (змішаний випадок)

Розглянемо тепер випадок, коли одна з підсистем описується у наближенні майже вільних електронів, а друга - у наближенні майже

зв'язаних електронів. У разі двох електронних підсистем знову польовий оператор електронної підсистеми подамо сумою польових операторів окремих електронних підсистем:

$$(7.51) \quad \psi^+(\mathbf{r}, t) = \psi_a^+(\mathbf{r}, t) + \psi_b^+(\mathbf{r}, t) ,$$

$$(7.52) \quad \psi(\mathbf{r}, t) = \psi_a(\mathbf{r}, t) + \psi_b(\mathbf{r}, t) .$$

Тут  $\psi_a(\mathbf{r}, t)$ ,  $\psi_a^+(\mathbf{r}, t)$  - польові оператори  $S$ -електронів,  $\psi_b(\mathbf{r}, t)$ ,  $\psi_b^+(\mathbf{r}, t)$  - польові оператори  $d$ -електронів. Кожний з польових операторів задовольняє традиційним для фермі-частинок антикомутаційним співвідношенням, наведеним у попередньому параграфі:

У зображенні вторинного квантування за плоскими хвилями польові функції електронів слабкозв'язаних електронів можна записати так:

$$(7.53) \quad \psi_a(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}(t) |\mathbf{k}\rangle ,$$

$$(7.54) \quad \psi_a^+(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) \langle \mathbf{k} | .$$

Польові оператори сильнозв'язаних електронів можна розкласти у ряд за хвильовими функціями зв'язаних станів

$$(7.55) \quad \psi_b(\mathbf{r}, t) = \sum_n b_n(t) |n\rangle ,$$

$$(7.56) \quad \psi_b^+(\mathbf{r}, t) = \sum_n b_n^+(t) \langle n ,$$

які також вважатимемо взаємно ортогональними. Тут  $a_{\mathbf{k}}$ ,  $a_{\mathbf{k}}^+$  - оператори народження і знищення  $S$ -електронів у стані з хвильовим вектором  $\mathbf{k}$ ,  $b_n$ ,  $b_n^+$  - оператори народження і знищення  $d$ -електронів у стані, що описується набором квантових чисел  $n$ , до якого належить і номер іона.

Оператор густини гамільтоніану електронної системи, виражений через польові оператори  $\psi(\mathbf{r}, t)$ ,  $\psi^+(\mathbf{r}, t)$ , формально має такий самий вигляд як і раніше

$$(7.57) \quad h(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{m} \nabla \psi^+(\mathbf{r}, t) \nabla \psi(\mathbf{r}, t) +$$

$$+ \sum_{n=1}^{N_i} \psi^+(\mathbf{r}, t) U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \psi(\mathbf{r}, t)$$

Тут ми використали для системи дифракційну модель, у якій електрон-електронна взаємодія зводиться до екранування електрон-іонної взаємодії. Перейшовши до польових операторів окремих електронних підсистем, отримаємо

$$(7.58) \quad \begin{aligned} h(\mathbf{r}, t) = & -\frac{\hbar^2}{m} \nabla \psi_a^+(\mathbf{r}, t) \nabla \psi_a(\mathbf{r}, t) + \\ & + \sum_{n=1}^{N_i} \psi_a^+(\mathbf{r}, t) U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \psi_a(\mathbf{r}, t) - \\ & -\frac{\hbar^2}{m} \nabla \psi_b^+(\mathbf{r}, t) \nabla \psi_b(\mathbf{r}, t) + \\ & + \sum_{n=1}^{N_i} \psi_b^+(\mathbf{r}, t) U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \psi_b(\mathbf{r}, t) + \\ & + \sum_{n=1}^{N_i} \psi_a^+(\mathbf{r}, t) U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \psi_b(\mathbf{r}, t) + \\ & + \sum_{n=1}^{N_i} \psi_b^+(\mathbf{r}, t) U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \psi_a(\mathbf{r}, t) . \end{aligned}$$

Перші два доданки, що стосуються виключно підсистеми слабкозв'язаних електронів, після інтегрування за об'ємом системи можна записати так:

$$(7.59) \quad H_{a0}(t) = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) ,$$

$$(7.60) \quad H_W(t) = V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} w(\mathbf{q}) \rho^i(\mathbf{q}, t) \rho_a^e(-\mathbf{q}, t) ,$$

де перший доданок є енергією вільних електронів, другий - енергією взаємодії слабкозв'язаних електронів з іонною підсистемою,

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

- енергія вільного електрона,

$$w(\mathbf{q}) = \langle \mathbf{k} | U(\mathbf{r}) | \mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle$$

- формфактор модельного локального псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії. Останні два доданки у густину гамільтоніана системи описують гібридизацію станів слабкозв'язаних і сильнозв'язаних електронів. Після інтегрування за об'ємом системи вони матимуть вигляд

$$(7.61) \quad H_{\Delta}(t) = V^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}, n} [\Delta_{\mathbf{k}n} a_{\mathbf{k}}^+(t) b_n(t) + \Delta_{n\mathbf{k}} b_n^+(t) a_{\mathbf{k}}(t)] .$$

Тут

$$\Delta_{\mathbf{k}n} = \langle \mathbf{k} | \sum_{n=1}^{N_i} U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) | n \rangle ,$$

$$\Delta_{n\mathbf{k}} = \langle n | \sum_{n=1}^{N_i} U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) | \mathbf{k} \rangle .$$

Так само, як і псевдопотенціал, потенціал гібридизації наближено факторизують таким чином

$$(7.62) \quad \Delta_{\mathbf{k}n} = \Delta_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}_n) ,$$

$$(7.63) \quad \Delta_{n\mathbf{k}} = \Delta_{\mathbf{k}}^* \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n) .$$

Третій і четвертий доданки у виразі для густини енергії електронної підсистеми відповідають енергії сильнозв'язаних електронів. Їх теж можна записати у вигляді двох доданків, перший з яких відповідає енергії зв'язаних електронів, а другий - збуренню, що зумовлює її перескоки між атомами:

$$(7.64) \quad H_{b_0}(t) = \sum_n \varepsilon_n b_n^+(t) b_n(t)$$

- енергія зв'язаних електронів,

$$(7.65) \quad H_J(t) = \sum_{n, n'} J_{nn'} b_n^+(t) b_{n'}(t) .$$

Тут

$$\varepsilon_n = \langle n | -\frac{\hbar^2}{m} \nabla^2 + U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) | n \rangle$$

- енергія зв'язаного електрона,

$$J_{nn'} = \langle n | \sum_{m=1, m \neq n}^{N_i} U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) | n' \rangle$$

- інтеграл перескоку. Для простоти, ми не враховуватимемо динаміку іонної підсистеми, що робить всі матричні елементи незалежними від часу.

Отже, гамільтоніан системи можна записати так

$$(7.66) \quad H(t) = H_{a0}(t) + H_W(t) + H_{\Delta}(t) + H_{b0}(t) + H_J(t) .$$

Вперше модель перехідного рідкого метала у подібному вигляді була запропонована Мотом [169] (насправді вона не враховувала доданки  $H_W(t)$ ,  $H_J(t)$ ). Головним фактором, що найбільше впливає на електронні явища переносу, вважався потенціал гібридизації. У рамках такої моделі для коефіцієнта електропровідності була запропонована формула Мота. Надалі вона використовувалась для розрахунків електроопору ряду рідких перехідних металів [170] - [174]. У дійсності потенціал гібридизації не для всіх перехідних металів дає переважний внесок у кінетичні коефіцієнти. Для неупорядкованих металів з відносно малим електроопором також важливим є доданок  $H_W(t)$ . Для металів з відносно великим електроопором досить великим, або навіть переважаючим, є внесок, зумовлений  $H_J(t)$  [177] - [185]. Саме тому ми розглянемо більш загальну модель. Для того щоб не збільшувати кількість матричних елементів у теорії, доцільно оператор струму для нашого досить складного базису шукати, виражаючи його через оператор дипольного моменту системи. Отже, розглянемо тепер оператор густини дипольного моменту електронів провідності, який, очевидно, є сумою густин операторів дипольних моментів окремих електронних підсистем.

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{p}_a(\mathbf{r}, t) + \mathbf{p}_b(\mathbf{r}, t) ,$$

де

$$\mathbf{p}_a(\mathbf{r}, t) = e\Psi_a^+(\mathbf{r}, t)\mathbf{r}\Psi_a(\mathbf{r}, t) ,$$

$$\mathbf{p}_b(\mathbf{r}, t) = e\Psi_b^+(\mathbf{r}, t)\mathbf{r}\Psi_b(\mathbf{r}, t) .$$

В обраному нами базисі відповідні оператори повного дипольного моменту будуть такими

$$(7.67) \quad \mathbf{P}_a(t) = ie \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}(t) ,$$

$$(7.68) \quad \mathbf{P}_b(t) = e \sum_{n, n'} \langle n | \mathbf{r} | n' \rangle b_n^+(t) b_{n'}(t) .$$

Оскільки атомарні хвильові функції швидко змінюються в межах атома, то недиагональні матричні елементи від плавної функції, якою є радіус-вектор, мало відрізняються від інтеграла ортогональності. Тому в багатьох випадках ними можна знехтувати. Звичайно оператор дипольного моменту майже зв'язаних електронів беруть у вигляді [175], [176]

$$\mathbf{P}_b(t) = e \sum_n \langle n|r|n \rangle b_n^+(t) b_n(t) .$$

Оператор електричного струму визначимо через оператор дипольного моменту

$$\mathbf{I}(t) = \frac{i}{\hbar} [H, \mathbf{P}(t)] .$$

Обчисливши всі необхідні комутатори, для оператора струму отримаємо наступний вираз

$$(7.69) \quad \mathbf{I}(t) = \mathbf{I}_a(t) + \mathbf{I}_b(t) + \mathbf{I}_{ab}(t) .$$

Тут перший доданок у правій частині є внеском в оператор струму, зумовленим майже вільними електронами, кожний з яких знаходиться у стані з певним значенням хвильового вектора. Другий доданок зумовлений внеском майже зв'язаних електронів, кожний з яких знаходиться у стані з певним набором квантових чисел, дифундуючи завдяки ненульовому інтегралу перескока з одного такого стану в інший. Третій доданок зумовлений як слабкозв'язаними, так і сильнозв'язаними електронами, які завдяки ненульовому потенціалу гібридизації переходять з однієї електронної підсистеми до іншої. Структура кожного з внесків така:

$$(7.70) \quad \mathbf{I}_a(t) = \frac{e\hbar}{m_a} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) ,$$

$$(7.71) \quad \mathbf{I}_b(t) = \frac{ie}{\hbar} \sum_{n,n'} J_{nn'}(\mathbf{r}_{n'n'} - \mathbf{r}_{nn}) b_n^+(t) b_{n'}(t) .$$

$$(7.72) \quad \mathbf{I}_{ab}(t) = \frac{e}{\hbar V^{1/2}} \sum_{\mathbf{k}, n} \left[ \left( \Delta_{\mathbf{k}n} \mathbf{r}_{nn} - i \frac{d\Delta_{\mathbf{k}n}}{d\mathbf{k}} \right) a_{\mathbf{k}}^+(t) b_n(t) - \left( \Delta_{n\mathbf{k}} \mathbf{r}_{nn} + i \frac{d\Delta_{n\mathbf{k}}}{d\mathbf{k}} \right) b_n^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) \right] .$$

Останній вираз можна спростити, якщо для потенціалу гібридизації використати те саме наближення, що використовується для факторизації псевдо потенціалу електрон-іонної взаємодії.

## 7.5. Електропровідність

Знайдемо електропровідність для випадку, коли стани однієї з електронних підсистем сильно зв'язані, так що електропровідність зумовлюється в основному лише слабкозв'язаними електронами. Стани



сильнозв'язаних електронів стають додатковим розсіюючим чинником для слабкозв'язаних електронів. Це розсіювання зумовлене потенціалом гібридизації. Отже, гамільтоніан і оператор електричного струму ми візьмемо у вигляді:

$$(7.73) \quad H(t) = H_{a0}(t) + H_W(t) + H_{\Delta}(t) + H_{b0}(t) ,$$

$$(7.74) \quad \mathbf{I}(t) = \mathbf{I}_a(t) .$$

Ми тут не виписали гібридизаційного члена в операторі струму, оскільки він дає внески у коефіцієнт електроопору, починаючи з членів четвертого порядку. ми ж обмежимося знаходженням членів другого і третього порядків. Надалі при складенні рівнянь руху для шуканої функції Гріна нам будуть потрібні такі комутатори:

$$\begin{aligned} [H_{a0}, a_k^+ b_n] &= \varepsilon_k a_k^+ b_n , \\ [H_{a0}, b_n^+ a_k] &= -\varepsilon_k b_n^+ a_k , \\ [H_W, a_k^+ b_n] &= V^{-1} \sum_{\mathbf{q}}' w(\mathbf{q}) \rho^i(\mathbf{q}, t) \rho_a^e(-\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ b_n , \\ [H_W, b_n^+ a_k] &= V^{-1} \sum_{\mathbf{q}}' w(\mathbf{q}) \rho^i(\mathbf{q}, t) \rho_a^e(-\mathbf{q}, t) b_n^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} , \\ [H_{\Delta}, a_k^+ b_n] &= V^{-1/2} \sum_{n_1} \Delta_{n_1 \mathbf{k}} b_{n_1}^+ b_n - V^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}_1} \Delta_{n \mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}_1} , \\ [H_{\Delta}, b_n^+ a_k] &= V^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}_1} \Delta_{\mathbf{k}_1 n} a_{\mathbf{k}_1}^+ a_k - V^{-1/2} \sum_{n_1} \Delta_{\mathbf{k} n_1} b_n^+ b_{n_1} , \\ [H_{b0}, a_k^+ b_n] &= -\varepsilon_n a_k^+ b_n - \sum_{n_1} J_{nn_1} a_{\mathbf{k}}^+ b_{n_1} , \\ [H_{b0}, b_n^+ a_k] &= \varepsilon_n b_n^+ a_k + \sum_{n_1} J_{n_1 n} b_{n_1}^+ a_{\mathbf{k}} , \end{aligned}$$

Шукатимемо коефіцієнт електропровідності за формулою

$$(7.75) \quad \sigma = -\frac{\hbar}{3Vk_B T} \text{Im} \left\langle \langle \mathbf{I}(t) \mathbf{I}(t') \rangle \rangle_{0+i\delta} .$$

Перше рівняння ланцюжка для шуканої функції Гріна після застосування до нього перетворення Фур'є має вигляд

$$(7.76) \quad \hbar \omega \left\langle \langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \rangle \rangle_{\omega} = \langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) I_z(0) \rangle +$$

$$\begin{aligned}
& +V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W(-\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\
& \quad \left. - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+(t) W(-\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} \\
& +V^{-1/2} \sum_n \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) \Delta_{\mathbf{k}n} b_n(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\
& \quad \left. - \left\langle \left\langle b_n^+(t) \Delta_{n\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\},
\end{aligned}$$

Для кожної з чотирьох функцій Гріна у правій частині цього рівняння, у свою чергу, складемо рівняння руху. Система рівнянь другого рівня ієрархії має вигляд:

$$\begin{aligned}
(7.77) \quad & (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W(-\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\
& = \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0) W(-\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(0) I_z(0) \right\rangle + \\
& +V^{-1} \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W(-\mathbf{q}) W(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\
& \quad \left. - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) W(\mathbf{q}) W(-\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} + \\
& +V^{-1} \sum_{\mathbf{q}'} \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W(-\mathbf{q}) W(-\mathbf{q}') a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\
& \quad \left. - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'}^+(t) W(-\mathbf{q}') W(-\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} + \\
& +V^{-1/2} \sum_{n'} \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W(-\mathbf{q}) \Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q},n'} b_{n'}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\
& \quad \left. - \left\langle \left\langle b_{n'}^+(t) \Delta_{n'\mathbf{k}} W(-\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(7.78) \quad & (\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+(t) W(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\
& = \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(0) W(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}(0) I_z(0) \right\rangle +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +V^{-1} \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+(t)W(-\mathbf{q})W(\mathbf{q})a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\
& \quad \left. - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)W(\mathbf{q})W(-\mathbf{q})a_{\mathbf{k}}(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} + \\
& +V^{-1} \sum_{\mathbf{q}'} \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+(t)W(-\mathbf{q})W(-\mathbf{q}')a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\
& \quad \left. - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}'}^+(t)W(-\mathbf{q}')W(-\mathbf{q})a_{\mathbf{k}}(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\} + \\
& +V^{-1/2} \sum_{n'} \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+(t)W(-\mathbf{q})\Delta_{\mathbf{kn}'}b_{n'}(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\
& \quad \left. - \left\langle \left\langle b_{n'}^+(t)\Delta_{n'\mathbf{k}-\mathbf{q}}W(-\mathbf{q})a_{\mathbf{k}}(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(7.79) \quad & (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_n + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)\Delta_{\mathbf{kn}}b_n(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\
& = \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0)\Delta_{\mathbf{kn}}b_n(0)I_z(0) \right\rangle + \\
& +V^{-1/2} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)\Delta_{\mathbf{kn}}\Delta_{n\mathbf{k}}(\mathbf{q})a_{\mathbf{k}}(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} + \\
& +V^{-1} \sum_{\mathbf{k}'} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)\Delta_{\mathbf{kn}}\Delta_{n\mathbf{k}'}a_{\mathbf{k}'}(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \\
& \quad - \left\langle \left\langle b_n^+(t)\Delta_{n\mathbf{k}}\Delta_{\mathbf{kn}}b_n(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \\
& -V^{-1/2} \sum_{n'} \left\langle \left\langle b_{n'}^+(t)\Delta_{n'\mathbf{k}}\Delta_{\mathbf{kn}}b_n(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \\
& -V^{-1} \sum_{\mathbf{q}'} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'}^+(t)W(-\mathbf{q}')\Delta_{\mathbf{kn}}b_n(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(7.80) \quad & (\varepsilon_n - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle b_n^+(t)\Delta_{n\mathbf{k}}a_{\mathbf{k}}(t)I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\
& = \left\langle b_n^+(0)\Delta_{n\mathbf{k}}a_{\mathbf{k}}(0)I_z(0) \right\rangle +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +V^{-1/2} \left\langle \left\langle b_n^+(t) \Delta_{nk} \Delta_{kn} b_n(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} + \\
& +V^{-1/2} \sum_{n'} \left\langle \left\langle b_n^+(t) \Delta_{nk} \Delta_{kn} b_{n'}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \\
& -V^{-1/2} \left\langle \left\langle a_k^+(t) \Delta_{kn} \Delta_{nk} a_k(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \\
& -V^{-1/2} \sum_{k'} \left\langle \left\langle a_{k'}^+(t) \Delta_{k'n} \Delta_{nk} a_k(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} + \\
& +V^{-1} \sum_{q'} \left\langle \left\langle b_n^+(t) \Delta_{nk} W(-\mathbf{q}') a_{k+q'}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}.
\end{aligned}$$

Якщо при знаходженні оберненого часу релаксації обмежитись другим порядком теорії збурень, то в останніх чотирьох рівняннях необхідно залишити лише такі члени

$$\begin{aligned}
& (\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_k^+(t) W(-\mathbf{q}) a_{k+q}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\
& = V^{-1} \left\{ \left\langle \left\langle a_k^+(t) W(-\mathbf{q}) W(\mathbf{q}) a_k(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\
& \left. - \left\langle \left\langle a_{k+q}^+(t) W(\mathbf{q}) W(-\mathbf{q}) a_{k+q}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\}^+,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& (\varepsilon_{k-q} - \varepsilon_k + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{k-q}^+(t) W(\mathbf{q}) a_k(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\
& = V^{-1} \left\{ \left\langle \left\langle a_{k-q}^+(t) W(-\mathbf{q}) W(\mathbf{q}) a_{k-q}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \right. \\
& \left. - \left\langle \left\langle a_k^+(t) W(\mathbf{q}) W(-\mathbf{q}) a_k(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \right\},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& (\varepsilon_k - \varepsilon_n + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_k^+(t) \Delta_{kn} b_n(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\
& = V^{-1/2} \left\langle \left\langle a_k^+(t) \Delta_{kn} \Delta_{nk}(\mathbf{q}) a_k(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega},
\end{aligned}$$

$$(\varepsilon_n - \varepsilon_k + \hbar\omega) \left\langle \left\langle b_n^+(t) \Delta_{nk} a_k(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} =$$

$$= -V^{-1/2} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) \Delta_{\mathbf{kn}} \Delta_{n\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}.$$

Функції Гріна, що містять слабкозв'язані середні, розчеплюємо таким чином, щоб виділити з них шукану функцію Гріна і трансляційно інваріантні середні:

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) W(-\mathbf{q}) W(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} &= \langle W(-\mathbf{q}) W(\mathbf{q}) \rangle \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}, \\ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) \Delta_{\mathbf{kn}} \Delta_{n\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} &= \langle \Delta_{\mathbf{kn}} \Delta_{n\mathbf{k}} \rangle \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}. \end{aligned}$$

Замкнену систему рівнянь зводимо до одного рівняння

$$\begin{aligned} -\langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) I_z(0) \rangle &= \frac{N}{V^2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{w_a^2(\mathbf{q})}{\varepsilon^2(\mathbf{q})} S(\mathbf{q})^* \\ &\quad * \left[ \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} + \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right]^* \\ &\quad * \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 \right\} + \\ &\quad + \frac{1}{V} \sum_n \langle \Delta_{\mathbf{kn}} \Delta_{n\mathbf{k}} \rangle \left[ \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_n} + \frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right] \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega}. \end{aligned}$$

Використовуючи символічну тотожність

$$\frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} = P \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} - i\pi \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}),$$

кінетичному рівнянню надамо вигляд

$$\begin{aligned} (7.81) \quad -i \langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) I_z(0) \rangle &= \frac{2\pi N}{V^2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{w_a^2(\mathbf{q})}{\varepsilon^2(\mathbf{q})} S(\mathbf{q}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^* \\ &\quad * \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 \right\} + \\ &\quad + \frac{2\pi}{V} \sum_n \langle \Delta_{\mathbf{kn}} \Delta_{n\mathbf{k}} \rangle \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_n) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0. \end{aligned}$$

Перший доданок у правій частині описує розсіювання слабкозв'язаних електронів на флуктуаціях іонної густини, другий - резонансне розсіювання на сильнозв'язаних станах іншої сильнозв'язаної електронної підсистеми.

Оскільки у другому порядку теорії збурень, як і в разі простих металів, для функції Гріна вірне таке

$$\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)I_z(0)\right\rangle\right\rangle_0 = (\mathbf{k}+\mathbf{q})_z f(|\mathbf{k}+\mathbf{q}|),$$

то отримане кінетичне рівняння приводиться до алгебраїчного

$$-i\left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0)a_{\mathbf{k}}(0)I_z(0)\right\rangle = \hbar\tau^{-1}(k)\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t)a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)I_z(0)\right\rangle\right\rangle_0,$$

де обернений час релаксації для електропровідності визначається так

$$(7.82) \quad \tau^{-1}(k) = \tau_z^{-1}(k) + \tau_m^{-1}(k),$$

де

$$(7.83) \quad \tau_z^{-1}(k) = \frac{2\pi N}{\hbar V^2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{w_a^2(q)}{\varepsilon^2(q)} S(q) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) [1 - \cos(\mathbf{k} \wedge \mathbf{k} + \mathbf{q})]$$

- займановський час релаксації,

$$(7.84) \quad \tau_m^{-1}(k) = \frac{2\pi}{\hbar V} \sum_n \langle \Delta_{\mathbf{k}n} \Delta_{n\mathbf{k}} \rangle \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_n)$$

- час релаксації, уперше запропонований Мотом [169]. Проаналізуємо його детальніше. Враховуючи факторизацію потенціала гібридизації, мотовський час релаксації можна записати так

$$\tau_m^{-1}(k) = \frac{2\pi}{\hbar V} \sum_n |\Delta_{\mathbf{k}}|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_n),$$

де підсумування вже ведеться лише за набором квантових чисел, що характеризують стан електронів на всіх атомах. Конфігураційне усереднення у другому порядку теорії збурень має тривіальний характер. Оскільки повний набір енергетичних станів всіх атомів утворює квазідискретний набір, то доцільно від підсумування за енергіями перейти до інтегрування за ними, ввівши густину станів сильнозв'язаних електронів

$$\sum_n = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon G(\varepsilon).$$

Остаточний вираз для мотовського часу релаксації тепер буде таким

$$(7.85) \quad \tau_m^{-1}(k) = \frac{2\pi}{\hbar V} |\Delta_{\mathbf{k}}|^2 G(\varepsilon_k).$$

Для коефіцієнта електропровідності ми отримуємо традиційну формулу Друде. Отже, у другому порядку теорії збурень обернений час релаксації просто є сумою обернених часів релаксації Займана і Мота, що відповідає відомому правилу Матісена про суперпозицію механізмів розсіювання [49].

Ця обставина дозволяє розглядати і прості і перехідні неупорядковані метали в рамках єдиного підходу. При цьому результат для простих металів є частинним випадком відповідного результату для перехідних металів. Як ми побачимо далі, при врахуванні членів третього порядку правило Матісена порушується.

## 7.6. Третій порядок теорії збурень

Для обчислення оберненого часу релаксації у третьому порядку теорії збурень, нам необхідно доповнити попередню систему рівнянь такими рівняннями:

$$(7.86) \quad (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}'} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+ W(\mathbf{q}) W(\mathbf{q}') a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}'} I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\ = \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+ W(\mathbf{q}) W(\mathbf{q}') W(-\mathbf{q}-\mathbf{q}') a_{\mathbf{k}} I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \\ - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}'}^+ W(\mathbf{q}) W(\mathbf{q}') W(-\mathbf{q}-\mathbf{q}') a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}-\mathbf{q}'} I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega},$$

$$(7.87) \quad (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^+ W(\mathbf{q}') W(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\ = \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'}^+ W(\mathbf{q}') W(\mathbf{q}) W(-\mathbf{q}-\mathbf{q}') a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'} I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \\ - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ W(-\mathbf{q}-\mathbf{q}') W(\mathbf{q}') W(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega},$$

$$(7.88) \quad (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_n + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+ W(\mathbf{q}) \Delta_{\mathbf{k}-\mathbf{q},n} b_n I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\ = \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+ W(\mathbf{q}) \Delta_{\mathbf{k}-\mathbf{q},n} \Delta_{n\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega},$$

$$(7.89) \quad (\varepsilon_n - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle b_n^+ \Delta_{n\mathbf{k}} W(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \\ = - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ \Delta_{\mathbf{k}-\mathbf{q},n} \Delta_{n\mathbf{k}} W(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega},$$

$$(7.90) \quad (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ W(\mathbf{q}) W(\mathbf{q}') a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}'} I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} =$$

$$= \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ W(\mathbf{q}) W(\mathbf{q}') W(-\mathbf{q}-\mathbf{q}') a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ W(-\mathbf{q}-\mathbf{q}') W(\mathbf{q}) W(\mathbf{q}') a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega},$$

$$(7.91) \quad (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'}^+ W(\mathbf{q}') W(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}} I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'}^+ W(\mathbf{q}') W(\mathbf{q}) W(-\mathbf{q}-\mathbf{q}') a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{q}'} I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+ W(-\mathbf{q}-\mathbf{q}') W(\mathbf{q}') W(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}} I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega},$$

$$(7.92) \quad (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_n + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ W(\mathbf{q}) \Delta_{\mathbf{k}n} b_n I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ W(\mathbf{q}) \Delta_{\mathbf{k}n} \Delta_{n,\mathbf{k}+\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega},$$

$$(7.93) \quad (\varepsilon_n - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle b_n^+ \Delta_{n,\mathbf{k}+\mathbf{q}} W(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}} I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+ \Delta_{\mathbf{k}n} \Delta_{n,\mathbf{k}+\mathbf{q}} W(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}} I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega},$$

$$(7.94) \quad (\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_n + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ W(\mathbf{q}) \Delta_{\mathbf{k}n} b_n I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ W(\mathbf{q}) \Delta_{\mathbf{k}n} \Delta_{n,\mathbf{k}+\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega},$$

$$(7.95) \quad (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+ \Delta_{\mathbf{k}n} \Delta_{n,\mathbf{k}-\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+ \Delta_{\mathbf{k}n} \Delta_{n\mathbf{k}} W(-\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}} I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ W(-\mathbf{q}) \Delta_{\mathbf{k}n} \Delta_{n,\mathbf{k}-\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega},$$

$$(7.96) \quad (\varepsilon_n - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \hbar\omega) \left\langle \left\langle b_n^+ \Delta_{n\mathbf{k}} W(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} =$$



$$\begin{aligned}
&= -\left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ \Delta_{\mathbf{k}-\mathbf{q},n} \Delta_{n\mathbf{k}} W(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} I_z(0) \right\rangle\right\rangle_{\omega}, \\
(7.97) \quad &(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega) \left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ \Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q},n} \Delta_{n\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} I_z(0) \right\rangle\right\rangle_{\omega} = \\
&= \left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ \Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q},n} \Delta_{n\mathbf{k}} W(-\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} I_z(0) \right\rangle\right\rangle_{\omega} - \\
&\quad - \left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^+ W(-\mathbf{q}) \Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q},n} \Delta_{n\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} I_z(0) \right\rangle\right\rangle_{\omega}.
\end{aligned}$$

Кінетичне рівняння з урахуванням членів третього порядку матиме вигляд

$$\begin{aligned}
(7.98) \quad \hbar\omega \left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle\right\rangle_{\omega} &= \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(0) a_{\mathbf{k}}(0) I_z(0) \right\rangle + \\
&+ T_{ww} \left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle\right\rangle_{\omega} \left\{ + T_{\Delta\Delta} \left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle\right\rangle_{\omega} \right\} + \\
&+ T_{www} \left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle\right\rangle_{\omega} \left\{ + T_{\Delta\Delta w} \left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle\right\rangle_{\omega} \right\}.
\end{aligned}$$

З рівняння видно, що у ньому присутні два члени третього порядку. Перший з них, кубічний за псевдопотенціалом, має таку саму структуру, як і для простих металів. Оскільки він нами вже детально проаналізований, то знову ми цього робити не будемо. Другий член лінійний за псевдопотенціалом і квадратичний за потенціалом гібридизації. Очевидно, член третього порядку, зумовлений лише гібридизацією, відсутній. Вперше він появиться у четвертому порядку. Саме зазначений член третього порядку ми детально і проаналізуємо. Після розчеплення слабкозв'язаних середніх ми отримаємо

$$\begin{aligned}
&T_{\Delta\Delta w} \left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle\right\rangle_{\omega} = \sum_{\mathbf{q},n} \langle W(\mathbf{q}) \Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q},n} \Delta_{n\mathbf{k}} \rangle^* \\
&* \left\{ 2 \left[ \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega} \cdot \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_n + \hbar\omega} - \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega} \cdot \frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega} \right] \right\}^* \\
&\quad * \left\langle\left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle\right\rangle_{\omega} + \\
&+ \left[ \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega} \cdot \frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega} - \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega} \cdot \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_n + \hbar\omega} \right] + \\
&+ \left[ \frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega} \cdot \frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega} - \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_n + \hbar\omega} \cdot \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_n + \hbar\omega} \right] +
\end{aligned}$$

$$+ \left[ \frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega} \cdot \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega} - \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_n + \hbar\omega} \cdot \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega} \right]^* \cdot \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_{\omega} \Bigg\}.$$

Використовуючи відому операторну тотожність, у статичному випадку  $\omega = 0$  отримаємо

$$T_{\Delta\Delta\omega} \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 \right\} = -4\pi i \sum_{\mathbf{q}, n} \langle W(-\mathbf{q}) \Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, n} \Delta_{n\mathbf{k}} \rangle^* \cdot \left\{ \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_n} \left[ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 - \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 \right] + \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_n)}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 \right\}.$$

Проаналізуємо тепер вираз під знаком суми

$$\langle W(\mathbf{q}) \Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, n} \Delta_{n\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{V^2} w(q) \Delta_k \Delta_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|} \langle \rho^i(-\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n) \rangle.$$

Розділимо підсумування на два етапи. На першому з них нехай підсумуванням буде за квантовими числами, що характеризують стан електронів на іонах, на другому - підсумування за положеннями іонів. Маючи на увазі останню суму і вважаючи, що електронна енергія на іоні не залежить від номера іона, отримаємо

$$\sum_n \langle W(\mathbf{q}) \Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, n} \Delta_{n\mathbf{k}} \rangle = \frac{N}{V^2} w(q) \Delta_k \Delta_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|} S(q),$$

де у правій частині рівності міститься структурний фактор іонної підсистеми. Таким чином,

$$T_{\Delta\Delta\omega} \left\{ \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0 \right\} = -i\hbar \tau_{\Delta\Delta\omega}^{-1}(k) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) I_z(0) \right\rangle \right\rangle_0,$$

де член третього порядку має вигляд

$$\tau_{\Delta\Delta\omega}^{-1}(k) = -\frac{4\pi N}{\hbar V^2} \sum_{\mathbf{q}, n} w(q) \Delta_k \Delta_{|\mathbf{k}+\mathbf{q}|} S(q)^* \cdot \left\{ \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_n)}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} + \frac{\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_n} [1 - \cos(\mathbf{k} \wedge \mathbf{k}+\mathbf{q})] \right\}.$$

Тут сума, що залишилась, є сумою за енергетичними станами електрона на іоні. Переходячи далі від підсумування за енергіями до інтегрування знову ж таки за формулою

$$\sum_n \rightarrow \int d\varepsilon G(\varepsilon),$$

де  $G(\varepsilon)$  - як і раніше - густина станів локалізованих електронів, отримаємо

$$\tau_{\Delta\Delta w}^{-1}(k) = \frac{4\pi N}{\hbar V^2} \sum_{\mathbf{k}'} w(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|) \Delta_k \Delta_{k'} S(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|) * \left\{ \frac{G(\varepsilon_k)}{\varepsilon_k - \varepsilon_{\mathbf{k}'}} + [1 - \cos(\mathbf{k} \wedge \mathbf{k}')] \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_{\mathbf{k}'}) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G(\varepsilon)}{\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon} d\varepsilon \right\}.$$

Надалі замінимо на інтеграл і суму за хвильовим вектором. Остаточно матимемо

$$(7.99) \quad \tau_{\Delta\Delta w}^{-1}(k_F) = \frac{1}{6\pi^3 z} \Delta_{k_F}^2 \int_0^{2k_F} w(x) S(x) x^3 dx \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G(\varepsilon)}{\varepsilon_F - \varepsilon} d\varepsilon + \frac{2k_F^2}{3\pi^3 z} \Delta_{k_F} G(\varepsilon_F) \int_0^{\infty} dk k \frac{\Delta_k}{k_F^2 - k^2} \int_{|k_F - k|}^{k_F + k} w(x) S(x) x dx,$$

де  $z$  - валентність іонів.

Отже, для перехідного рідкого металу поправка третього порядку пропорційна другому степеню потенціалу гібридизації та першому степеню псевдопотенціалу. Зрозуміло, у перехідних металів присутній і член третього порядку за псевдопотенціалом, аналогічно до випадку простих металів. Якщо, додержуючись Мота, знехтувати псевдопотенціалом електрон-іонної взаємодії, то поправки третього порядку для оберненого часу релаксації і, відповідно, електроопору не буде. З двох доданків в останньому виразі знак другого залежить від взаємного розташування рівня Фермі й середини області  $d$ -станів. Для металів з малою кількістю  $d$ -електронів (для  $3d$ -металів їх кількість менша 6) знак відповідного інтеграла буде додатним. Для металів з великою кількістю  $d$ -електронів (для  $3d$ -металів їх кількість більша 5 і менша 10) знак інтеграла буде від'ємним.

## Глава 8

### Електронні явища переносу в аморфних металах

У багатьох аспектах між рідкими та аморфними металами відсутня принципова різниця. Їх електроопір, електронний внесок в теплоопір і термо-е.р.с. можуть відрізнятися лише на декілька відсотків. Знак температурного коефіцієнта електроопору і сталої Хола в обох випадках той самий. [1], [4] - [9]. Проте ці декілька відсотків різниці зумовлені тим, що температурна область існування аморфних і рідких металів суттєво різні. Аморфний стан починається від нуля абсолютної температури. І при низьких температурах роль електрон-фононної і електрон-магнетонної взаємодій у формуванні електронних явищ переносу суттєво відрізняється від їх ролі при високих температурах, характерних для рідких металів. Метод кінетичного рівняння, який ми застосовували для опису рідких металів, стає неефективним при намаганні розглянути саме зазначені електрон-фононну і електрон-магнетонну взаємодії. Область низьких температур вимагає інших, адекватних проблемі, методів знаходження

кінетичних коефіцієнтів. Одним із таких методів є метод асимптотичного розвинення. Першою працею, що виявила принципову ефективність цього методу, можна вважати працю [126], де розглядалась провідність простих рідких металів в області великих частот. На можливість використання такого підходу й у статичному випадку вперше було звернуто увагу у праці [148]. Подальшому розвитку цього методу був присвячений цілий ряд праць [29] - [39]. Метод асимптотичного наближення дозволяє легко врахувати при знаходженні кінетичних коефіцієнтів цілий ряд взаємодій у системі, що стають каменем спотикання для метода кінетичного рівняння. До цих взаємодій належить, зокрема, електрон-електронна та електрон-фононна, електрон-магнонна взаємодії. Їх ми і розглянемо у даній главі.

### 8.1. Електропровідність простих металів

У методі асимптотичного наближення обернений час релаксації для електропровідності визначається так

$$(8.1) \quad \tau^{-1} = \frac{m\beta}{6Ve^2n} \left\langle \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt} \frac{d\mathbf{I}(t')}{dt'} \right\rangle_0,$$

де оператор струму у зображенні вторинного квантування за плоскими хвилями

$$(8.2) \quad \mathbf{I}(t) = \frac{e\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t).$$

Гамільтоніан електронів провідності металу візьмемо у вигляді

$$(8.3) \quad H(t) = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) + V^{-1} \sum_{\mathbf{q}}' w(\mathbf{q}) \rho^i(\mathbf{q}, t) \rho^e(-\mathbf{q}, t) + \\ + (2V)^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}}' v(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'}(t) a_{\mathbf{k}}(t).$$

При знаходженні оберненого часу релаксації у квадратичному за малими взаємодіями порядку теорії збурень нам достатньо обчислити комутатор оператора струму з гамільтоніаном електронної підсистеми, що може бути виконано для як завгодно складного гамільтоніану. Маємо

$$\frac{d\mathbf{I}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H(t), \mathbf{I}(t)].$$

Після виконання комутації операторів отримаємо

$$\frac{d\mathbf{I}(t)}{dt} = -i \frac{e}{mV} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q} [w(\mathbf{q})\rho^i(\mathbf{q},t) + v(\mathbf{q})\rho^e(\mathbf{q},t)] \rho^e(-\mathbf{q},t) .$$

Перший доданок у правій частині зумовлює зміну електричного струму за рахунок електрон-іонної, другий - за рахунок електрон-електронної взаємодії. Цілком фізичним є твердження про те, що електрон-електронна взаємодія не впливає на електричний струм. Насправді внесок електрон-електронної взаємодії в електроопір має порядок величини  $(k_B T / \varepsilon_F)^2$  [40], [49] і для простих металів є експериментально не спостережуваною величиною. Для оберненого часу релаксації тепер матимемо

$$(8.4) \quad \tau^{-1} = -\frac{\beta}{6V^3 nm} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \mathbf{q} \mathbf{q}'^* \\ * \left\{ w(\mathbf{q})w(\mathbf{q}') \left\langle \rho^i(\mathbf{q},t) \rho^e(-\mathbf{q},t) \rho^i(\mathbf{q}',t') \rho^e(-\mathbf{q}',t') \right\rangle_0 + \right. \\ + w(\mathbf{q})v(\mathbf{q}') \left\langle \rho^i(\mathbf{q},t) \rho^e(-\mathbf{q},t) \rho^e(\mathbf{q}',t') \rho^e(-\mathbf{q}',t') \right\rangle_0 + \\ + v(\mathbf{q})w(\mathbf{q}') \left\langle \rho^e(\mathbf{q},t) \rho^i(-\mathbf{q},t) \rho^e(\mathbf{q}',t') \rho^e(-\mathbf{q}',t') \right\rangle_0 + \\ \left. + v(\mathbf{q})v(\mathbf{q}') \left\langle \rho^e(\mathbf{q},t) \rho^e(-\mathbf{q},t) \rho^e(\mathbf{q}',t') \rho^e(-\mathbf{q}',t') \right\rangle_0 \right\}$$

Перші три доданки у фігурних дужках описують розсіювання електронів провідності на флуктуаціях іонної та електронної густин, останній - лише на флуктуаціях електронної густини. Якщо всі кореляційні функції розглянути у нульовому порядку за всіма взаємодіями, то наведений вираз є першим членом теорії збурень для оберненого часу релаксації за потенціалами електрон-іонної та електрон-електронної взаємодій. Обидві взаємодії є далекодіючими і не є слабкими. У результаті зазначені члени ряду теорії збурень будуть розбіжними. Для уникнення такої розбіжності хоча б за однією взаємодією має бути підсумована нескінченна підпоследовність ряду теорії збурень. Звичайно як таку взаємодію беруть електрон-електронну взаємодію. Всі члени ряду теорії збурень, що містять електрон-електронну взаємодію, можна розділити на три групи. Перша з них описує розсіювання, друга - перенормування енергії вільних електронів, третя - екранування всіх взаємодій у системі. Підсумованими, хоча б у якомусь наближенні, мають бути члени третьої групи. Екрановані електрон-іонна й електрон-електронна взаємодії вже можуть вважатись малими параметрами системи. Оскільки наближення випадкових фаз щодо електрон-електронної взаємодії є добре апробованим для металів, то тут ми обмежимося саме ним. Як було зазначено вище, цьому наближенню відповідає розчеплення

слабкозв'язаних середніх з виділенням з них трансляційно інваріантних множників. З цією метою розглянемо доданки в останньому виразі. З кожного з них можна виділити доданок, що дає внесок співставний з усією сумою. Дійсно,

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \mathbf{q} \mathbf{q}' v(\mathbf{q}) v(\mathbf{q}') \left\langle \rho^e(\mathbf{q}, t) \rho^e(-\mathbf{q}, t) \rho^e(\mathbf{q}', t') \rho^e(-\mathbf{q}', t') \right\rangle_0 = \\ & = \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q}^2 v^2(\mathbf{q}) \left\langle \rho^e(\mathbf{q}, t) \rho^e(-\mathbf{q}, t) \rho^e(\mathbf{q}, t') \rho^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle_0 - \\ & - \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q}^2 v^2(\mathbf{q}) \left\langle \rho^e(\mathbf{q}, t) \rho^e(-\mathbf{q}, t) \rho^e(-\mathbf{q}, t') \rho^e(\mathbf{q}, t') \right\rangle_0 + \\ & + \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \mathbf{q} \mathbf{q}' v(\mathbf{q}) v(\mathbf{q}') \left\langle \rho^e(\mathbf{q}, t) \rho^e(-\mathbf{q}, t) \rho^e(\mathbf{q}', t') \rho^e(-\mathbf{q}', t') \right\rangle_0 . \end{aligned}$$

Останній доданок у правій частині описує обмінну взаємодію електронів провідності та їх кореляції. Кореляційні функції, що входять у перший і другий доданки правої частини, можна наступним чином розбити на добуток (згортку) трансляційно інваріантних множників

$$\begin{aligned} & \left\langle \rho^e(\mathbf{q}, t) \rho^e(-\mathbf{q}, t) \rho^e(\mathbf{q}, t') \rho^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle_0 = \\ & = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left\langle \rho^e(\mathbf{q}, t) \rho^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle_{\omega} \left\langle \rho^e(-\mathbf{q}, t) \rho^e(\mathbf{q}, t') \right\rangle_{-\omega} . \end{aligned}$$

Отже перші два доданки взаємно компенсують один одного, й у наближенні випадкових фаз розсіювання електронів провідності на флуктуаціях електронної густини не дає внеску в електроопір металу. Так само взаємно компенсується і частина внесків в електроопір, зумовлених розсіюванням електронів провідності на флуктуаціях іонної й електронної густин - другий і третій доданки. Залишається лише перший з цих доданків. Таким чином, з одного боку, другий, третій і четвертий доданки зникають у наближенні випадкових фаз, з іншого - вони навіть не з'являються, якщо знехтувати зміною оператора струму, зумовленою електрон-електронною взаємодією. Детальніше це буде показано при розгляді коефіцієнта теплопровідності.

У другому порядку за псевдопотенціалом перший доданок легко отримати з наступних міркувань, не чіпаючи електрон-електронну взаємодію. Дійсно, оскільки доданок вже містить квадрат псевдопотенціалу, то кореляційну функцію у другому порядку теорії збурень за псевдопотенціалом слід розраховувати у нульовому наближенні. Тоді усереднення провадиться з гамільтоніаном, що не містить електрон-іонної взаємодії, а лише електрон-електронну й іон-іонну взаємодії. Фактично

оператори густини електронної підсистеми слід усереднювати лише за іонними степенями свободи, а оператори густини електронної підсистеми - за електронними степенями свободи. Тобто у другому порядку теорії збурень за псевдопотенціалом кореляційна функція, що містить чотири оператори густини, строго розпадається на добуток двох кореляційних функцій, що містять окремо оператори електронної та іонної густин. Якщо ввести у розгляд двочастинкові структурні фактори іонної та електронної підсистем:

$$(8.5) \quad S^e(q, \omega) = \frac{1}{2\pi N_e} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) \langle \rho^e(\mathbf{q}, t) \rho^e(-\mathbf{q}, t') \rangle_{\omega},$$

$$(8.6) \quad S^i(q, \omega) = \frac{1}{2\pi N_i} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) \langle \rho^i(\mathbf{q}, t) \rho^i(-\mathbf{q}, t') \rangle_{\omega},$$

то обернений час релаксації для електропровідності у другому порядку теорії збурень за псевдопотенціалом запишеться так

$$\tau^{-1} = \frac{\pi\beta N_e N_i}{3V^3 nm} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q}^2 w^2(q) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S^e(q, \omega) S^i(-q, -\omega).$$

Після переходу від підсумування за хвильовим вектором до інтегрування останній вираз буде таким

$$(8.7) \quad \tau^{-1} = \frac{\beta}{6\pi\nu m} \int_0^{\infty} dq q^4 w^2(q) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S^e(q, \omega) S^i(-q, -\omega).$$

Отримана формула демонструє принципову важливість для електронних явищ переносу таких рівноважних характеристик металу, як структурні фактори іонної та електронної підсистем. Кожний з них є, фактично, структурним блоком теорії, в якому зосереджені всі ефекти, пов'язані або з електрон-електронною, або з іон-іонною взаємодіями. Якщо для структурного фактора електронної підсистеми використати наближення випадкових фаз з урахуванням обмінної взаємодії й кореляцій електронів провідності у наближенні локального поля

$$S^e(q, \omega) = \frac{S_0^e(q, \omega)}{|\varepsilon(q, \omega)|^2},$$

то час релаксації можна записати у більш простому вигляді



$$\tau^{-1} = \frac{\beta}{6\pi\nu m} \int_0^{\infty} dq q^4 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{w^2(q)}{|\varepsilon(q, \omega)|^2} S_0^e(q, \omega) S^i(-q, -\omega) .$$

Враховуючи, що діапазон суттєвих при інтегруванні частот визначається структурним фактором іонної підсистеми і не перевищує за абсолютною величиною частоти Дебая, для структурного фактора електронної підсистеми можна обмежити отриманим вище наближенням малих частот

$$S_0(\mathbf{q}, \omega) = \frac{m^2 V}{2\pi^2 N_e \hbar^3 q} \frac{\hbar \omega}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} \Theta(2k_F - q) .$$

Тепер обернений час релаксації матиме вигляд

$$(8.8) \quad \tau^{-1} = \frac{m}{12\pi^3 z \hbar^3} \int_0^{2k_F} dq q^3 \frac{w^2(q)}{\varepsilon^2(q)} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\beta \hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} S^i(q, \omega) .$$

У результаті ми отримали відому формулу Бейма [186]. Вона однаково добре описує електроопір простих металів у всьому температурному інтервалі їх існування. Покажемо, зокрема, що в області високих температур  $\beta \hbar \omega \ll 1$  формула Бейма переходить у формулу Займана [121].

Розвинувши експоненту у степеневий ряд, отримаємо

$$(8.9) \quad \tau^{-1} = \frac{m}{12\pi^3 z \hbar^3} \int_0^{2k_F} dq q^3 \frac{w^2(q)}{\varepsilon_0^2(q)} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S^i(q, \omega) .$$

Оскільки, за означенням статичного структурного фактора

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega S^i(q, \omega) = S^i(q) ,$$

то ми і отримаємо формулу Займана

$$(8.10) \quad \tau^{-1} = \frac{m}{12\pi^3 z \hbar^3} \int_0^{2k_F} dq q^3 \frac{w^2(q)}{\varepsilon_0^2(q)} S^i(q) .$$

Отже, і формула Займана, так само як і формула Бейма, враховує динаміку іонної підсистеми, але в її високотемпературній асимптотиці. Фізична різниця між високими і низькими температурами полягає в тому, що при низьких температурах розсіювання електронів провідності на динамічних флуктуаціях іонної густини є асиметричним. Воно відбувається переважно з рівня Фермі на енергетично більш високі рівні, що є вільними. У той самий час розсіювання у стани нижче рівня Фермі, які майже всі зайняті, принципом Паулі заборонені. При високих температурах симетрія

розсіювання відновлюється, оскільки стає широкою  $2k_B T$  смуга енергій з центром на рівні Фермі, де принцип Паулі практично не впливає на процеси розсіювання.

## 8.2. Температурна залежність електропровідності

Як вже зазначалось вище, формула Займана не дозволяє описати температурну залежність електропровідності простих неупорядкованих металів в області низьких і проміжних температур (характерною тут є температура Дебая). В області високих температур, вищих за температуру плавлення металів, використовується феноменологічний підхід. Температурна залежність статичного структурного фактора іонної підсистеми у моделі твердих сфер вводиться через температурну залежність параметра густини пакування іонів. Температурна залежність останнього підбирається з аналізу експериментальних даних для статичних структурних факторів у широкому температурному інтервалі [187]. Формула Займана також не дозволяє шляхом граничного переходу від неупорядкованої структури до упорядкованої отримати формулу для електроопору кристалічних металів в усьому діапазоні існування кристалічної фази. Навпаки, формула Бейма має потенційно обидві ці можливості. Більшість температурних ефектів в електроопорі пов'язана з електрон-фононою взаємодією. Зокрема, характерний мінімум у температурній залежності електроопору більшості аморфних металів [5], [7], [188] Для її розгляду потрібен динамічний структурний фактор іонної підсистеми. В якості останнього використаємо динамічний структурний фактор для моделі Дебая, отриманий у п'ятій главі, відповідним чином зінтегрувавши його за частотою

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(q, \omega) \frac{\beta \hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} = S_0(q) \exp(-2W_q) +$$

$$+ \frac{\beta \hbar q^2}{M} \exp(-2W_q) [1 + n(q)] n(q) \Theta(k_D - q) +$$

$$+ \frac{\beta \hbar v q^2}{4\pi^2 M} \int_0^{k_D} dq_1 q_1^2 [1 + n(q_1)] n(q_1) \int_{-1}^1 dx S_0(|\mathbf{q} - \mathbf{q}_1|) .$$

Враховуючи малість фактора Дебая - Валера, у першому доданку експоненту можна розвинути за цим фактором у ряд і обмежитись першими двома членам. У другому доданку, оскільки він сам є поправкою, фактором Дебая - Валера взагалі можна знехтувати. Тут ми позначаємо геометричний

структурний фактор так само як і статичний структурний фактор, проте вважатимемо перший незалежним від температури. Обернений час релаксації, а відповідно і електроопір, пропорційні останньому виразу. Отже, його температурна залежність є одночасно і температурною залежністю електроопору. З останнього виразу видно, що ця температурна залежність визначається температурною залежністю закону розподілу фононів. Вважаючи закон дисперсії лінійним

$$\varepsilon_q = \hbar c q ,$$

в інтегральному члені доцільно перейти до безрозмірної змінної інтегрування

$$y = \beta \hbar c q .$$

Тоді

$$(8.11) \quad \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(q, \omega) \frac{\beta \hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} = S_0(q) \exp(-2W_q) +$$

$$+ \frac{\beta \hbar q^2}{M} \exp(-2W_q) [1 + n(q)] n(q) \Theta(k_D - q) +$$

$$+ \frac{v q^2 \beta^2}{4\pi^2 \hbar^2 c^3 M} \int_0^{T_D/T} dy y^2 [1 + n(y)] n(y) *$$

$$* \int_{-1}^1 dx S_0 \left( \sqrt{q^2 + 4y^2 / \beta^2 \hbar^2 c^2 - 2yqx / \beta \hbar c} \right).$$

Перший і третій доданки останнього виразу пов'язані із структурною неупорядкованістю системи й у кристалічних металах відсутні. Другий доданок із структурою системи не пов'язаний і є як у неупорядкованих металах, так і у кристалічних. Проаналізуємо детально останній доданок. Розглянемо граничні випадки високих і низьких температур. У першому випадку низьких температур верхню границю інтегрування можна взяти рівною нескінченності. Крім того слід врахувати, що значення імпульсу передачі, суттєві при інтегруванні у формулі Бейма,  $q \approx k_F$ . Наявність експоненційного спадання підінтегральної функції в останньому інтегралі робить суттєвими лише значення  $y \leq 1$ . При цьому і  $-1 \leq x \leq 1$ . Оскільки

$$k_B T_D = \hbar c k_D$$

i

$$\frac{k_B T}{\hbar c q} \approx \frac{T}{T_D} \frac{k_D}{k_F} \ll 1,$$

то залежністю геометричного структурного фактора від  $x, y$  можна знехтувати і винести його з під знаку інтеграла, який тепер від температури вже не залежатиме

$$\begin{aligned} & \frac{v q^2}{4\pi^2 \hbar^2 \beta^2 c^3 M} \int_0^\infty dy y^2 [1+n(y)] n(y)^* \\ & * \int_{-1}^1 dx S_0 \left( q \sqrt{1+4y^2 / \beta^2 \hbar^2 q^2 c^2 - 2yx / \beta \hbar qc} \right) = \\ & = \frac{v q^2 k_B^2 T^2}{2\pi^2 \hbar^2 c^3 M} S(q) \int_0^\infty dy y^2 [1+n(y)] n(y). \end{aligned}$$

Отже, в області низьких температур аналізований доданок залежить від температури за квадратичним законом.

В області високих температур верхня границя зовнішнього інтеграла мало відрізнятиметься від нижньої. Підінтегральну функцію можна розкласти у ряд за степенями  $y$ . Тоді  $n(y) \approx 1/y$ . Для малих  $y$  геометричний структурний фактор знову можна винести за знак інтеграла і

$$\begin{aligned} & \frac{v q^2}{4\pi^2 \hbar^2 \beta^2 c^3 M} \int_0^{T_D/T} dy y^2 [1+n(y)] n(y)^* \\ & * \int_{-1}^1 dx S_0 \left( q \sqrt{1+4y^2 / \beta^2 \hbar^2 q^2 c^2 - 2yx / \beta \hbar qc} \right) = \\ & = \frac{v k_D^2 q^2}{2\pi^2 c M} \frac{T^2}{T_D^2} S(q) \int_0^{T_D/T} dy = \frac{v k_D^2 q^2}{2\pi^2 c M} \frac{T}{T_D} S(q), \end{aligned}$$

і аналізований доданок залежатиме від температури лінійно.

Розглянемо тепер перший доданок, що містить фактор Дебая - Валера

$$(8.12) \quad 2W_{\mathbf{q}} = \frac{v \hbar k_D^2 q^2}{4\pi^2 c M} \left[ 1 + 2 \left( \frac{T}{T_D} \right)^{2 T_D/T} \int_0^{T_D/T} dx x n(x) \right].$$

Оскільки для низьких температур фактор Дебая - Валера залежить від температури за квадратичним законом

$$(8.13) \quad 2W_{\mathbf{q}} = \frac{v\hbar k_D^2 q^2}{4\pi^2 cM} \left[ 1 + 2\alpha \left( \frac{T}{T_D} \right)^2 \right],$$

де

$$\alpha = \int_0^{\infty} dx x n(x),$$

а для високих температур - за лінійним законом

$$(8.14) \quad 2W_{\mathbf{q}} = \frac{v\hbar k_D^2 q^2}{2\pi^2 cM} \frac{T}{T_D},$$

то такою буде і температурна залежність аналізованого доданку.

Таким чином, обидва доданки зумовлені саме неупорядкованістю системи, від температури в області високих і низьких температур залежать однаково. Зауважимо, що квадратична залежність від температури для низьких температур і лінійна для високих добре підтверджується експериментально для більшості аморфних і рідких металів.

Розглянемо тепер другий доданок. Єдиний доданок, що одночасно присутній у кристалічній і неупорядкованій фазах. Для цього потрібно звернутись до формули Бейма. Внесок в обернений час релаксації, зумовлений цим доданком, буде таким

$$\Delta\left(\frac{1}{\tau}\right) = \frac{m\beta}{12\pi^3 z\hbar^2 M} \int_0^{k_D} dq q^5 \frac{w^2(q)*}{\varepsilon_0^2(q)} * [1 + n(\beta\hbar c q)] n(\beta\hbar c q).$$

Тепер доцільно перейти до безрозмірної змінної інтегрування

$$x = \beta\hbar c q = (T/T_D)(q/k_D).$$

Тоді

$$\Delta\left(\frac{1}{\tau}\right) = \frac{k_D^5}{12\pi^3 \hbar^3 z c M} \left(\frac{T}{T_D}\right)^{5T_D/T} \int_0^{T_D/T} dx x^5 \frac{w^2(k_D T x / k_F T_D)*}{\varepsilon_0^2(k_D T x / k_F T_D)} * [1 + n(x)] n(x).$$

Оскільки хвильові вектори Дебая і Фермі одного порядку величини, то в області низьких температур, тобто температур набагато менших за

температуру Дебая, аргумент екранованого формфактора псевдопотенціалу можна покласти рівним нулю і замінити його граничним значенням

$$\frac{w(0)}{\varepsilon_0(0)} = -\frac{2}{3} \varepsilon_F .$$

У цьому разі

$$\Delta\left(\frac{1}{\tau}\right) = \frac{k_D^5 \varepsilon_F^2}{9\pi^3 \hbar^3 z c M} \left(\frac{T}{T_D}\right)^5 \int_0^\infty dx x^5 [1+n(x)] n(x) .$$

Оскільки інтеграл тепер від температури не залежить, то аналізований внесок залежить в області низьких температур від п'ятого степеня температури. Саме така температурна залежність і спостерігається для кристалічних металів при низьких температурах. На фоні квадратичної залежності від температури, зумовленої неупорядкованістю системи, залежністю від п'ятого степеня можна знехтувати. Експериментально її неможливо виділити. Провідною залежністю залишається саме квадратична. Для кристалічних металів залежність від п'ятого степеня температури є головною.

В області високих температур інтеграл від температури не залежить

$$\Delta\left(\frac{1}{\tau}\right) = \frac{k_D}{12\pi^3 \hbar^3 z c M T_D} \int_0^{k_D} dq q^3 \frac{w^2(q)}{\varepsilon_0^2(q)} ,$$

а залежність від температури всього внеску буде лінійною. Це закон теж добре підтверджується експериментально для кристалічних металів. Отже, в області високих температур температурна залежність кристалічних рідких і аморфних металів однакова.

Модель Дебая взагалі і лінійний закон дисперсії фононів зокрема добре описують розсіювання електронів при низьких температурах [37], коли хвильовий вектор електрона мало міняється, тобто імпульс, що передається при розсіюванні, близький до нуля, що відповідає розсіюванню електронів на довгохвильових флуктуаціях іонної густини. Як вже говорилося вище, спектр таких флуктуацій є добре окресленим не тільки для кристалічних, але і неупорядкованих металів. Використання лінійного закону дисперсії фононів при високих температурах у випадку електропровідності теж дало якісно вірний результат, але у цьому разі фізична природа розсіювання електронів на іонах інша. Тут більш адекватною ситуації є модель Айнштайна [180]. Остання розглядає коливальний рух іонів як незгоджений і такий, що відбувається з однаковою частотою  $\omega_0$ . Вираз для динамічного структурного фактора тепер можна записати так

$$(8.15) \quad \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(q, \omega) \frac{\beta \hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} = S_0(q) [1 - 2W_{\mathbf{q}}] +$$

$$+ \frac{\beta \hbar q^2}{M} [1 + n(\omega_0)] n(\omega_0) +$$

$$+ \frac{\beta \hbar v q^2}{4\pi^2 M} [1 + n(\omega_0)] n(\omega_0) \int_0^{k_D} dq_1 q_1^2 \int_{-1}^1 dx S_0(|\mathbf{q} - \mathbf{q}_1|)$$

Відповідно

$$(8.16) \quad 2W_{\mathbf{q}} = \frac{\hbar v k_D^3 q^2}{12\pi^2 M \omega_0} [1 + 2n(\omega_0)].$$

В області високих температур  $n(\omega_0) = k_B T / \hbar \omega_0$ , і динамічний структурний фактор матиме вигляд

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(q, \omega) \frac{\beta \hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} = S_0(q) [1 - 2W_{\mathbf{q}}] + \frac{q^2}{M \beta \omega_0} +$$

$$+ \frac{v q^2}{4\pi^2 M \beta \omega_D} \int_0^{k_D} dq_1 q_1^2 \int_{-1}^1 dx S_0(|\mathbf{q} - \mathbf{q}_1|),$$

$$(8.17) \quad 2W_{\mathbf{q}} = \frac{v k_D^3 q^2 k_B T}{6\pi^2 M \omega_0^2}$$

і залежатиме від температури лінійно. Таким самим чином залежатиме від температури і коефіцієнт електроопору, що, зрозуміло, відповідає експериментальній ситуації. При високих температурах, незважаючи на подібність результатів моделі Дебая і моделі Айнштейна, перевагу слід надати останній моделі. Для низьких температур ця модель дає експоненційно спадання електроопору з температурою і неприйнятною.

Температурна залежність електроопору рідких металів може обчислюватись також за допомогою емпіричної формули, запропонованої Васедою. При цьому для структурного фактора іонної підсистеми також використовується модель твердих сфер, але параметр густини пакування вважається залежним від температури. Для знаходження цієї залежності були використані експериментальні структурні фактори простих металів при різних температурах. Параметр густини пакування підбирався при цьому так, щоб експериментальний структурний фактор і структурний

фактор для моделі твердих сфер найкращим чином узгоджувались в районі першого максимуму. Результат такого узгодження має вигляд [166]

$$\eta(T) = A \exp(-BT),$$

де  $A, B$  - експериментальні сталі, що для різних металів мають різні значення. Такий підхід описує і ті випадки для рідких металів, коли температурний коефіцієнт електроопору є від'ємним.

### 8.3. Теплопровідність простих металів

У методі асимптотичного наближення обернений час релаксації для електронного внеску в теплопровідність визначається так

$$\tau^{-1} = \frac{m\beta^3}{2\pi^2 V e^2 n} \left\langle \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt} \frac{d\mathbf{I}(t')}{dt'} \right\rangle_0,$$

де оператор потоку тепла у зображенні вторинного квантування за плоскими хвилями

$$\mathbf{I}(t) = \frac{\hbar}{m} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} [\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu] a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t).$$

Гамільтоніан електронів провідності металу візьмемо з попереднього параграфа.

При знаходженні оберненого часу релаксації у другому порядку теорії збурень нам достатньо обчислити комутатор оператора потоку тепла з гамільтоніаном системи, що може бути виконано для як завгодно складного гамільтоніану. Маємо

$$\frac{d\mathbf{I}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H(t), \mathbf{I}(t)].$$

Після виконання комутації операторів отримаємо

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt} = & -i \frac{e}{mV} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} [(\mathbf{k} - \mathbf{q})(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \mu) - \mathbf{k}(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)]^* \\ & * a_{\mathbf{k}}^+(t) [w(\mathbf{q}) \rho^i(\mathbf{q}, t) + v(\mathbf{q}) \rho^e(\mathbf{q}, t)] a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t). \end{aligned}$$

Перший доданок у правій частині зумовлює зміну потоку тепла за рахунок електрон-іонної, другий - за рахунок електрон-електронної взаємодій. Останній внесок, як і у випадку процесу електропровідності, також має порядок величини  $(k_B T / \varepsilon_F)^2$  і для простих металів є експериментально неспостережуваною величиною. Формальна відміна ж полягає у тому, що у наближенні випадкових фаз, яке ми далі використаємо і при розгляді



процесу теплопровідності, цей внесок буде відмінним від нуля. Для оберненого часу релаксації тепер матимемо

$$\begin{aligned} \tau^{-1} = & -\frac{\beta^3}{2\pi^2 V^3 n m} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \mathbf{q}'} [(\mathbf{k}-\mathbf{q})(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \mu) - \mathbf{k}(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)]^* \\ & * [(\mathbf{k}'-\mathbf{q}')(\varepsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}'} - \mu) - \mathbf{k}'(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \mu)]^* \\ & * \left\{ w(\mathbf{q})w(\mathbf{q}') \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) \rho^i(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) a_{\mathbf{k}'}^+(t') \rho^i(\mathbf{q}', t') a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}'}(t') \right\rangle_0 + \right. \\ & + w(\mathbf{q})v(\mathbf{q}') \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) \rho^i(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) a_{\mathbf{k}'}^+(t') \rho^e(\mathbf{q}', t') a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}'}(t') \right\rangle_0 + \\ & + v(\mathbf{q})w(\mathbf{q}') \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) \rho^e(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) a_{\mathbf{k}'}^+(t') \rho^i(\mathbf{q}', t') a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}'}(t') \right\rangle_0 + \\ & \left. + v(\mathbf{q})v(\mathbf{q}') \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) \rho^e(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) a_{\mathbf{k}'}^+(t') \rho^e(\mathbf{q}', t') a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}'}(t') \right\rangle_0 \right\}. \end{aligned}$$

Характеристика отриманих чотирьох доданків у випадку теплопровідності не відрізняється від випадку електропровідності, так само як і структура ряду теорії збурень. Тому, аналогічно до попереднього, у виразі для оберненого часу релаксації залишимо лише слабкозв'язані середні

$$\begin{aligned} \tau^{-1} = & -\frac{\beta^3}{2\pi^2 V^3 n m} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} [(\mathbf{k}-\mathbf{q})(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \mu) - \mathbf{k}(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)]^* \\ & * [(\mathbf{k}'+\mathbf{q})(\varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} - \mu) - \mathbf{k}'(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \mu)]^* \\ & * \left\{ w^2(q) \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) \rho^i(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) a_{\mathbf{k}'}^+(t') \rho^i(-\mathbf{q}, t') a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}(t') \right\rangle_0 + \right. \\ & + w(q)v(q) \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) \rho^i(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) a_{\mathbf{k}'}^+(t') \rho^e(-\mathbf{q}, t') a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}(t') \right\rangle_0 + \\ & + v(q)w(q) \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) \rho^e(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) a_{\mathbf{k}'}^+(t') \rho^i(-\mathbf{q}, t') a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}(t') \right\rangle_0 + \\ & \left. + v^2(q) \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) \rho^e(\mathbf{q}, t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) a_{\mathbf{k}'}^+(t') \rho^e(-\mathbf{q}, t') a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}(t') \right\rangle_0 \right\}. \end{aligned}$$

Після виконання розчеплення ми отримаємо

$$\begin{aligned} \tau^{-1} = & -\frac{\beta^3}{2\pi^2 V^3 n m} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} [(\mathbf{k}-\mathbf{q})(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \mu) - \mathbf{k}(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)]^* \\ & * [(\mathbf{k}'+\mathbf{q})(\varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} - \mu) - \mathbf{k}'(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \mu)]^* \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& * \left\{ w^2(q) N_i \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S^i(q, \omega) \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) a_{\mathbf{k}'}^+(t') a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}(t') \right\rangle_{-\omega} + \right. \\
& + w(q) v(q) \sqrt{N_i N_e} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S^{ie}(q, \omega) \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) a_{\mathbf{k}'}^+(t') a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}(t') \right\rangle_{-\omega} + \\
& + v(q) w(q) \sqrt{N_i N_e} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S^{ei}(q, \omega) \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) a_{\mathbf{k}'}^+(t') a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}(t') \right\rangle_{-\omega} + \\
& \left. + v^2(q) N_e \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S^e(q, \omega) \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) a_{\mathbf{k}'}^+(t') a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}(t') \right\rangle_{-\omega} \right\}.
\end{aligned}$$

Тут ми поряд з іонним і електронним структурними факторами ввели також і змішані електрон-іонні структурні фактори:

$$(8.18) \quad S^{ie}(q, \omega) = \frac{1}{2\pi \sqrt{N_e N_i}} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) \left\langle \rho^i(\mathbf{q}, t) \rho^e(-\mathbf{q}, t') \right\rangle_{\omega},$$

$$(8.19) \quad S^{ei}(q, \omega) = \frac{1}{2\pi \sqrt{N_i N_e}} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) \left\langle \rho^e(\mathbf{q}, t) \rho^i(-\mathbf{q}, t') \right\rangle_{\omega}.$$

Отже, у випадку електронного внеску в теплопровідність останній визначається всією сукупністю парних структурних факторів іонної і електронної підсистем разом із змішаними. Кожний із структурних факторів може бути обчисленим у довільному порядку за всіма взаємодіями у системі. У другому порядку за псевдопотенціалом для оберненого часу релаксації іонний структурний фактор достатньо взяти у нульовому порядку за псевдопотенціалом, змішані структурні фактори - у першому порядку, електронний структурний фактор - у другому порядку. У наближенні випадкових фаз, як було показано вище,

$$\begin{aligned}
S^e(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{S_0^e(\mathbf{q}, \omega)}{|\varepsilon_0(\mathbf{q}, \omega)|^2} + \frac{N_i}{N_e} w^2(q) \frac{|\pi_0(\mathbf{q}, \omega)|^2}{|\varepsilon_0(\mathbf{q}, \omega)|^2} S^i(\mathbf{q}, \omega), \\
S^{ei}(\mathbf{q}, \omega) + S^{ie}(\mathbf{q}, \omega) &= -2 \sqrt{\frac{N_i}{N_e}} w(q) S^i(q, \omega) *
\end{aligned}$$

$$* \frac{\operatorname{Re} \pi_0(q, \omega + i\delta) + v(q) |\pi_0(q, \omega + i\delta)|^2}{\varepsilon_0(q, \omega + i\delta)}.$$

Сума чотирьох інтегралів у виразі для оберненого часу релаксації зведеться до двох таких

$$\begin{aligned} \tau^{-1} = & -\frac{\beta^3}{2\pi^2 V^3 nm} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} [(\mathbf{k}-\mathbf{q})(\varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \mu) - \mathbf{k}(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)]^* \\ & * [(\mathbf{k}'+\mathbf{q})(\varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}} - \mu) - \mathbf{k}'(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \mu)]^* \\ & * \left\{ N_i \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{w^2(q)}{|\varepsilon_0(q, \omega)|^2} S^i(q, \omega) \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) a_{\mathbf{k}'}^+(t') a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}(t') \right\rangle_{-\omega} + \right. \\ & \left. + N_e \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{v^2(q)}{|\varepsilon_0(q, \omega)|^2} S_0^e(q, \omega) \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) a_{\mathbf{k}'}^+(t') a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}(t') \right\rangle_{-\omega} \right\}. \end{aligned}$$

При врахуванні обмінної взаємодії та кореляцій електронів провідності діелектрична проникність електронного газу у наближенні випадкових фаз заміниться ефективною діелектричною проникністю. Кореляційну функцію, що входить в інтеграли, слід розраховувати у нульовому порядку за псевдопотенціалом. Щодо електрон-електронної взаємодії здається, що ніяких обмежень немає. Але насправді суттєвим є лише член нульового порядку за електрон-електронною взаємодією, тому що екрановані формфактор псевдопотенціалу і Фур'є-образ кулонівського потенціалу одного порядку величини. За малістю кожний наступний член розвинення за електрон-електронною взаємодією того самого порядку величини, що і наступний член за псевдопотенціалом. Отже, для невзаємодіючого електронного газу

$$\begin{aligned} (8.20) \quad & \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(t) a_{\mathbf{k}'}^+(t') a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}}(t') \right\rangle_{-\omega} = \\ & = 2\pi\hbar \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{q}) n(\mathbf{k}) [1 - n(\mathbf{k} - \mathbf{q})] \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \hbar\omega). \end{aligned}$$

Тепер

$$\begin{aligned} \tau^{-1} = & \frac{\beta^3 \hbar}{\pi V^3 nm} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} n(\mathbf{k}) [1 - n(\mathbf{k} - \mathbf{q})] \int_{-\infty}^{\infty} d\omega^* \\ & * [(\mathbf{k} - \mathbf{q})(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu - \hbar\omega) - \mathbf{k}(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)]^2 \end{aligned}$$

$$* \left\{ N_i \frac{w^2(q)}{|\varepsilon(q, \omega)|^2} S^i(q, \omega) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \hbar\omega) + \right. \\ \left. + N_e \frac{v^2(q)}{|\varepsilon(q, \omega)|^2} S^e(q, \omega) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \hbar\omega) \right\}.$$

Використання для знаходження середнього комутативної функції Гріна замість мультиплікативної рівноцінне такій заміні у відповідному виразі

$$\frac{n(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - n(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega)}{1 - \exp(\beta\hbar\omega)} \rightarrow n(\varepsilon_{\mathbf{k}}) [1 - n(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega)].$$

Тепер

$$\tau^{-1} = \frac{\beta^3 \hbar}{\pi V^3 n m} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} [\mathbf{k}\hbar\omega - \mathbf{q}(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu - \hbar\omega)]^2 \\ * \left\{ N_i \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{w^2(q)}{|\varepsilon_0(q, \omega)|^2} \frac{n(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - n(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} S^i(q, \omega) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \hbar\omega) + \right. \\ \left. + N_e \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{v^2(q)}{|\varepsilon_0(q, \omega)|^2} \frac{n(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - n(\varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} S_0^e(q, \omega) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \hbar\omega) \right\}.$$

Оскільки для малих частот

$$n(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - n(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega) = \hbar\omega \frac{\partial n(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}},$$

то

$$\tau^{-1} = - \frac{\beta^2 \hbar}{\pi V^3 n m} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \frac{\partial n(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega^* \\ * [(\mathbf{k} - \mathbf{q})^2 \hbar^2 \omega^2 + 2(\mathbf{k}\mathbf{q} - q^2) \hbar\omega(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) + q^2(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^2] * \\ * \left\{ N_i \frac{w^2(q)}{|\varepsilon_0(q, \omega)|^2} \frac{\beta\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} S^i(q, \omega) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \hbar\omega) + \right. \\ \left. + N_e \frac{v^2(q)}{|\varepsilon_0(q, \omega)|^2} \frac{\beta\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} S^i(q, \omega) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \hbar\omega) \right\}.$$

Після обчислення інтегралів, що містять похідну функції Фермі - Дірака сильно виродженого електронного газу, отримаємо такий результат

$$(8.21) \quad \tau^{-1} = \tau_W^{-1} + \tau_V^{-1}.$$

Тут

$$(8.22) \quad \tau_W^{-1} = \frac{m}{12\pi^3 \hbar^3 z n} \int_0^{2k_F} dq q^3 * \\ * \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{w^2(q)}{|\varepsilon_0(q, \omega)|^2} \frac{\beta \hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} S^i(q, \omega) \left[ 1 + \frac{3}{\pi^2} (\beta \hbar \omega)^2 \left( \frac{k_F^2}{q^2} - \frac{1}{6} \right) \right]$$

- внесок в обернений час релаксації, зумовлений розсіюванням електронів провідності на флуктуаціях іонної густини,

$$(8.23) \quad \tau_V^{-1} = \frac{m}{12\pi^5 \hbar^6 z n} \int_0^{2k_F} dq q^2 * \\ * \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{v^2(q)}{|\varepsilon_0(q, \omega)|^2} \frac{\beta \hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} \frac{\hbar \omega}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} S^i(q, \omega) * \\ * \left[ 1 + \frac{3}{\pi^2} \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \left( \frac{k_F^2}{q^2} - \frac{1}{6} \right) \right].$$

- внесок в обернений час релаксації, зумовлений розсіюванням електронів провідності на флуктуаціях електронної густини. Легко бачити, що останній доданок має порядок величини  $(k_B T / \varepsilon_F)^2$ , є експериментально неспостережуваною величиною і може бути відкинутим. Отже, остаточно

$$(8.24) \quad \tau^{-1} = \frac{m}{12\pi^3 \hbar^3 z n} \int_0^{2k_F} dq q^3 * \\ * \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{w^2(q)}{|\varepsilon_0(q, \omega)|^2} \frac{\beta \hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} S^i(q, \omega) \left[ 1 + \frac{3}{\pi^2} \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \left( \frac{k_F^2}{q^2} - \frac{1}{6} \right) \right].$$

Якщо знехтувати частотною залежністю діелектричної проникності електронного газу, то остання формула збігається з результатом Бейма [186]. Ця формула однаково добре описує теплоопір простих металів у всьому температурному інтервалі їх існування. Ще однією її перевагою є врахування динаміки іонної підсистеми. Крім того, вона однаково добре описує електроопір як кристалічних металів, так і неупорядкованих.

Покажемо, зокрема, що в області високих температур  $\beta\hbar\omega \ll 1$  формула Бейма переходить у формулу Займана. Розвинувши експоненту у степеневий ряд, отримаємо

$$\tau^{-1} = \frac{m}{12\pi^3 z\hbar^3} \int_0^{2k_F} dq q^3 \frac{w^2(q)}{\varepsilon_0^2(q)} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S^i(q, \omega).$$

Оскільки, за означенням статичного структурного фактора

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega S^i(q, \omega) = S^i(q),$$

то ми матимемо формулу Займана

$$\tau^{-1} = \frac{m}{12\pi^3 z\hbar^3} \int_0^{2k_F} dq q^3 \frac{w^2(q)}{\varepsilon_0^2(q)} S^i(q).$$

Таким чином, в області високих температур, характерних для рідких металів, часи релаксації для процесів електропровідності й теплопровідності збігаються. Для низьких температур, характерних для аморфних металів, вони різні.

#### 8.4. Теорія збурень для електроопору

Причинні функції Гріна зручні для використання у тих випадках, коли доцільно отримати розкладення у ряд за додатними степенями малого параметра. Для одержання й аналізу членів старшого порядку теорії збурень за електрон-іонною взаємодією для оберненого часу релаксації для електропровідності скористаємося виразом для нього саме через причинну функцію Гріна, оскільки попередні результати свідчать про те, що він розкладається у ряд за додатними степенями псевдопотенціалу,

$$\tau^{-1} = -\frac{m\hbar\beta}{6Ve^2n} \text{Im} \left\langle T \left\{ \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt} \frac{d\mathbf{I}(t')}{dt'} \right\} \right\rangle_0,$$

або

$$\tau^{-1} = -\frac{m\hbar\beta}{6Ve^2n} \text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} dt \left\langle T \left\{ \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt} \frac{d\mathbf{I}(t')}{dt'} \right\} \right\rangle.$$

Використаємо також дифракційну модель металу

$$H(t) = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) + V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} \frac{w(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q})} \rho^i(\mathbf{q}, t) \rho^e(-\mathbf{q}, t).$$

Такий вибір модельного гамільтоніану металу лишає поза увагою деякі деталі електрон-електронної взаємодії, але ніяк не обмежує можливості по врахуванню динаміки іонної підсистеми. Тобто модель однаково прийнятна і для рідких, і аморфних металів.

У виразі для причинної функції Гріна доцільно від зображення Гайзенберга перейти до зображення взаємодії, обравши як збурення гамільтоніан електрон-іонної взаємодії

$$(8.25) \quad \left\langle T \left\{ \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt} \frac{d\mathbf{I}(t')}{dt'} \right\} \right\rangle = \langle S(\infty) \rangle^{-1} \left\langle T \left\{ \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt} \frac{d\mathbf{I}(t')}{dt'} S(\infty) \right\} \right\rangle,$$

де

$$(8.26) \quad S(\infty) = T \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} H_{ei}(t) dt \right\}.$$

Вважаючи псевдопотенціал електрон-іонної взаємодії малим параметром задачі, розкладемо  $S$ -матрицю у ряд за цим параметром

$$(8.27) \quad S(\infty) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(i\hbar)^n} \frac{1}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n T \{ H_{ei}(t_1) \dots H_{ei}(t_n) \},$$

що дозволяє подати в аналогічному вигляді й обернений час релаксації

$$(8.28) \quad \tau^{-1} = \sum_{n=2}^{\infty} \tau_n^{-1},$$

де

$$(8.29) \quad \tau_2^{-1} = -\frac{m\hbar\beta}{6Ve^2n} \text{Im} \left\langle T \left\{ \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt} \frac{d\mathbf{I}(t')}{dt'} \right\} \right\rangle_0.$$

Цей внесок другого порядку за псевдопотенціалом був детально проаналізований вище,

$$(8.30) \quad \tau_{n+2}^{-1} = -\frac{m\beta\hbar}{6Vn_e e^2} \cdot \frac{1}{n!} \text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n * \left\langle T \left\{ \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt} \frac{d\mathbf{I}(t')}{dt'} H_{ei}(t_1) \dots H_{ei}(t_n) \right\} \right\rangle^{\text{link}}.$$

Верхній індекс "link" відображає ту обставину, що при розгляді кожного члена ряду необхідно враховувати лише сильно зв'язані середні. Тоді співмножник  $\langle \mathbf{S}(\infty) \rangle^{-1}$  слід опустити. При цьому мається на увазі, що всі слабкозв'язані середні розчеплюються на добутки сильнозв'язаних середніх.

Розглянемо докладніше член третього порядку за псевдопотенціалом

$$\tau_3^{-1} = -\frac{\beta\hbar}{6V^4 nm} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} \mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \frac{w(q_1) w(q_2) w(q_3)}{\varepsilon(q_1) \varepsilon(q_2) \varepsilon(q_3)} * \text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_3 *$$

$$* \left\langle T \left\{ \rho^i(\mathbf{q}_1, t_1) \rho^e(-\mathbf{q}_1, t_1) \rho^i(-\mathbf{q}_2, t_2) \rho^e(-\mathbf{q}_2, t_2) \rho^i(\mathbf{q}_3, t_3) \rho^e(-\mathbf{q}_3, t_3) \right\} \right\rangle^{link} .$$

Останній вираз зручно записати так, щоб він містив інтеграли за всіма часовими аргументами. Враховуючи інтегральне зображення дельта-функції

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) ,$$

це можна виконати так

$$\tau_3^{-1} = -\frac{\beta\hbar}{12\pi V^4 nm} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} \mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \frac{w(q_1) w(q_2) w(q_3)}{\varepsilon(q_1) \varepsilon(q_2) \varepsilon(q_3)} * \text{Im} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_3 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \exp(i\omega_2 t_2) *$$

$$* \left\langle T \left\{ \rho^i(\mathbf{q}_1, t_1) \rho^e(-\mathbf{q}_1, t_1) \rho^i(-\mathbf{q}_2, t_2) \rho^e(-\mathbf{q}_2, t_2) \rho^i(\mathbf{q}_3, t_3) \rho^e(-\mathbf{q}_3, t_3) \right\} \right\rangle^{link} .$$

Для подальших перетворень використаємо спектральне співвідношення для тричасової причинної функції Гріна

$$(8.31) \quad \text{Im} \langle T \{ A_1(\omega_1) A_2(\omega_2) A_3(\omega_3) \} \rangle = \frac{\pi}{(2\pi\hbar)^2} *$$

$$* \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \langle A_1(\Omega_1) A_2(\Omega_2) A_3(\omega_3) \rangle \frac{\delta(\Omega_1 + \Omega_2 - \omega_1 - \omega_2)}{\omega_2 - \Omega_2} + \right.$$



$$\begin{aligned}
& + \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 \langle A_3(\Omega_3) A_1(\Omega_1) A_2(\omega_2) \rangle \frac{\delta(\Omega_1 + \Omega_3 - \omega_1 - \omega_3)}{\omega_1 - \Omega_1} + \\
& + \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 \langle A_2(\Omega_2) A_3(\Omega_3) A_1(\omega_1) \rangle \frac{\delta(\Omega_2 + \Omega_3 - \omega_2 - \omega_3)}{\omega_3 - \Omega_3} + \\
& + \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 \langle A_3(\Omega_3) A_2(\Omega_2) A_1(\omega_1) \rangle \frac{\delta(\Omega_3 + \Omega_2 - \omega_2 - \omega_3)}{\omega_2 - \Omega_2} + \\
& + \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 \langle A_1(\Omega_1) A_3(\Omega_3) A_2(\omega_2) \rangle \frac{\delta(\Omega_1 + \Omega_3 - \omega_1 - \omega_3)}{\omega_3 - \Omega_3} + \\
& + \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \langle A_2(\Omega_2) A_1(\Omega_1) A_3(\omega_3) \rangle \frac{\delta(\Omega_1 + \Omega_2 - \omega_1 - \omega_2)}{\omega_1 - \Omega_1} - \\
& - \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 \langle A_1(\omega_1) A_2(\Omega_2) A_3(\Omega_3) \rangle \frac{\delta(\Omega_2 + \Omega_3 - \omega_2 - \omega_3)}{\omega_2 - \Omega_2} - \\
& - \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \langle A_3(\omega_3) A_1(\Omega_1) A_2(\Omega_2) \rangle \frac{\delta(\Omega_1 + \Omega_2 - \omega_1 - \omega_2)}{\omega_1 - \Omega_1} - \\
& - \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 \langle A_2(\omega_2) A_3(\Omega_3) A_1(\Omega_1) \rangle \frac{\delta(\Omega_3 + \Omega_1 - \omega_3 - \omega_1)}{\omega_3 - \Omega_3} - \\
& - \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \langle A_3(\omega_3) A_2(\Omega_2) A_1(\Omega_1) \rangle \frac{\delta(\Omega_2 + \Omega_1 - \omega_2 - \omega_1)}{\omega_2 - \Omega_2} - \\
& - \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 \langle A_1(\omega_1) A_3(\Omega_3) A_2(\Omega_2) \rangle \frac{\delta(\Omega_3 + \Omega_2 - \omega_3 - \omega_2)}{\omega_3 - \Omega_3} - \\
& - \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 * \langle A_2(\omega_2) A_1(\Omega_1) A_3(\Omega_3) \rangle \frac{\delta(\Omega_1 + \Omega_3 - \omega_1 - \omega_3)}{\omega_1 - \Omega_1} \} ,
\end{aligned}$$

отримане вище. У ньому слід покласти

$$\begin{aligned}
A_1(t_1) &= \rho^i(-\mathbf{q}_2, t_2) \rho^e(-\mathbf{q}_1, t_1), \\
A_2(t_2) &= \rho^i(-\mathbf{q}_2, t_2) \rho^e(-\mathbf{q}_2, t_2), \\
A_3(t_3) &= \rho^i(-\mathbf{q}_3, t_3) \rho^e(-\mathbf{q}_3, t_3),
\end{aligned}$$

$\omega_1 = 0, \omega_3 = 0$  та зінтегрувати за  $\omega_2$ . Тоді

$$\begin{aligned}
& \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \operatorname{Im} \langle T \{ A_1(0) A_2(\omega_2) A_3(0) \} \rangle = \frac{\pi}{(2\pi\hbar)^2} * \\
& * \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \langle A_1(\Omega_1) A_2(t_2=0) A_3(\omega_3=0) \rangle \frac{1}{\Omega_1} - \right. \\
& - \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \langle A_3(-\Omega_1) A_1(\Omega_1) A_2(t_2=0) \rangle \frac{1}{\Omega_1} + \\
& + \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \langle A_2(\Omega_2) A_3(t_3=0) A_1(\omega_1=0) \rangle \frac{1}{\Omega_2} + \\
& + \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 \langle A_3(\Omega_3) A_2(t_2=0) A_1(\omega_1=0) \rangle \frac{1}{\Omega_3} + \\
& + \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \langle A_1(\Omega_1) A_3(-\Omega_1) A_2(t_2=0) \rangle \frac{1}{\Omega_1} + \\
& + \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_2 \langle A_2(\Omega_2) A_1(t_1=0) A_3(\omega_3=0) \rangle \frac{1}{\Omega_2} - \\
& - \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 \langle A_1(\omega_1=0) A_2(t_2=0) A_3(\Omega_3) \rangle \frac{1}{\Omega_3} + \\
& \left. + \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \langle A_3(\omega_3=0) A_1(\Omega_1) A_2(t_2=0) \rangle \frac{1}{\Omega_1} - \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \langle A_2(t_2=0) A_3(-\Omega_1) A_1(\Omega_1) \rangle \frac{1}{\Omega_1} - \\
& - \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \langle A_3(\omega_3=0) A_2(t_2=0) A_1(\Omega_1) \rangle \frac{1}{\Omega_1} + \\
& + \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_3 \langle A_1(\omega_1=0) A_3(\Omega_3) A_2(t_2=0) \rangle \frac{1}{\Omega_3} + \\
& + \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega_1 \langle A_2(t_2=0) A_1(\Omega_1) A_3(-\Omega_1) \rangle \frac{1}{\Omega_1} \}.
\end{aligned}$$

Надалі часовий аргумент, рівний нулю, ми опускатимемо. Тепер члену третього порядку можна надати вигляду

$$\begin{aligned}
\tau_3^{-1} = & - \frac{\pi N_i N_e \beta}{3V^4 nm\hbar} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} \mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \frac{w(q_1)}{\varepsilon(q_1)} \frac{w(q_2)}{\varepsilon(q_2)} \frac{w(q_3)}{\varepsilon(q_3)} * \\
& * \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} \{ S_i^e(\mathbf{q}_1, \omega, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, 0) + S_i^e(\mathbf{q}_3, \omega, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1, 0) + \\
& + S_i^e(\mathbf{q}_1, 0, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, -\omega) + S_i^e(\mathbf{q}_3, 0, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1, -\omega) + \\
& + S_i^e(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \omega, \mathbf{q}_1, -\omega) + S_i^e(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1, \omega, \mathbf{q}_3, -\omega) \}.
\end{aligned}$$

Тут для зручності введені такі позначення для згортки структурних факторів

$$S_i^e(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \omega, \mathbf{q}_1, -\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_3 *$$

$$* S^i(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \omega_3, \mathbf{q}_1, \omega_1) S^e(-\mathbf{q}_2, -\mathbf{q}_3, \omega - \omega_3, -\mathbf{q}_1, -\omega - \omega_1).$$

З огляду на симетрію підінтегральної функції у виразі для оберненого часу релаксації йому можна надати більш простий вигляд

$$\tau_3^{-1} = \frac{\pi N_i N_e \beta}{3V^4 nm\hbar} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} \mathbf{q}_2^2 \frac{w(q_1)}{\varepsilon(q_1)} \frac{w(q_2)}{\varepsilon(q_2)} \frac{w(q_3)}{\varepsilon(q_3)} *$$

$$* \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} \left\{ S_i^e(\mathbf{q}_1, \omega, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, 0) + S_i^e(\mathbf{q}_1, 0, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, -\omega) + S_i^e(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \omega, \mathbf{q}_1, -\omega) \right\}.$$

Отриманий вираз однаковою мірою вірний для рідких, аморфних і кристалічних металів, оскільки вся інформація про структуру іонної підсистеми та її динаміку зосереджена у структурних факторах іонної підсистеми. Всі ефекти, обумовлені електрон-електронною взаємодією, описуються динамічним структурним фактором електронної підсистеми. Водночас сукупність динамічних структурних факторів іонної й електронної підсистем несуть усю повноту інформації про електрон-фононну взаємодію. Таким чином, у другому, третьому, а можна показати, що й у довільному порядку за електрон-іонною взаємодією, обернений час релаксації для електропровідності визначається тільки через такі універсальні характеристики металу, як багаточастинкові динамічні структурні фактори іонної та електронної підсистем. При цьому спостерігається глибока аналогія між розвиненням у ряд за псевдопотенціалом енергії основного стану електронного газу і розвиненням у ряд за псевдопотенціалом оберненого часу релаксації для електропровідності. У першому разі структурними блоками теорії, що враховують електрон-електронну взаємодію, є статичні електронні багатополіусники [63], [73], [189]. У другому - це багаточастинкові динамічні структурні фактори електронного газу [35], [36], [58], [86]. Отриманий результат може бути основою для одержання цілого ряду наближених формул, що відбивають різноманітні аспекти проблеми.

Отриманий вираз істотно спрощується, якщо не враховувати динаміку іонної підсистеми, тобто розглядати систему нерухомих, випадково розташованих розсіювачів. У цьому випадку

$$(8.53) \quad S^i(\mathbf{q}_1, \omega_1, \mathbf{q}_2, \omega_2, \mathbf{q}_3) = S^i(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) \delta(\omega_1) \delta(\omega_2).$$

Таке наближення є цілком прийнятним для рідких і аморфних металів, у яких основний внесок у електроопір вноситься саме розсіюванням на структурній неупорядкованості іонної підсистеми. У цьому разі

$$\tau_3^{-1} = \frac{\pi N_i N_e \beta}{3V^4 n m \hbar} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} \mathbf{q}_2^2 \frac{w(q_1) w(q_2) w(q_3)}{\varepsilon(q_1) \varepsilon(q_2) \varepsilon(q_3)} * \left\{ S^i(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} \left[ S^e(\mathbf{q}_1, \omega, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, 0) S^e(\mathbf{q}_1, 0, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, -\omega) \right] + \right.$$

$$+ S^i(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_1) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} S^e(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \omega, \mathbf{q}_1, -\omega).$$

Нарешті, використовуючи для трьохчастинкового структурного фактора невзаємодіючого електронного газу отриманий вище вираз, отримаємо

$$(8.32) \quad \tau_3^{-1} = -\frac{N_i k_F}{3V^3 n_e \pi \hbar} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} (q_1^2 + q_2^2 + q_3^2) \frac{w(q_1)}{\varepsilon(q_1)} \frac{w(q_2)}{\varepsilon(q_2)} \frac{w(q_3)}{\varepsilon(q_3)} * \\ * S^i(q_1, q_2, q_3) \frac{\delta(\varepsilon_{k_F} - \varepsilon_{\mathbf{k}_F + \mathbf{q}_1})}{\varepsilon_{k_F} - \varepsilon_{\mathbf{k}_F - \mathbf{q}_2}}.$$

Вираз для члена третього порядку, отриманий методом асимптотичного розкладення, відрізняється від виразу, отриманого методом кінетичного рівняння, більшою симетрією щодо кутів між трьома хвильовими векторами, що визначаються розсіюванням електронів провідності на флуктуаціях іонної густини, які описуються трьохчастинковою функцією розподілу іонів. Якщо виконати в останньому виразі заміну

$$q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 \rightarrow q_1^2,$$

то ми отримаємо наближений розв'язок кінетичного рівняння.

## 8.5. Електропровідність перехідних немагнітних металів

Для перехідних металів, для яких застосовна модель майже вільних електронів, у методі асимптотичного наближення обернений час релаксації для електропровідності визначається так само як і для простих металів

$$\tau^{-1} = \frac{\beta m}{6Ve^2 n} \left\langle \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt} \frac{d\mathbf{I}(t')}{dt'} \right\rangle_0.$$

Якщо обмежитись моделлю Мота, то оператор струму у зображенні вторинного квантування за плоскими хвилями матиме вигляд

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

Гамільтоніан електронів провідності металу візьмемо у досить загальному вигляді з урахуванням електрон-електронної взаємодії, але псевдопотенціал електрон-іонної взаємодії вважатимемо лінійним і локальним

$$\begin{aligned}
H(t) = & \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) + V^{-1} \sum_{\mathbf{q}}' w_0(\mathbf{q}) \rho^i(\mathbf{q}, t) \rho^e(-\mathbf{q}, t) + \\
& + V^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}, n}' [\Delta_{\mathbf{k}n} a_{\mathbf{k}}^+(t) b_n(t) + \Delta_{n\mathbf{k}} b_n^+(t) a_{\mathbf{k}}(t)] + \\
& + (2V)^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}}' v(\mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^+(t) a_{\mathbf{k}'}(t) a_{\mathbf{k}}(t) .
\end{aligned}$$

Аналогічно до попереднього, знаходимо

$$\begin{aligned}
\frac{d\mathbf{I}(t)}{dt} = & -i \frac{e}{mV} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q} [w_0(q) \rho^i(\mathbf{q}, t) + v(q) \rho^e(\mathbf{q}, t)] \rho^e(-\mathbf{q}, t) - \\
& -i \frac{e}{mV^{-1/2}} \sum_{\mathbf{k}, n} \mathbf{k} [\Delta_{\mathbf{k}n} a_{\mathbf{k}}^+(t) b_n(t) - \Delta_{n\mathbf{k}} b_n^+(t) a_{\mathbf{k}}(t)] .
\end{aligned}$$

Перший доданок у правій частині зумовлює зміну електричного струму за рахунок електрон-іонної взаємодії, другий - за рахунок електрон-електронної взаємодії, третій - за рахунок потенціалу гібридизації. Оскільки для металів з однією підсистемою електронів провідності електрон-електронна взаємодія не відіграє істотної ролі як чинник розсіювання, а лише як екрануючий фактор, то доцільно відразу обмежитись дифракційною моделлю металу. Оскільки ми обчислюватимемо обернений час релаксації лише у другому порядку теорії збурень за всіма малими взаємодіями у системі, то у дифракційній моделі можна обмежитись лінійним екрануванням формфактору псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії за рахунок електрон-електронної взаємодії. У цьому разі

$$\begin{aligned}
\frac{d\mathbf{I}(t)}{dt} = & -i \frac{e}{mV} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q} w(q) \rho^i(\mathbf{q}, t) \rho^e(-\mathbf{q}, t) - \\
& -i \frac{e}{mV^{-1/2}} \sum_{\mathbf{k}, n} \mathbf{k} [\Delta_{\mathbf{k}n} a_{\mathbf{k}}^+(t) b_n(t) - \Delta_{n\mathbf{k}} b_n^+(t) a_{\mathbf{k}}(t)] ,
\end{aligned}$$

де  $w(q) = w_0(q) / \varepsilon(q)$  .

Для оберненого часу релаксації тепер матимемо

$$(8.33) \quad \tau^{-1} = \tau_W^{-1} + \tau_{\Delta}^{-1} .$$

Тут

$$(8.34) \quad \tau_W^{-1} = -\frac{\beta}{6V^3 nm} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \mathbf{q} \mathbf{q}'^*$$

$$\begin{aligned}
& * \left\{ w(\mathbf{q})w(\mathbf{q}') \left\langle \rho^i(\mathbf{q},t) \rho^e(-\mathbf{q},t) \rho^i(\mathbf{q}',t') \rho^e(-\mathbf{q}',t') \right\rangle_0 \right\}, \\
(8.35) \quad & \tau_{\Delta}^{-1} = \frac{\beta}{6V^2 nm} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', n, n'} \mathbf{k} \mathbf{k}' * \\
& * \left\{ \left\langle \Delta_{\mathbf{k}n} \Delta_{n'\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}}^+(t) b_n(t) b_{n'}^+(t') a_{\mathbf{k}'}(t') \right\rangle_0 + \right. \\
& \left. + \left\langle \Delta_{n\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}'n'} b_n^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) a_{\mathbf{k}'}^+(t') b_{n'}(t') \right\rangle_0 \right\}.
\end{aligned}$$

При цьому ми виписали лише доданки, що містять парне число операторів народження і знищення електронів одного сорту.

Якщо всі кореляційні функції розглянути у нульовому порядку за всіма взаємодіями, то наведений вираз є першим членом теорії збурень для оберненого часу релаксації за псевдопотенціалом та потенціалом гібридизації. При цьому усереднення за координатами іонної та електронної підсистем здійснюється незалежно. Тоді

$$\begin{aligned}
\tau_W^{-1} &= \frac{\beta}{6V^3 nm} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q}^2 w^2(\mathbf{q}) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega * \\
& * \left\langle \rho^i(\mathbf{q},t) \rho^i(-\mathbf{q},t') \right\rangle_{\omega} \left\langle \rho^e(-\mathbf{q},t) \rho^e(\mathbf{q},t') \right\rangle_{-\omega}, \\
\tau_{\Delta}^{-1} &= -\frac{\beta}{6V^2 nm} \sum_{\mathbf{k}, n} \mathbf{k}^2 \Delta_k^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega * \\
& * \left\{ \left\langle \exp\{-i\mathbf{k}[\mathbf{R}_n(t) - \mathbf{R}_n(t')]\} \right\rangle_{\omega} \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) b_n(t) b_n^+(t') a_{\mathbf{k}}(t') \right\rangle_{-\omega} + \right. \\
& \left. + \left\langle \exp\{i\mathbf{k}[\mathbf{R}_n(t) - \mathbf{R}_n(t')]\} \right\rangle_{\omega} \left\langle b_n^+(t) a_{\mathbf{k}}(t) a_{\mathbf{k}}^+(t') b_n(t') \right\rangle_{-\omega} \right\}.
\end{aligned}$$

Оскільки внесок, зумовлений розсіюванням електронів псевдопотенціалом, такий самий як і у випадку простих металів, і ми його вже докладно розглядали, то зупинимось лише на розгляді внеску, зумовленого потенціалом гібридизації. Рівняння руху для відповідної загальної функції Гріна для невзаємодіючого електронного газу матиме вигляд

$$(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_n + \hbar\omega) \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t) b_n(t), b_{n'}^+(t') a_{\mathbf{k}'}(t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \left\langle \left[ a_{\mathbf{k}}^+(t) b_n(t), b_{n'}^+(t') a_{\mathbf{k}'}(t') \right] \right\rangle,$$

де

$$\left\langle \left[ a_{\mathbf{k}}^+(0) b_n(0), b_{n'}^+(0) a_{\mathbf{k}'}(0) \right] \right\rangle = [n(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - n(\varepsilon_{n'})] \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \Delta(n - n').$$

Отже,

$$\left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)b_n(t), b_{n'}^+(t')a_{\mathbf{k}'}(t') \right\rangle \right\rangle_{\omega} = \frac{n(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - n(\varepsilon_n)}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_n + \hbar\omega} \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \Delta(n - n') .$$

Оскільки, відповідно до спектрального співвідношення для загаяної функції Гріна,

$$\begin{aligned} -\frac{2\hbar}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \text{Im} \left\langle \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)b_n(t), b_{n'}^+(t')a_{\mathbf{k}'}(t') \right\rangle \right\rangle_{\omega+i\delta} &= \\ &= \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)b_n(t)b_{n'}^+(t')a_{\mathbf{k}'}(t') \right\rangle_{\omega} , \end{aligned}$$

то

$$\begin{aligned} \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)b_n(t)b_{n'}^+(t')a_{\mathbf{k}'}(t') \right\rangle_{\omega} &= 2\pi\hbar \frac{n(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - n(\varepsilon_n)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} * \\ &* \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_n + \hbar\omega) \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \Delta(n - n') . \end{aligned}$$

Аналогічно

$$\begin{aligned} \left\langle b_n^+(t)a_{\mathbf{k}}(t)a_{\mathbf{k}'}^+(t')b_{n'}(t') \right\rangle_{\omega} &= -2\pi\hbar \frac{n(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - n(\varepsilon_n)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} * \\ &* \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega) \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \Delta(n - n') . \end{aligned}$$

Область частот, важливих при інтегруванні, обмежується частотою Дебая, тому електронні функції Гріна слід розглядати у граничному випадку малих частот, тобто обмежитись наближенням

$$\begin{aligned} \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)b_n(t)b_{n'}^+(t')a_{\mathbf{k}'}(t') \right\rangle_{\omega} &= 2\pi\hbar \frac{\partial n(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \frac{\hbar\omega}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} * \\ &* \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_n) \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \Delta(n - n') . \end{aligned}$$

Оскільки для виродженого електронного газу

$$\frac{\partial n(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \approx -\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F) ,$$

то

$$\begin{aligned} \left\langle a_{\mathbf{k}}^+(t)b_n(t)b_{n'}^+(t')a_{\mathbf{k}'}(t') \right\rangle_{\omega} &= -2\pi\hbar \frac{\hbar\omega}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} * \\ &* \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_n) \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \Delta(n - n') . \end{aligned}$$

Аналогічно

$$\left\langle b_n^+(t)a_{\mathbf{k}}(t)a_{\mathbf{k}'}^+(t')b_{n'}(t') \right\rangle_{\omega} = -2\pi\hbar \frac{\hbar\omega}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} *$$



$$* \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \Delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \Delta(n - n') .$$

Якщо розділити підсумування за квантовими числами, що характеризують стан електронів на іоні, та розташуванням самих іонів, то обернений час релаксації можна записати так

$$\tau_{\Delta}^{-1} = \frac{2\pi\hbar N_i}{3V N_e m} \sum_{\mathbf{k}, n} \mathbf{k}^2 \Delta_k^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_n) * \\ * \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\beta\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} SF(k, \omega) .$$

Тут міститься підсумування лише за квантовими числами. Крім того, ми ввели нову структурну функцію іонної підсистеми

$$SF(k, \omega) = N_i^{-1} \sum_n \text{Re} \left\langle \exp \{ -i\mathbf{k}[\mathbf{R}_n(t) - \mathbf{R}_n(t')] \} \right\rangle_{\omega} ,$$

де підсумування здійснюється лише за положеннями радіус-векторів іонів. Тепер підсумування за хвильовим вектором і квантовими числами можна виконати. Використовуючи формули переходу для підсумування за хвильовими векторами

$$\sum_{\mathbf{k}} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{k}$$

і формулу переходу при підсумуванні за квантовими числами

$$\sum_n = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon G(\varepsilon) ,$$

отримаємо

$$(8.36) \quad \tau_{\Delta}^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar v} \Delta_{k_F}^2 G(\varepsilon_F) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\beta\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} SF(k_F \omega) .$$

Отриманий нами результат вірний як для рідких, так і аморфних металів в усій області температур їх існування, оскільки враховує динаміку іонної підсистеми й є подальшим узагальненням формули Мота [37], [38]. На жаль введена нами нова структурна функція не може бути виміряна експериментально, а може обчислюватись лише теоретично. У довгохвильовому наближенні вона обчислена у ряді робіт [37], [38]. Температурна залежність електроопору, яку вона зумовлює, така ж як і в разі простих металів, тобто квадратична при низьких температурах і лінійна при високих.

## 8.6. Електроопір перехідних магнітних металів

Розглянемо тепер метали, іони яких мають відмінні від нуля спіни. Ці спіни обумовлені електронами частково заповнених d- або f-оболонки іонів. Вважаючи такі електрони локалізованими на іонах, найбільшою мірою це стосується рідкоземельних металів, як гамільтоніан їх обмінної взаємодії з електронами провідності оберемо модельний гамільтоніан Вонсовського [190]

$$(8.37) \quad H_s = -\frac{1}{2V\hbar^2} \sum_{\mathbf{q}} B(\mathbf{q})^* \\ * [S_z^i(\mathbf{q})S_z^e(-\mathbf{q}) + \frac{1}{2}S_+^i(\mathbf{q})S_-^e(-\mathbf{q}) + \frac{1}{2}S_-^i(\mathbf{q})S_+^e(-\mathbf{q})] .$$

Тут

$$S_{\pm}^{i,e}(\mathbf{q}) = S_x^{i,e}(\mathbf{q}) \pm S_y^{i,e}(\mathbf{q})$$

- фур'є-образи операторів густин відповідних компонент спінів іонів і електронів. Для іонів і електронів ці густини визначаються дещо порізно

$$S_z^e(\mathbf{q}) = \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, -\sigma} , \\ S_y^e(\mathbf{q}) = -i \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, -\sigma} \text{sign}(\sigma) , \\ S_z^e(\mathbf{q}) = \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{k}} [a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow} - a_{\mathbf{k}\downarrow}^+ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}] , \\ S^i(\mathbf{q}) = \sum_n S_n^i \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n) .$$

Як і раніше, обернений час релаксації для електропровідності визначається так

$$\tau^{-1} = \frac{m\beta}{6Ve^2n} \left\langle \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt} \frac{d\mathbf{I}(t')}{dt'} \right\rangle_0 ,$$

де оператор струму у зображенні вторинного квантування за плоскими хвилями, як і раніше,

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

Якщо для електронної підсистеми скористатися наближенням випадкових фаз, то обернений час релаксації для процесу електропровідності, аналогічно до попереднього, у другому порядку теорії збурень за всіма слабкими взаємодіями у системі можна отримати у вигляді  $\perp$

$$(8.38) \quad \tau^{-1} = \tau_W^{-1} + \tau_{\Delta}^{-1} + \tau_{BS}^{-1} + \tau_{B\parallel}^{-1} + \tau_{B\perp}^{-1}.$$

Тут  $\tau_W^{-1}$  - раніше вже детально проаналізований внесок, обумовлений псевдопотенціалом електрон-іонної взаємодії (розсіюванням електронів провідності на флуктуаціях густини іонної підсистеми),  $\tau_{\Delta}^{-1}$  - теж раніше проаналізований внесок, обумовлений розсіюванням електронів провідності потенціалом гібридизації (віртуальним розсіюванням на локалізованих d - станах),

$$(8.39) \quad \tau_{BS}^{-1} = \frac{m}{48\pi^3 \hbar^3 z} (S_i^z)^2 \int_0^{2k_F} dq q^3 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cdot \frac{\beta \hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} * \\ * \frac{B^2(q)}{|\mu(q, \omega)|^2} S^i(q, \omega)$$

- внесок, обумовлений розсіюванням електронів провідності на середньому спіні іонів,

$$(8.40) \quad \tau_{B\parallel}^{-1} = \frac{m\hbar}{48\pi^4 \hbar^3 z g_i^2 \mu_B^2} \int_0^{2k_F} dq q^3 * \\ * \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cdot \frac{\beta \hbar \omega}{[\exp(\beta \hbar \omega) - 1][1 - \exp(-\beta \hbar \omega)]} * \\ * \frac{B^2(q)}{|\mu(q, \omega)|^2} \text{Im} \chi_i^{zz}(q, \omega)$$

- внесок, обумовлений розсіюванням електронів провідності на поздовжніх флуктуаціях густини спінів іонної підсистеми,

$$(8.41) \quad \tau_{B\perp}^{-1} = \frac{m\hbar}{96\pi^4 \hbar^3 z g_i^2 \mu_B^2} \int_0^{2k_F} dq q^3 * \\ * \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cdot \frac{\beta \hbar \omega}{[\exp(\beta \hbar \omega) - 1][1 - \exp(-\beta \hbar \omega)]} .* \\ * \frac{B^2(q)}{|\mu(q, \omega)|^2} \text{Im}[\chi_i^{+-}(q, \omega) + \chi_i^{-+}(q, \omega)]$$

- внесок, обумовлений розсіюванням електронів провідності на поперечних флуктуаціях густини спінів іонної підсистеми.

Перші два внески завжди присутні у перехідних металах і не пов'язані з їхніми магнітними властивостями. Третій внесок є лише у магнітно впорядкованій фазі тих перехідних металів, де така фаза спостерігається. Четвертий і п'ятий внески цілком зумовлені спінами іонів і є як в магнітно впорядкованій, так і у магнітно неупорядкованій фазах перехідних металів.

Істотною рисою отриманого виразу для оберненого часу релаксації, отриманого у наближенні випадкових фаз для електронної підсистеми, є динамічне екранування як псевдопотенціала електрон-іонної взаємодії, так і обмінної взаємодії локалізованих електронів і електронів провідності. В останньому разі фур'є-образ потенціалу обмінної взаємодії ділиться на парамагнітну проникність електронного газу. Для парамагнітної фази металів і в наближенні статичного екранування, наведений вираз для оберненого часу релаксації належить Уеді та Морія [191].

Розглянемо тепер температурну залежність кожного з останніх трьох внесків, оскільки температурну залежність перших двох ми вже дослідили.

В області низьких температур  $T \ll T_{C,N}$ , де  $T_{C,N}$  - температура Кюрі або Нееля, у виразі для енергії магنونів можна обмежитися малими  $\mathbf{k}$ , тобто

$$(8.42) \quad \varepsilon_{\mathbf{k}} = -2S_i^z [I(0) - I(k)] / v\hbar + \mu_B g H = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \mu_B g H ,$$

де  $m_0 = 2S_i^z I''(0) / v\hbar$  - ефективна маса магнона. При цьому ми виходитимемо з тієї обставини, що концепція магنونів добре обгрунтована і для аморфних металів [192]. Зокрема, при низьких температурах загасання магنونів, так само як і фононів, є малим як для впорядкованих, так і неупорядкованих магнетиків. У обох випадках [193] - [195] кореляційна функція поздовжніх компонент спінів має однаковий вигляд. У результаті

$$\text{Im } \chi_i^{zz}(q, \omega) = \frac{\mu_B^2 g_i^2}{\hbar v N_i} \text{Im} \sum_{\mathbf{k}} \frac{n(\mathbf{k}) - n(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} + \hbar \omega},$$

де  $n(\mathbf{k}) = [\exp(\beta \varepsilon_{\mathbf{k}}) - 1]^{-1}$ . Для такого спектра вираз для уявної частини магнітної сприйнятливості може бути зведеним до табличного інтеграла [196], і результат обчислень має вигляд

$$(8.43) \quad \text{Im } \chi_i^{zz}(q, \omega) = \frac{\mu_B^2 g_i^2 m_0^2}{4\pi \hbar^4 q} \left\{ \hbar \omega - k_B T \ln \frac{\exp\left[\left(\varepsilon_q + 2\hbar\omega + \hbar^2 \omega^2 / \varepsilon_q\right) / 4k_B T - 1\right]}{\exp\left[\left(\varepsilon_q - 2\hbar\omega + \hbar^2 \omega^2 / \varepsilon_q\right) / 4k_B T - 1\right]} \right\}.$$

Після підстановки цього виразу у формулу для відповідного внеску маємо

$$(8.44) \quad \tau_{B\parallel}^{-1} = \frac{mk_F^7}{3 \cdot 2^8 \pi^5 \hbar^5 z} \left(\frac{m}{m_0}\right)^{7/2} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^{7/2} B_0^2 \alpha,$$

де

$$B^2 = B^2(0) / |\mu(0,0)|,$$

$$\alpha = \int_0^\infty dx x^{1/2} \int_{-\infty}^\infty dy \frac{y}{[\exp y - 1][1 - \exp(-y)]} * \left\{ y - \ln \left[ \frac{\exp\left[\left(x + y^2 / x + 2y\right) / 4 - 1\right]}{\exp\left[\left(x + y^2 / x - 2y\right) / 4 - 1\right]} \right] \right\}.$$

Оцінимо тепер внесок  $\tau_{B\perp}^{-1}$ . Для цього скористаємося виразами для поперечних функцій Гріна [31], [33]. У тому самому наближенні, що і вище,

$$(8.45) \quad \tau_{B\perp}^{-1} = \frac{2mk_F^4}{3 \cdot 2^5 \pi^3 \hbar^3 z v} \left(\frac{m}{m_0}\right)^2 \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2 B^2 \beta,$$

де

$$\beta = \int_{-\infty}^\infty dx x \frac{x}{[\exp(-x) - 1][1 - \exp(x)]}.$$

З отриманих виразів випливає, що в області низьких температур внесок  $\tau_{B\perp}^{-1}$ , що монотонно зростає за законом  $T^2$ , значно більше внеску  $\tau_{B\parallel}^{-1}$ , що монотонно зростає за законом  $T^{7/2}$ .

Нарешті, оцінимо температурну залежність внеску  $\tau_{BS}^{-1}$ . Якби величина  $S_i^z$  була температурно незалежною, то температурна залежність цього внеску була б практично такою, як і внеску  $\tau_W^{-1}$ . Насправді величина  $S_i^z$  залежить від температури надзвичайно сильно. Відхиляючись від не занадто істотної відмінності цієї величини для кристалічних і аморфних металів, скористаємося відомими результатами для кристалічних металів [174]. При малих температурах

$$(8.46) \quad S_i^z = S_i - \gamma(T - T_c)^{3/2},$$

де коефіцієнт  $\gamma$  залежить від структури металу й обмінного інтеграла. Таким чином, та частина внеску  $\tau_{BS}^{-1}$ , що пов'язана з другим доданком в останньому виразі спадатиме з температурою. Для кристалічної фази ця частина внеску містить, крім співмножника  $(T/T_c)^3$ , у повній відповідності із законом Блоха - Грюнейзена, ще і співмножник  $(T - T_D)^5$ , тобто є надзвичайно малою і практично не має проявитися у температурній залежності електроопору при низьких температурах. У аморфних металах, через наявність надзвичайно великого залишкового опору, другий співмножник буде практично відсутній, і розглянута частина внеску  $\tau_{BS}^{-1}$  буде того самого порядку величини, що і внесок  $\tau_{B\perp}^{-1}$ . У свою чергу, наявність монотонно спадних і монотонно зростаючих співставних за величиною внесків є необхідною умовою для виникнення характерного мінімуму в температурній залежності електроопору аморфних металів при низьких температурах. Отриманий нами результат може бути одним із таких механізмів. Остаточну відповідь про можливість його реалізації можуть дати тільки детальні чисельні розрахунки.

Розглянемо тепер область високих температур  $\beta\hbar\omega \ll 1$ . У цьому разі для магнітного внеску в електропір можна одержати асимптотично точний результат. Розкладаючи  $\exp(\beta\hbar\omega)$  в ряд за малим параметром і з огляду на дисперсійні співвідношення для магнітної сприйнятливості іонної підсистеми,

$$(8.47) \quad \text{Re } \chi_i^{\alpha\beta}(q, \omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im } \chi_i^{\alpha\beta}(q, \omega')}{\omega' - \omega} d\omega',$$

і співвідношення, справедливе для парамагнітної фази

$$\tau_{B\perp}^{-1} = 2\tau_{B\parallel}^{-1},$$

для магнітного внеску в електроопір отримуємо такий результат

$$(8.48) \quad \tau_B^{-1} = \frac{mk_B T}{32\pi^3 \hbar^3 z g_i^2 \mu_B^2} \int_0^{2k_F} dq q^3 \frac{B_0^2(q)}{|\mu(q,0)|^2} \chi_i(q,0).$$

При використанні для магнітної сприйнятливості іонної підсистеми наближення випадкових фаз

$$(8.49) \quad \tau_B^{-1} = \tau_{B\parallel}^{-1} + \tau_{B\perp}^{-1} = \frac{mk_B T}{16\pi^3 \hbar^3 z g_i^2 \mu_B^2} \int_0^{2k_F} dq q^3 * \frac{B_0^2(q)}{|\mu(q,0)|^2} \cdot \frac{\chi_0^i}{1 - \frac{2}{g_i^2 \mu_B^2} I(q) \chi_0^i}.$$

Цей вираз дозволяє зрозуміти якісно температурну залежність електроопору металів у парамагнітній області. Магнітна сприйнятливості металів не занадто чутлива до структури металу. Так при плавленні кристалічних металів вона змінюється лише на декілька відсотків [197]. Тому проаналізуємо дані для кристалічних металів [198]. Магнітний і немагнітний внески в обернений час релаксації порізному залежать від температури. Для останнього з них при температурах, що перевищують температуру Дебая, характерна лінійна залежність, що в дійсності і спостерігається в простих металах, для яких цей внесок є єдиним. Для рідкоземельних металів лінійна залежність не є характерною, що, очевидно, пов'язане з електронами незаповнених оболонки іонів. Для антиферомагнетиків  $I(q) < 0$  і, відповідно до отриманої формули, магнітний внесок в електроопір буде із зростанням температури монотонно зростати, виходячи при достатньо високих температурах на насичення. Оскільки рідкоземельні метали, за винятком *Gd*, переходять у парамагнітну фазу з антиферомагнітної, то нелінійний характер температурної залежності їх електроопору знаходиться в повній відповідності з отриманою формулою. Ця обставина є серйозним аргументом на користь усіх використаних при одержанні цієї формули наближень.

Багаточастинковий характер спінової підсистеми істотно впливає на температурну залежність електроопору. Так, якщо спін-спіновою взаємодією знехтувати, тобто покласти  $I(q)=0$ , то магнітний внесок у електроопір від температури залежати не буде. Для феромагнетиків, відповідно до отриманої формули, магнітний внесок у електроопір має монотонно спадати, також виходячи при дуже високих температурах на насичення. Для більшості перехідних металів температурна залежність електроопору при високих температурах лінійна, що, на наш погляд, пов'язано із непридатністю для цих металів уявлень про цілком локалізовані на іонах магнітні електрони.

## 8.7. Теплоопір перехідних магнітних металів

Експериментальні дані по електропровідності й теплопровідності магнітних металів[14] свідчать про те, що закон Відемана - Франца для цих металів виконується набагато гірше, ніж для простих металів. Тому незалежне обчислення коефіцієнтів електропровідності й електронного внеску в теплопровідність є важливою задачею. Аналогічно до попереднього, знайдемо похідну оператора потоку тепла за часом. Та її частина, що зумовлена обмінною взаємодією  $s, d$ -електронів, має вигляд

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{I}(t)}{dt} = & \frac{i}{2mV} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} B(q) [(\mathbf{k}+\mathbf{q})(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \mu) - \mathbf{k}(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)] * \\ & * [S_i^z(-\mathbf{q})(a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow} - a_{\mathbf{k}\downarrow}^+ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow}) + \\ & + S_i^+(-\mathbf{q})a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\downarrow} - S_i^-(-\mathbf{q})a_{\mathbf{k}\downarrow}^+ a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\uparrow}]. \end{aligned}$$

Після підстановки цього виразу у вираз для оберненого часу релаксації й використання наближення середнього поля для магнітного внеску в обернений час релаксації отримаємо такий вираз

$$\begin{aligned} \Delta\tau^{-1} = & \frac{\beta^3}{2\pi^3 V^3 m n} * \\ * & \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \sigma} [(\mathbf{k}+\mathbf{q})(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \mu) - \mathbf{k}(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)] [(\mathbf{k}'-\mathbf{q})(\varepsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} - \mu) - \mathbf{k}'(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \mu)] * \\ & * \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \{w(q)B(q)S_i^z N_i S_i^i(q, \omega) \text{sign}(\sigma) + \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} B(q) v(q) S_i^z \sqrt{N_e N_i} \left[ S^{ie}(q, \omega) + S^{ei}(q, \omega) \text{sign}(\sigma) \right] \left. \right\} * \\
& \quad * \left\langle a_{\mathbf{k}\sigma}^+(t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma}(t) a_{\mathbf{k}'\sigma}^+(0) a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q},\sigma}(0) \right\rangle_{-\omega} + \\
& + \frac{1}{4} B^2 N_i \left[ S_i^{zz}(q, \omega) \left\langle a_{\mathbf{k}\sigma}^+(t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma}(t) a_{\mathbf{k}'\sigma}^+(0) a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q},\sigma}(0) \right\rangle_{-\omega} \right. \\
& \quad + S_i^{+-}(q, \omega) \left\langle a_{\mathbf{k}\uparrow}^+(t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\downarrow}(t) a_{\mathbf{k}'\downarrow}^+(0) a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\uparrow}(0) \right\rangle_{-\omega} + \\
& \quad \left. + S_i^{-+}(q, \omega) \left\langle a_{\mathbf{k}\downarrow}^+(t) a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}\uparrow}(t) a_{\mathbf{k}'\uparrow}^+(0) a_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\downarrow}(0) \right\rangle_{-\omega} \right] \left. \right\}.
\end{aligned}$$

Перший доданок у цьому виразі описує перехресні ефекти розсіювання. Останні три доданки описують розсіювання електронів провідності на поздовжніх і поперечних флуктуаціях спінової густини іонів. У разі процесу теплопровідності таких перехресних ефектів більше, ніж для процесу електропровідності. Врахування всіх перехресних ефектів призводить до порушення правила Матісена. Отже, це правило порушується для перехідних металів не тільки при врахуванні членів старших порядків теорії збурень, але і у другому порядку для магнітновпорядкованої фази металу.

Обчислюючи середні значення добутоків електронних операторів народження і знищення для моделі невзаємодіючих електронів, отримуємо

$$(8.50) \quad \tau^{-1} = \tau_V^{-1} + \tau_W^{-1} + \tau_\Delta^{-1} + \tau_{BS}^{-1} + \tau_{B\parallel}^{-1} + \tau_{B\perp}^{-1}.$$

Тут

$$\begin{aligned}
(8.51) \quad \tau_{BS}^{-1} &= \frac{m}{48\pi^3 \hbar^3 z} \left( S_i^z \right)^2 \int_0^{2k_F} dq q^3 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\beta \hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} * \\
& * \left[ 1 + \frac{3}{\pi^2} (\beta \hbar \omega)^2 \left( \frac{k_F^2}{q^2} - \frac{1}{6} \right) \right] B^2(q) S^i(q, \omega)
\end{aligned}$$

- внесок, обумовлений розсіюванням електронів провідності на середньому спіні іонів. Оскільки цей внесок відмінний від нуля при температурах  $T < T_{C,N} < T_D$  і достатньо великий при  $T=0$  для аморфних металів, то саме для аморфних металів він відіграє істотну роль у порушенні при низьких температурах закону Відемана - Франца. Відмінність цього внеску для електропровідності й теплопровідності обумовлено як їх різною температурною залежністю, так і відсутністю в останній формулі фактора магнітного посилення, у той час як для електропровідності цей фактор присутній.

$$(8.52) \quad \tau_{B\parallel}^{-1} = \frac{m\hbar}{48\pi^4 \hbar^3 z g_i^2 \mu_B^2} \int_0^{2k_F} dq q^3 * \\ * \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\beta\hbar\omega}{[\exp(\beta\hbar\omega)-1][1-\exp(-\beta\hbar\omega)]} * \\ * B^2(q) \text{Im} \chi_i^{zz}(q, \omega) \left[ 1 + 3(\beta\hbar\omega)^2 (k_F^2 / q^2 - 1/6) / \pi^2 \right],$$

$$(8.53) \quad \tau_{B\perp}^{-1} = \frac{m\hbar}{96\pi^4 \hbar^3 z g_i^2 \mu_B^2} \int_0^{2k_F} dq q^3 * \\ * \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\beta\hbar\omega}{[\exp(\beta\hbar\omega)-1][1-\exp(-\beta\hbar\omega)]} * \\ * B^2(q) \text{Im} [\chi_i^{+-}(q, \omega) + \chi_i^{-+}(q, \omega)] * \\ * \left[ 1 + 3(\beta\hbar\omega)^2 (k_F^2 / q^2 - 1/6) / \pi^2 \right]$$

- внески, обумовлені розсіюванням електронів на поздовжніх і поперечних коливаннях густини спинів іонної підсистеми. Ці внески відрізняються від відповідних внесків у електроопір як в області низьких, так і високих температур. В області низьких температур ці відмінності обумовлені двома факторами: наявністю в останніх двох формулах характерного співмножника  $\left| 1 + 3(\beta\hbar\omega)^2 (k_F^2 / q^2 - 1/6) / \pi^2 \right|$  і відсутністю у них фактора магнітного посилення  $\mu(q, \omega)$ . В області високих температур відмінності обумовлені тільки другим із цих факторів. При низьких температурах, коли істотно розсіювання на спінових хвилях,

$$(8.54) \quad \tau_{\tilde{B}\perp}^{-1} = \frac{mk_F^4}{3 \cdot 2^4 \pi^3 \hbar^3 z v} \left( \frac{m}{m_0} \right)^2 B^2 \left[ \beta_1 \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right) + \beta_2 \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right],$$

де

$$\beta_1 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^2 (1 - x^2 / 2\pi^2)}{[\exp(-x) - 1][1 - \exp(x)]},$$

$$\beta_2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{3}{\pi^2} \frac{m}{m_0} \frac{x^3}{[\exp(-x)-1][1-\exp(x)]}.$$

Таким чином, на відміну від електроопору, у теплоопорі при низьких температурах поряд із внеском у магнітне розсіювання, пропорційним  $T^2$ , появляється і внесок, пропорційний  $T$ . Аналогічно можна знайти і внесок  $\tau_{B\parallel}^{-1}$ , що, як і в разі електроопору при низьких температурах, не грає істотної ролі.

### 8.8. Магнітний внесок в електроопір у двозонній моделі

Наявність великої групи перехідних металів, для яких вище температури їх магнітного упорядкування електроопір залежить від температури лінійно, що не узгоджується з моделлю локалізованих магнітних електронів, робить актуальним обчислення магнітного внеску в електроопір і теплоопір в рамках моделі колективізованих магнітних електронів. Модельний гамільтоніан металу виберемо у вигляді

$$(8.55) \quad H = H_s + H_d + H_{sd},$$

де  $H_s$  і  $H_d$  - гамільтоніани двох різних електронних підсистем. Будемо вважати, що головна відмінність між цими підсистемами обумовлена відмінністю ефективних мас і енергетичних спектрів електронів. Тоді

$$\begin{aligned} \varepsilon_s &= \hbar^2 k^2 / 2m_s, \\ \varepsilon_d &= \varepsilon_0 + \hbar^2 k^2 / 2m_d. \end{aligned}$$

Для гамільтоніана взаємодії  $s$ - і  $d$ -електронів скористаємося моделлю Вонсовського. При цьому, оскільки всі електрони враховуються рівноправно, кулонівську взаємодію  $s$ - і  $d$ -електронів також включимо в гамільтоніан  $H_{sd}$ , тобто

$$(8.56) \quad H_{sd} = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{q}} v(\mathbf{q}) \rho_s^e(\mathbf{q}) \rho_d^e(-\mathbf{q}) - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} B(\mathbf{q}) \left[ S_s^z(-\mathbf{q}) S_d^z(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} S_s^+(-\mathbf{q}) S_d^-(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} S_s^-(-\mathbf{q}) S_d^+(\mathbf{q}) \right].$$

У наближенні часу релаксації коефіцієнт електропровідності має вигляд

$$(8.57) \quad \text{Re} \sigma(\omega) = \frac{e^2 n_s}{m_s} \cdot \frac{\tau_s}{1 + \omega^2 \tau_s^2} \cdot \frac{e^2 n_d}{m_d} \cdot \frac{\tau_d}{1 + \omega^2 \tau_d^2}.$$

Тут  $\tau_s$  - час релаксації для  $S$ -електронів, у припущенні, що як до, так і після розсіювання  $S$ -електрони залишаються в  $S$ -станах;  $\tau_d$  - аналогічний час релаксації для  $d$ -електронів. Така проста модель припустима, поки при розрахунку коефіцієнта електропровідності ми обмежуємося другим і третім порядками теорії збурень. Оператор електричного струму візьмемо таким

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_s + \mathbf{I}_d,$$

де  $\mathbf{I}_s$  і  $\mathbf{I}_d$  - оператори електричного струму  $S$ - і  $d$ -електронів.

Аналогічно до попереднього, у рамках методу асимптотичного розкладання і у другому порядку теорії збурень маємо

$$(8.58) \quad \tau_s^{-1} = \frac{\beta}{6\pi m_s} \int_0^\infty dq q^4 \int_{-\infty}^\infty d\omega \left\{ w_s^2(q) S^i(q, \omega) S_s^e(-q, -\omega)^* \right. \\ \left. + (n_d / 4n_i) v^2(q) S_d^e(q, \omega) S_s^e(-q, -\omega) + \right. \\ \left. + (n_d / n_i) B^2(q) \left[ S_d^{zz}(q, \omega) S_s^{zz}(-q, -\omega) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{4} S_d^{+-}(q, \omega) S_s^{-+}(-q, -\omega) + \frac{1}{4} S_d^{-+}(q, \omega) S_s^{+-}(-q, -\omega) \right] \right\}.$$

Тут ми опустили внески, обумовлені розсіюванням електронів на електронах з однаковими ефективними масами, оскільки вони значно менш ефективні, ніж взаємне розсіювання електронів із різними ефективними масами. Всі електронні структурні фактори визначаються звичайним чином. Нижні індекси вказують на приналежність їх до тієї або іншої електронної підсистеми. Відповідно,

$$(8.59) \quad \tau_d^{-1} = \frac{\beta}{6\pi m_d} \int_0^\infty dq q^4 \int_{-\infty}^\infty d\omega \left\{ w_d^2(q) S^i(q, \omega) S_d^e(-q, -\omega)^* \right. \\ \left. + (n_s / 4n_i) v^2(q) S_s^e(q, \omega) S_d^e(-q, -\omega) + \right. \\ \left. + (n_s / n_i) B^2(q) \left[ S_s^{zz}(q, \omega) S_d^{zz}(-q, -\omega) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{4} S_s^{+-}(q, \omega) S_d^{-+}(-q, -\omega) + \frac{1}{4} S_s^{-+}(q, \omega) S_d^{+-}(-q, -\omega) \right] \right\}.$$

$$\left. +\frac{1}{4}S_s^{+-}(q,\omega)S_d^{-+}(-q,-\omega)+\frac{1}{4}S_s^{-+}(q,\omega)S_d^{+-}(-q,-\omega) \right\} .$$

Останні два вирази вірні для рідких, аморфних і кристалічних металів у всьому температурному інтервалі існування цих фаз. При цьому динаміка просторових і спінових ступенів свободи в рамках моделі Вонсовського враховується формально точно. Перший доданок у фігурних дужках виразів описує розсіювання електронів провідності на флуктуаціях іонної густини. Другий – розсіювання  $S$ -електронів на флуктуаціях густини  $d$ -електронів, або навпаки. Третій – розсіювання  $S$ -електронів на флуктуаціях спінової густини  $d$ -електронів, або навпаки. Вводячи відповідні позначення для зазначених вище внесків, можна записати, що

$$(8.60) \quad \tau_s^{-1} = \tau_{sW}^{-1} + \tau_{sV}^{-1} + \tau_{sB}^{-1} .$$

Якщо далі скористатися при обчисленні структурних факторів електронної підсистеми наближенням випадкових фаз, то для різних внесків отримаємо такі вирази

$$(8.61) \quad \tau_{sW}^{-1} = \frac{m_s}{12\pi^3 \hbar^3 n_s v} \int_0^{2k_{Fs}} dq q^3 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S^i(q,\omega) * \frac{\beta \hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} \cdot \frac{w_{s0}^2(q)}{|\varepsilon_s(q,\omega)|^2} ,$$

$$(8.62) \quad \tau_{sV}^{-1} = \frac{m_s m_d^2}{96\pi^5 \hbar^6 n_s v^2} \int_0^{2k_0} dq q^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\beta \hbar \omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} * \frac{1}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} \cdot \frac{v^2(q)}{|\varepsilon_s(q,\omega)|^2 |\varepsilon_d(q,\omega)|^2} .$$

Аналогічні вирази мають місце і для  $d$ -електронів. Температурна залежність першого внеску така сама, як і у випадку простих металів, і вже докладно обговорювалася вище. Для оцінки температурної залежності другого внеску можна знехтувати частотною залежністю діелектричних проникностей  $s$ - і  $d$ -електронів, оскільки характерні частоти для них  $\hbar \omega \sim \varepsilon_F$ . У результаті,

$$(8.63) \quad \tau_{sV}^{-1} = \frac{m_s m_d^2}{96\pi^5 \hbar^6 n_d v^2} (k_B T)^2 \alpha \int_0^{2k_0} dq q^2 \frac{v^2(q)}{|\varepsilon_s(q, \omega)|^2 |\varepsilon_d(q, \omega)|^2},$$

$$\text{де } k_0 = \min\{k_{Fs}, k_{Fd}\}, \quad \alpha = \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 / [\exp(x) - 1][1 - \exp(-x)].$$

Таким чином, практично у всьому експериментально досяжному інтервалі температур внесок від електрон-електронного розсіювання пропорційний  $T^2$ , а також  $(m_d / m_s)^2$ . При розгляді аналогічного внеску, зумовленого розсіюванням  $d$ -електронів на  $s$ -електронах, картина буде оберненою. І при великій відмінності ефективних мас  $s$ - і  $d$ -електронів цим внеском можна знехтувати. У разі перехідних металів відмінність ефективних мас може бути надзвичайно великою й останній внесок стає дуже значним за величиною і без труднощів визначається експериментально. При низьких температурах для кристалічних металів існує достатньо широка область температур, для якої цей внесок є основним. Аморфні ж метали можна класифікувати за трьома категоріями [199]: 1. Аморфні метали, електроопір яких монотонно зростає з температурою. При температурах  $T \leq 15^0 K$  електроопір від температури не залежить. При температурах  $T > 100^0 K$  він змінюється з температурою за лінійним законом. У проміжній області  $15 < T < 100^0 K$  електроопір змінюється переважно за законом  $T^2$ . 2. Аморфні метали з яскраво вираженим мінімумом електроопору при відносно низьких температурах. 3. Аморфні метали, електроопір котрих монотонно спадає з температурою.

Як нам уявляється, обговорювана модель має відношення саме до першої категорії аморфних металів. Ця категорія відрізняється від інших ще і значно меншим залишковим опором. Так, для аморфного  $Pd_{80}Si_{20}$  [199]:  $\rho = 86 \mu\Omega \cdot cm$ . Тобто підхід, базований на моделі делокалізованих  $s$ - і  $d$ -електронів найбільшою мірою обгрунтований саме для цих металів.

Відповідно до загальноприйнятих уявлень, магнітні властивості перехідних металів в основному обумовлені властивостями  $d$ -електронів. Це означає, що обмінна взаємодія  $d$ -електронів  $I_d$  набагато сильніше обмінної взаємодії  $s$ -електронів  $I_s$ , тобто  $I_d \gg I_s$ . Це приводить до того, що  $\text{Im} \chi^s(q, \omega)$  буде мати слабко виражену особливість лише при  $\hbar\omega_s \sim \varepsilon_F$ , у той час як  $\text{Im} \chi^d(q, \omega)$  буде мати яскраво виражену дельтаподібну особливість на частоті  $\hbar\omega_d \ll \hbar\omega_s$ . Скориставшись

флуктуаційно-дисипативною теоремою для магнітних структурних факторів електронних підсистем, виявляємо, що підінтегральна функція у внеску  $\tau_{sB}^{-1}$  має такий вигляд, що робить істотною область інтегрування  $[-k_B T, k_B T]$ . Оскільки характерні частоти підсистеми  $S$ -електронів явно не потрапляють у цей інтервал, то у наближенні випадкових фаз для обговорюваного внеску маємо

$$(8.64) \quad \tau_{sB}^{-1} = \frac{m_s n_d}{16\pi^4 \hbar^2 g^2 \mu_B^2 n_s v^2} \int_0^{2k_0} dq q^3 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega^* \\ * \frac{\beta \hbar \omega}{[\exp(\beta \hbar \omega) - 1][1 - \exp(-\beta \hbar \omega)]} \dots \frac{B^2(q)}{|\mu_s(q, \omega)|^2} * \\ * \text{Im} \left[ \chi_d^{zz}(q, \omega) + \frac{1}{2} \chi_d^{+-}(q, \omega) + \frac{1}{2} \chi_d^{-+}(q, \omega) \right].$$

Аналогічно

$$\tau_{dB}^{-1} = (m_s n_s / m_d n_d) \tau_{sB}^{-1}.$$

При низьких температурах півширина максимуму функції у квадратних дужках значно більша півширини максимуму функції  $f(\omega) = \beta \hbar \omega / [\exp(\beta \hbar \omega) - 1][1 - \exp(-\beta \hbar \omega)]$ . У цьому разі при оцінці температурної залежності відповідних виразів у підінтегральних виразах можна покласти  $\omega = 0$  скрізь, за винятком  $f(\omega)$ . Тоді у наближенні випадкових фаз

$$(8.65) \quad \tau_{sB}^{-1} = \frac{m_s m_d^2}{128\pi^5 \hbar^6 n_s v^2} (k_B T)^2 \alpha \int_0^{2k_0} dq q^2 * \\ * \frac{B^2(q)}{|\mu_s^2(q, 0)|^2} \left[ \frac{1}{|\mu_d^{zz}(q, 0)|^2} + \frac{2}{|\mu_d^{+-}(q, 0)|^2} \right].$$

Таким чином, при низьких температурах внески  $\tau_{sB}^{-1}$  і  $\tau_{dB}^{-1}$ , так само як і внески  $\tau_{sv}^{-1}$  і  $\tau_{dv}^{-1}$ , змінюються з температурою за законом  $T^2$ . Розглянемо область високих температур, тобто той випадок, коли півширина максимуму функції  $f(\omega)$  набагато більша півширини максимумів інших функцій під знаком інтеграла. Формально це означає, що  $\beta \hbar \omega \ll 1$ .

Розвиваючи функцію  $f(\omega)$  в ряд Лорана за параметром  $\beta\hbar\omega$ , обмежуючись першим членом цього розкладання і враховуючи дисперсійне співвідношення для магнітної сприйнятливості, отримаємо

$$(8.66) \quad \tau_{sB}^{-1} = \frac{3m_s n_d k_B T}{16\pi^3 \hbar^3 g^2 \mu_B^2 n_s v^2} \int_0^{2k_0} dq q^3 \frac{B_0^2(q)}{|\mu_s(q,0)|^2} \operatorname{Re} \chi_d(q,0).$$

Таким чином, в області високих температур магнітний внесок у електроопір лінійно залежатиме від температури, тобто таким чином, як і електрон-фононний внесок у електроопір кристалічних металів, що є для них основним. Для аморфних металів зазначена залежність спостерігається у достатньо великій групі металів (див. наведену вище класифікацію).

Звернемося тепер до експериментальних даних з електроопору бінарних сплавів перехідних металів у кристалічному стані [197]. У цьому випадку при високих температурах експериментально результати також знаходяться у добрій згоді з отриманими формулами. Узгоджена зміна електроопору і магнітної сприйнятливості спостерігається при додаванні  $W$ ,  $Nb$  до  $Fe$ ,  $Mn$  до  $Ni$ . Для деяких інших сплавів така узгодженість не спостерігається у детальній поведінці відповідних кривих, залишаючись як тенденція. При цьому добра узгодженість спостерігається для перехідних металів із широкою  $d$ -зоною і цілком або частково відсутня для перехідних металів із вузькою  $d$ -зоною.

Відзначимо, що обговорювана вище зміна температурної залежності магнітного внеску в електроопір від закону  $T^2$  до закону  $T$  цілком обумовлена багатоелектронними кореляціями. Достатньо знехтувати електрон-електронною взаємодією  $d$ -електронів, і в усьому інтервалі температур, де існує металева фаза, магнітний внесок у електроопір змінюватиметься за законом  $T^2$ .

Цілком аналогічно до попереднього може бути знайдений час релаксації для електронного внеску у теплопровідність, тому наведемо лише остаточний результат

$$(8.67) \quad \tau_s^{-1} = \tau_{sW}^{-1} + \tau_{s\Delta}^{-1} + \tau_{sV}^{-1} + \tau_{sB}^{-1},$$

і аналогічно для  $d$ -електронів. Тут

$$(8.68) \quad \tau_{sW}^{-1} = \frac{m_s}{12\pi^3 \hbar^3 n_s v} \int_0^{2k_{Fs}} dq q^3 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\beta\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}^*$$



$$* \frac{w_s^2(q)}{|\varepsilon_s(q, \omega)|^2} S^i(q, \omega) \left[ 1 + \frac{3}{\pi^2} (\beta \hbar \omega)^2 \left( \frac{k_{Fs}^2}{q^2} - \frac{1}{6} \right) \right].$$

Заміною індексу  $s$  на індекс  $d$  ми одержимо відповідний вираз для  $\tau_{dW}^{-1}$ . Температурна залежність цих внесків добре досліджена й обговорювалася вище.

$$(8.69) \quad \tau_{sv}^{-1} = \frac{m_s m_d^2}{96 \pi^5 \hbar^6 n_d v^2} \int_0^{2k_0} dq q^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left[ 1 + \frac{3}{\pi^2} (\beta \hbar \omega)^2 \left( \frac{k_{Fs}^2}{q^2} - \frac{1}{6} \right) \right] * \\ * \frac{\beta (\hbar \omega)^2 v^2(q)}{(\exp(\beta \hbar \omega) - 1)(1 - \exp(-\beta \hbar \omega)) |\varepsilon_d(q, \omega)|^2}.$$

Легко показати, що внески  $\tau_{sv}^{-1}$  і  $\tau_{dV}^{-1}$  залежатимуть від температури за законом  $T^2$ , тобто так само як і у випадку електроопору, проте числовий коефіцієнт при  $T^2$  буде іншим. Одна з причин цього полягає у відсутності в останньому виразі співмножника  $|\varepsilon_s(q, \omega)|^2$ , на відміну від відповідного виразу для електропровідності.

$$(8.70) \quad \tau_{sB}^{-1} = \frac{m_s n_d}{16 \pi^4 \hbar^2 g^2 \mu_B^2 n_s v^2} \int_0^{2k_0} dq q^3 * \\ * \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\beta \hbar \omega}{[\exp(\beta \hbar \omega) - 1][1 - \exp(-\beta \hbar \omega)]} * \\ * B^2(q) \left[ 1 + \frac{3}{\pi^2} (\beta \hbar \omega)^2 \left( \frac{k_{Fs}^2}{q^2} - \frac{1}{6} \right) \right] * \\ * \text{Im} \left[ \chi_d^{zz}(q, \omega) + \frac{1}{2} \chi_d^{+-}(q, \omega) + \frac{1}{2} \chi_d^{-+}(q, \omega) \right],$$

$$(8.71) \quad \tau_{dB}^{-1} = \frac{m_s^2 m_d}{128 \pi^5 \hbar^6 g^2 \mu_B^2 n_d v^2} \int_0^{2k_0} dq q^3 *$$

$$\begin{aligned}
& * \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{\beta \hbar \omega}{[\exp(\beta \hbar \omega) - 1][1 - \exp(-\beta \hbar \omega)]} \dots * \\
& * \frac{B^2(q)}{|\mu_s(q, \omega)|^2} \left[ 1 + \frac{3}{\pi^2} (\beta \hbar \omega)^2 \left( \frac{k_{Fd}^2}{q^2} - \frac{1}{6} \right) \right].
\end{aligned}$$

Тут внесок  $\tau_{dB}^{-1}$  змінюється за законом  $T^2$  у дуже широкому діапазоні температур, практично в тому самому, що і внесок  $\tau_{dV}^{-1}$ . Внесок же  $\tau_{sB}^{-1}$  при низьких температурах змінюється за законом  $\beta_1 T + \beta_2 T^2$ , при високих - за законом  $T$ . Відмінність від випадку електропровідності знову ж в інших коефіцієнтах при різних степенях температури, що пов'язане і з більш складною частотною залежністю підінтегральних функцій у відповідних виразах, і з різною роллю фактора магнітного посилення у разі процесів електропровідності й теплопровідності.

Таким чином, часи релаксації для  $s$ - і  $d$ -електронів істотно відрізняються для процесів електропровідності й теплопровідності не тільки при низьких температурах, як це має місце для простих металів, але і при високих температурах. В останньому разі ця відмінність пов'язана з внеском розсіювання  $s$ -електронів на флуктуаціях густини і спінової густини  $d$ -електронів і навпаки. У результаті закон Відемана - Франца для моделі колективізованих магнітних електронів істотно порушуватиметься в усьому інтервалі температур, у якому існує металева фаза. Істотну роль при цьому знову відіграють багатоелектронні кореляції.

## ЛІТЕРАТУРА

- [1]. Мотт В.Т., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах.-Москва: Мир, 1982, 662 с.
- [2]. Займан Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем.- Москва: Мир, 1982, 592 с.
- [3]. Kovalenko N.P., Krasny Y.P., Kreg U. Physics of Amorphous Metals. Berlin - New-York: WILEY-VCH, 2001, 280 p.
- [4]. Металлические стекла. Атомная структура и динамика, электронная структура, магнитные свойства /Под ред. Г. Бека и Г. Гюнтеродта. Москва: Мир, 1986, 456 с.
- [5]. Металлические стекла. Ионная структура, электронный перенос и кристаллизация /Под ред. Г. Бека и Г. и Гюнтеродта. Москва: Мир, 1983, 376 с.
- [6]. Аморфные металлические сплавы /Под ред. Ф.Е. Люборского. Москва: Металлургия, 1987, 484 с.
- [7]. Немошкаленко В.Б., Романова А.В., Ильинский А.И., Маслов В.В. и др. Аморфные металлические сплавы. Киев: Наукова думка, 1987, 248 с.
- [8]. Коваленко Н.П., Красный Ю.П., Тригер С.А., Статистическая теория жидких металлов. Москва: Наука, 1990, 204 с.
- [9]. Faber F.E. Introduction in theory of liquid metals. Cambridge: Univ. Press, 1972, 580 p.
- [10]. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование аморфных металлов. Москва: Наука, 1985, 288с.
- [11]. Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарев А.Ф. Свойства металлических расплавов. Москва: Металлургия, 1988, 364 с.
- [12]. Белашенко Д.К. Структура жидких и аморфных металлов. Москва: Металлургия, 1985, 190 с.
- [13]. Регель А.Р., Глазов В.М. Физические свойства электронных расплавов. Москва: Наука, 1980, 296 с.
- [14]. Регель А.Р., Глазов В.М. Закономерности формирования структуры электронных расплавов. Москва: Наука, 1982. 320 с.
- [15]. Вакарчук І.О. Квантова механіка. Львів: Львівський державний університет, 1998, 616 с.
- [16]. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч.І. Москва: Наука, 1976, 584 с.
- [17]. Боголюбов Н.Н., Тябликов С.В. Запаздывающие и опережающие функции Грина в статистической физике. ДАН СССР, 1959, т.126, №1, с.53-56.
- [18]. Зубарев Д.Н. Двухвременные функции Грина в статистической физике. УФН, 1969, т.71, вып.1, с.71-116.

- [19].Тябликов С.В. Методы квантовой теории магнетизма. Москва: Наука, 1975, 365 с.
- [20].Бонч-Бруевич В.Л., Тябликов С.В. Метод функций Грина в статистической механике. Москва: Физ. мат. лит., 1961, 336 с.
- [21].Плакида Н.М. Некоторые вопросы квантовой теории твердого тела. Метод двухвременных функций Грина. Курс лекций.-Москва: МГУ, 1974, 154 с.
- [22].Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. Москва: Наука, 1971, 416 с.
- [23].Кубо Р. Статистическая механика необратимых процессов. I. Общая теория и некоторые простые приложения к задачам магнетизма и электропроводности. Вопросы квантовой теории необратимых процессов. Под ред. Бонч-Бруевича В.Л. Москва: Ин. лит., 1961, 368 с.
- [24].Кубо Р., Иокота М., Накажима С. Статистическая механика необратимых процессов. Реакция на термические возмущения. Вопросы квантовой теории необратимых процессов. /Под ред. В.Л. Бонч-Бруевича Москва: Ин. лит.: 1961, 368 с.
- [25].Зубарев Д.Н. Локально-равновесный ансамбль Гиббса и его связь с теорией флуктуаций и явлений переноса. ДАН СССР, 1965, т.162, №3, с.532-535.
- [26].Зубарев Д.Н. Процессы переноса в системах частиц с внутренними степенями свободы. ДАН СССР, 1965, т.162, №4, с.794-797.
- [27].Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. Определения, теоремы, формулы. Москва: Наука, 1974, 832 с.
- [28].Уайт Р. Квантовая теория магнетизма. Москва: Мир, 1985, 304 с.
- [29]. Швец В.Т. Электропроводность суперионных проводников типа  $\alpha$  - Ag J в микроволновом диапазоне. ФТТ, 1980, т.22, вып. 7, с.1971-1974.
- [30].Белов Е.В., Коваленко М.П., Швець В.Т. Врахування динаміки іонної підсистеми при побудові теорії збурень для електропровідності простих металів. УФЖ, 1990, т.35, № 10, с.1530-1537.
- [31].Швец В.Т. Магнітний внесок у високотемпературний електроопір металів. УФЖ, 1990, т.35, № 6, с.926-933.
- [32].Швец В.Т. Температурная зависимость электросопротивления неупорядоченных парамагнитных металлов. Известия АН СССР. Металлы, 1991, №2, с.123-128.
- [33].Швец В.Т. Магнитный вклад в высокотемпературное электросопротивление переходных металлов в модели коллективизированных электронов. ФТТ, 1991, т.33, № 1, с.261-267.
- [34].Белов Э.В., Коваленко Н.П., Швець В.Т. Низкотемпературные особенности электросопротивления простых неупорядоченных металлов. Металлофизика и новейшие технологии, 1991, т.15, № 8, с.16-21.

- [35].Швец В.Т. Динамический структурный фактор и электронные явления переноса в простых металлах. ТМФ, 1991, т.86, № 1, с.111-119.
- [36].Швец В.Т. Динамічні структурні фактори і електронні явища переносу у неупорядкованих системах. УФЖ, 1991, т.36, № 4, с.581-588.
- [37].Швец В.Т. Электрон-фононное взаимодействие и низкотемпературное электросопротивление аморфных металлов. ФНТ, 1994, т.20, № 9, с.920-924.
- [38].Shvets V.T. Many-Particle Theory of Electron Transport Processes in Transition Liquid Metals. Materials Science and Engineering, 1994, v.B26, p.141-145.
- [39].Shvets V.T., Fedtchuk A.P. Electron-phonon interaction and electron transport phenomena in amorphous transition metals. Physica Scripta, 1995, v.52, p.722-725.
- [40].Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. Москва: Физ.-мат. лит., 1962, 444 с.
- [41].Барьяхтар В.Г., Криворученко В.Н., Яблонский Д.А. Метод функций Грина в теории магнетизма. Киев: Наукова думка, 1984, 336 с.
- [42].Платцман Ф., Вольф П. Волны и взаимодействия в плазме твердого тела. Москва: Мир, 1975, 436 с.
- [43].Владимиров В.С. Уравнения математической физики. Москва: Наука, 1988, 512 с.
- [44].Швец В.Т. Інтегральні перетворення у задачах математичної фізики. Одеса: ОДАХ, 2001, 260 с.
- [45].Маттук Р. Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел. Москва: 1969, 366 с.
- [46].Свідзинський А. Математичні методи теоретичної фізики. Київ: Видавництво імені Олени Теліги, 1998, 444 с.
- [47].Изюмов Ю.А., Скрыбин Ю.Н. Статистическая механика магнитоупорядоченных систем. Москва: Наука, 1987, 264 с.
- [48].Швец В.Т., Белов Э.В., Кущак А. Теория возмущений для электросопротивления простых неупорядоченных металлов. Металлофизика и новейшие технологии, 1998, т.20, № 6, с.3-14.
- [49].Займан Дж. Электроны и фононы. Теория явлений переноса в твердых телах. Москва: Иностран. лит. 1962, 488 с.
- [50].Блатт Френк Дж. Теория подвижности электронов в твердых телах. Москва, Физ.-мат.лит., 1963, 224 с.
- [51].Достижения электронной теории металлов Том 1 /Под ред. П. Цише и Г. Леманна. Москва: Мир, 1984, 280 с.
- [52].Достижения электронной теории металлов Том 2 /Под ред. П. Цише и Г. Леманна. Москва: Мир, 1984, 664 с.
- [53].Пайнс Д. Элементарные возмущения в твердых телах. Москва: Мир, 1965, 384 с.

- [54].Бойко И.И. Кинетика электронного газа, взаимодействующего с флуктуационным потенциалом. Киев: Наукова думка, 1993, 288 с.
- [55].Крефт В.Д., Кремп Д., Эбелинг В., Репке Г. Квантовая статистика систем заряженных частиц. Москва: Мир, 1988, 408 с.
- [56].Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1. Москва: Наука, 1976, 583 с.
- [57].Флюге З.Задачи по квантовой механике.Том 1.Москва:Мир,1974,344 с.
- [58].Швец В.Т. Многочастичные динамические структурные факторы не взаимодействующего электронного газа.ТМФ,1996,т.106,№ 3,с.438 - 451.
- [59].Толмачев В.В. Теория Ферми - газа. Москва: МГУ, 1973, 354 с.
- [60].Юхновский И.Р., Гурский З.О. Квантостатистическая теория неупорядоченных систем. Киев: Наукова думка, 1991, 288 с.
- [61].Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов. Москва:Мир,1968,368 с.
- [62].Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Том 2. Москва: Мир, 1983, 334 с.
- [63].Барьяхтар В.Г., Зароченцев Е.В., Троицкая Е.П. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов. Киев: Наукова думка, 1990, 374 с.
- [64].Harrison W.A. Transition – metal pseudopotentials. Phys.Rev., 1969, v.181, p.1036-1053.
- [65].Moriarty J.A. Pseudopotentials formfactors for copper, silver and Gold. Phys.Rev., 1970, v.B1, p.1363-1369.
- [66].Гурский З.А., Гурский Б.Л. Псевдопотенциал переходных металлов. ФММ, 1981, т.50, №5, с.-928-937.
- [67].Гурский Б.А., Гурский З.А. О новом классе псевдопотенциалов, построенном на базисе полностью ортогонализированных плоских волн. УФЖ, 1976, т.21, №10, с.1609-1614.
- [68].Гурский Б.А., Гурский З.А. Метод полностью ортогонализированных плоских волн и концепция ортогонализованной дырки в теории псевдопотенциалов. УФЖ, 1977, т.22, №4, с.796-799.
- [69].Гурский Б.А., Гурский З.А. Модельные псевдопотенциалы в методе полностью ортогонализированных плоских волн.УФЖ,1978,т.23, №1, с.19-24.
- [70].Краско Г.Л., Гурский З.А. Об одном модельном псевдопотенциале. Письма в ЖЭТФ, т.9, №10, с.596-601.
- [71].Ashcroft N.W. The empty core model for electron-ion interaction in simple metals. Phyuys.Lett., 1966, v.23, p.48-50.
- [72].Фабер Т. Электронные явления переноса в жидких металлах. В книге Физика металлов.І. Электроны /Под ред. Дж. Займана. Москва: Мир, 1972,464 с.
- [73].Бровман Е.Г. Каган Ю.М. Фононы в непереходных металлах. УФН, 1974, т.112, вып.3, с.369-426.

- [74].Hubbard J. The Description of Collective Motions in Terms of Many-Body Perturbation Theory II. The Correlation Energy of a Free-Electron Gas. *Can. J. Phys.*, 1966, v.44, p.336-352/
- [75].Geldart D. J.M., Vosko S.H. The screening function of an interacting electron gas. *Can. J. Phys.*, 1966, v.44, №96, p.2137-2171.
- [76].Kleinman L. New approximation for screened exchange and the dielectric of metals. *Phys.Rev.*, 1967, v.160, №3, p.585-590.
- [77].Singer K.S., Sjölander A., Tosi M.P., Land R.H. Electron correlation at metallic densities IV. *Phys.Rev.B.*, 1970, v.1, №3, p.1044-1053.
- [78].Tripathy D.N., Mandal S.S. Calculation of the dielectric function for electron liquid. *Phys.Rev.B.*: 1977, v.16, №1, p.231-242.
- [79].Горобченко В.Д., Максимов Е.Г. Диэлектрическая проницаемость взаимодействующего электронного газа. *УФН.*, 1980, т.130, №1, с. 65-111.
- [80].Горобченко В.Д., Кон В.Г. Самосогласованный учет обменно-корреляционных эффектов в электронном газе. *ЖТЭФ*, 1981, т.80, №2, с.755-766.
- [81].Vavrukh M, Krokhmalskii T. Reference System Approach in the Electron Liquid Theory II. Ground State Characteristics in the Medium Density Region. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1992, v.169, p.451-462.
- [82].Vavrukh M, Solovyan V, Vavrukh N. Reference System Approach in the Electron Liquid Theory III. Dynamic Function of Local-Field Correction. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1993, v.177, p. 361-371.
- [83].Vavrukh M, Vavrukh N. Reference System Approach in the Electron Liquid Theory IV. Momentum Distribution. *Phys.Stat.Sol. (b)*, 1994, v.186, p.159-169.
- [84].Vavrukh M, Blazhievskii O. Reference System Approach in the Electron Liquid Theory V. Application to the Two-Component Fermi Systems. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1994, v.186, p. 449-460.
- [85].Vavrukh M, Paslavskii V. Reference System Approach in the Electron Liquid Theory VI. Generalized Fermi System Model. Local-Field Correction Function *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1998, v.208, p. 91-104.
- [86].Швец В.Т. Багаточастинкові кореляції у взаємодіючому електронному газі. *УФЖ.*, 1998, т.43, № 8, с.991-999.
- [87].Percus J.K., Yevick G.J. Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates. *Phys. Rev.*, 1958, v. 110, № 1, p. 1-13.
- [88].Wertheim M.S. Exact solution of the Percus - Yevick integral equation for hard spheres. *Phys.Rev.Let.*, v. 10, № 8, p.321-323.
- [89].Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. Москва: Физматгиз, 1961, 373с.

- [90].Коваленко Н.П., Фишер И.З. Метод интегральных уравнений в статистической теории жидкостей. УФН, 1972, т.108, с.209-243.
- [91].Lebowitz J.L. Exact Solution of Generalized Percus-Yevick Equation for a Mixture of Hard Spheres. Phys. Rev., 1964, v. 133, № 4A, p. A895-A899.
- [92].Throop G.J., Bearman R.J. Radial Distribution Functions for Mixtures of Hard Spheres. J.Chem.Phys., 1965, v. 42, № 8, p. 2838-2843.
- [93].Thiele E. Equation of State for Hard Spheres. J.Chem.Phys., 1963, v. 39, № 2, p. 474-479.
- [94].Khanna K.N., G.Shanker. Calculations of thermodynamic properties of liquid metals in hard sphere and one - component plasma reference systems. Physica, 1985, v. 133B, p. 176-180.
- [95].Hasegawa M. Thermodynamic properties of liquid metals, temperature dependent hard - sphere model. Sol.State Com., 1972, v. 11, p.531-534.
- [96].Kovalenko N.P., Krasny G., Weck G. The quasiphonon model of amorphous solids and the Percus - Yevick equation. Phys.Stat.Sol. (b), 1991, v,166, p.117-124.
- [97].Ashcroft N.W., Langreth D.C. Structure of Binary Liquid Mixtures. I. Phys.Rev., 1967, v. 156, № 3, p. 685-692.
- [98].Islam Md.M. A Program for Calculating the Structure Factors of Liquid Metals and Binary Liquid Alloys. Computer Physics Communications, 1981, v.23, p. 43-50.
- [99].Xu J., Stell G. Transport Properties of Polydisperse Fluids. I. Shear Viscosity of Polydisperse Hard-Sphere Fluids. J.Chem.Phys., 1988, v. 89, № 4, p. 2344-2355.
- [100].Henderson D., Grundke E.W. Direct Correlation Function: Hard Sphere Fluid. J.Chem.Phys., 1975, v. 63, № 2, p. 601-607.
- [101].Hoshino K. Structure of Multi-Component Hard-Sphere Mixtures-Application to the Liquid Li-Pb Alloy. J. Phys. F: Met. Phys., 1983, v. 13, p. 1981-1992.
- [102].Joarder R.N., T.Das. The thermodynamic properties of liquid transition and rare - earth metals based on CHS model.Phys.Stat.So, (b),1987,v.144, p.557-564.
- [103].Юхновский И.Р., Головкин М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. Киев: Наукова думка, 1987, 372 с.
- [104].Barker J.A., Henderson D. What is "Liquid"? Understanding the States of Matter. Rev.Mod. Phys. 1976, v. 48, №. 4, p. 587-664.
- [105].Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. Москва: Наука, 1967,492 с.
- [106].Hafner J. Dispersion of collective excitations in a metallic glass. J.Phys.C: Solid State Phys., 1983, v.16, p.5773-5792.
- [107].Bhatia A.B and Singh R.N.. Phonon dispersion in metallic glasses. A simple model. Phys.Rev.B, 1985, v.31, № 8, p.4751-4758.



- [108].Rani M., Pratap A., Saxena N.S. Collective Exeitations in Liquid Cesium Using a Theory of Phonons in Amorphous Solids. *Phys.Stat.Sol. (b)*, 1988, v.149, p.93-99.
- [109].Takeno Shozo, Goda Masaki. A Theory of Phonons in Amorphous Solids and Its Implications to Collective Motion in Simple Liquids. *Prog. Theor. Phys.*, 1971, v. 45, № 2, p.331-352.
- [110].Krasnyi Yu.P.,Kravchyk J.,Kovalenko M.P.,Shvets V.T. Electrical resistance of amorphous simple metals at moderate low temperature. *Physica B*. 1999, v.269, p. 221-226.
- [111].Krasny Yu.P., Kovalenko N.P., Shvets V.T.and Krawczyk J. Electron transport process in simple amorphous metals at moderately low temperatures. *J. Mol. Liquids*, 2001, v.93, № 1-3, p. 207-218.
- [112].Гроссе П. Свободные электроны в твердых телах. Москва: Мир, 1982, 272 с.
- [113].Абрикосов А.А. Основы теории металлов.-Москва:Наука, 1987, 520 с.
- [114].Ахиезер А.И., Пелетминский С.В. Методы статистической физики. Москва: Наука, 1977, 364 с.
- [115].Сименожко В.П., Яценко А.А. К кинетике систем в сильных переменных полях. *ТМФ*, 1981, т.47, №2, с.277-288.
- [116].Пелетминский С.В., Яценко А.А. Метод производящих функционалов для спиновых переменных. *ТМФ*, 1973, т.16, №2, с.260-273.
- [117].Под ред.Ю.А.Фирсова. Полярны. Москва: Наука, 1975, 424 с.
- [118].Швец В.Т. К теории электропроводности неупорядоченных металлических систем. *ТМФ*, 1980, т.42, № 2, с.271-279.
- [119].Маделунг Э.М. Математический аппарат физики. Москва: Наука, 1968, 620 с.
- [120].Швец В.Т. Специальні функції у задачах математичної фізики. Одеса: ОДАХ, 2000, 276 с.
- [121].Ziman Y.M. A theory of electrical properties of lignid metals. I. The monovalent metals. *Phil. Mag.*, 1961,v.6, № 68, p.1013-1034.
- [122].Faber T.E., Ziman Y.M. A theory of the electrical of lignid metals. III. The resistivity of Binary alloys. *Phil. Mag.*,1965, v.11, №109, p.153-173.
- [123].Красный Ю.П., Костенко В. К теории кинетических процессов в металлических системах. *ТМФ*, 1973, т.14, с.252-261.
- [124].Красный Ю.П., Коваленко Н.П. К теории электропроводности жидких металлов. *ЖЭТФ*, 1972, т.62, с. 828-832.
- [125].Ключников Н.И., Тригер С.А. Кинетическое уравнение для электронов в жидком металле. *ФММ*, 1972, т.34, № 5, с.926-935.
- [126].Sturm K., Pajanne E. Optical absorption of simple liquid metals. *J.Phys.F*. 1973, v.3, №1,p.199-205.
- [127].Comins N.R. The optical properties of liquid metals. *Phil.Mag.*,1971, v.25, №4, p. 817-832.

- [128].Miller J.C. Optical properties of liquid metals at high temperature. *Phil.Mag.*,1969, v.20, № 168, p.1115-1133.
- [129].Bush G., Giinterodt H.- J. Electronic properties of liquid metals and alloys. *Solid. St. Phys.*, 1974, v.29, p. 235-313.
- [130].Howson M.A., Gallagher B.L. The Electron transport Properties of Metallic Glasses. *Physics Reports*, 1988. v.170, №5, p. 265-324.
- [131].Güntherodt H.-J. Electrons and Ions in Liquid and Amorphous Metals. *Physics and Chemistry of Electrons and Ions in Condensed Matter*, 1984, p.211-230.
- [132].Wang S., So C.B. Electronic Structure of Metals: IV. Transport Coefficients of Simple Liquid Metals. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 1977, v. 7, №. 8, p.1439-1452.
- [133].Van Zytveld J.B., Enderby J.E., Collings E.W. Electrical Resistivities of Liquid Alkaline Earth Metals. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 1972, v.2, p. 73-78.
- [134].Vukotić N., Zeković S. Electrical Resistivity of Liquid Metals. *Fizika*, 1982, v.14, №.2, p. 95-99.
- [135].Cook J.G., Van der Meer M.P., Laubitz M.J. Thermal and Electrical Conductivities of Sodium from 40 to 360 K. *Can.J. Phys.*, 1972, v. 50, №. 12, p.1386-1401.
- [136].Palchauthuri S., Gopala Rao R.V., Joarder R.N. Temperature Dependence of the Thermodynamic and Transport Properties of Liquid Noble Metals. *Physica*, 1985, v.132B, p. 181-184.
- [137].Saxena N.S., Bhandari R.C. Electrical Resistivity & Thermoelectric Power of Liquid Alkali Metals. *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 1976, v. 14, p. 408-410.
- [138].Srivastava S.K., Sharma P.K. Temperature Coefficient of Electrical Resistivity of Sodium and Rubidium. *Lettere at Nuovo Cimento*, 1969, v.1, № 14, p. 698-700.
- [139].Cubiotti G., Donato E., Giuliano E.S., Stancanelli A. Transport Properties of Liquid Cadmium. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1976, v. 75, p. K93-K96.
- [140].Cubiotti G., Giuliano E.S., Ruggeri R. Transport Properties of Liquid Alkali Metals. *Lettere at Nuovo Cimento*, 1971, v. 3B, № 2, p.193-205.
- [141].Швец В.Т. Электропроводность жидких металлов в магнитном поле. *УФЖ*, 1978, т.23, № 2, с. 303-307.
- [142].Huberman M., Ballentine L.E. Electrical Resistivity with Spin-Orbit Scattering. *Can. J. Phys.*, 1978, v.56, p.704-707.
- [143]. Ballentine L.E., Huberman M. Theory of the Hall Effect in Simple Liquid Metals. *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, 1977, v.10, p.4991-5002.
- [144].Harris R. The Hall Effect in Glassy and Liquid Metals. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 1986, v.16, p.53-59.
- [145].Jones W. Nearly Free Electron Theory of the Hall Effect. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 1975, v.5, p.1365-1367.
- [146].Friedman L. The Hall Effect in Ordered and Disordered Systems. *Phil.Mag.*, 1978, v.38, № 5, p.467-476.

- [147].Morgan G.J., Howson M.A. Linear Response Formulae for the Hall Coefficient. *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, 1985, v.18, p.4327-4334.
- [148].Коваленко Н.П., Швец В.Т. Электропроводность жидких металлов с учетом нелинейности экранирования электрон-ионного взаимодействия. *УФЖ.*-1978,т.23, №3, с. 440-443.
- [149].Shvets V.T., Belov E.V. Choice of pseudopotential and electroresistance of simple disordered metals. *Acta Physica Polonica*, 1999, v.96, № 6, p.403-412.
- [150].Швец В.Т., Белов Э.В., Дацько С.В. Многочастичные корреляции и теория возмущений для электросопротивления простых неупорядоченных металлов. *Металлофизика и новейшие технологии*, 2000, т.22,№ 6, с.77-81.
- [151].Швец В.Т. Температурный коэффициент электросопротивления простых жидких металлов. *ТВТ*, 2001, т.39, № 1, с.53-57.
- [152].Швец В.Т. Сравнительный анализ теорий возмущения для электропроводности простых неупорядоченных металлов. *Металлофизика и новейшие технологии*, 2001, т.23, № 6, с. 745-753.
- [153].Springer B. Resistivity and Hall effect in liquid metals. *Phys.Rev.*, 1964, v.136, №1, p.115-124.
- [154].Springer B. Electronic properties in amorphous materials. I. *Phys.Rev.*, 1967, v.154, №3, p.614-620.
- [155].Neul T. Breakdown of the concentration expansion for the zero-temperature impurity resistivity. *Phys.Rev.*, 1968, v.169, №3, p. 508-516.
- [156].Neul T. Diagram techniques for determination the conductivity of liquid metals. *Phys. Fluids.*, 1970, v.13, №2, p.249-262.
- [157].Ashcroft N.W., Schaich W. Electronic properties of liquid metals. *Phys.Rev.*, 1970, v.1, №4, p.1370-1379.
- [158].Ashcroft N.W., Schaich W. Errata. *Phys.Rev.*, 1971, v.3, №4, p.1511.
- [159].Bringer A., Wager D. Conductivity of liquid metals. *Z. Phys.*, 1971, v.241, p.295-307.
- [160].Popielawski J. On the single-site theory of electrical conductivity in some disordered systems. *Physica*, 1974, v.8, p. 97-112.
- [161].Gorecki J., Popielawski J. On the applicability of the nearly free electron model to resistivity calculations for liquid metals. *J. Phys.F.*, 1983, v.13, p. 2107-2114.
- [162].Evans R., Greenwood P.A., Lloyd P. Calculations of the transport properties of liquid transition metals. *Phys.Lett.A.*, 1971, v.35, №2, p. 57-58.
- [163].Hirata K., Waseda Y., Jains A., Srivastava R., Resistivity of liquid transition metals and their alloys using the t-matrix. *J. Phys.F.*, 1977, v.7, №3, p. 419-425.
- [164].Brown J.S., Lopes-Escobar A.H.M., Todd J.R. Some resonance model calculations of electrical resistivity in molten titanium. *J. Phys.F.*, 1978, v.8, №8, p.1703-1712.
- [165].Esposito E., Ehrenreich H. Electrical transport in transition-metal liquid and metallic glasses. *Phys.Rev.B.*, 1978, v.18, №8, p. 3913-3920.

- [166].Waseda J., Jain A., Tamaki S. Resistivity, its temperature coefficient and thermoelectric power of liquid rare earths (La, Ce, Eu, Gd, Yb) using t matrix. J. Phys.F., 1978, v.8, №1, p. 125-130.
- [167].Delley B., Beck H. Calculations of the electrical resistivity of liquid rare earths: II. Trivalent elements. J. Phys.F., 1979, v.9, №3, p.517-527.
- [168].Delley B., Beck H., Trautmann D., Rösel F. Calculations of the electrical resistivity of liquid rare earths: I. The divalent elements En, Yb. J. Phys.F., 1979, v.9, №3, p.505-515.
- [169].Mott N.F. The electrical resistivity of liquid transition metals. Phil.Mag., 1972, v.26, №1, p.1249-1261.
- [170].Fujiwara T. Electrical states and transport in amorphous and transition metals Fe, Co and Ni. J. Phys.F., 1979, v.9, №10, p.2011-2024.
- [171].Швец В.Т. Влияние s-d-гибридизации на электропроводность переходных жидких металлов. ТМФ, 1982, т.53, № 1, с.146-155.
- [172].Швец В.Т. Статическая проводимость переходных жидких металлов. УФЖ, 1983, т.28, № 10, с. 1499-1504.
- [173].Швец В.Т. Электросопротивление переходных жидких металлов. Расплавы, 1987, т.1, №4, с.57-62.
- [174].Швец В.Т. Частотная зависимость электропроводности переходных жидких металлов. УФЖ, 1983, т.28, №10, с. 1499-1504.
- [175].Репке Г. Электропроводность системы локализованных и делокализованных электронов. ТМФ, 1981, т.46, №2, с. 279-288.
- [176].Böttger H., Bryksin V.V. Hopping conductivity in ordered and disordered solid. Phys.Stut.Sol. (b), 1976, v.78, №9, p. 9-56.
- [177].Швец В.Т. Вплив електрон-фононої взаємодії на електронні явища переносу в аморфних металах. Journal of Physical Studies, 1997, v.42, №3, p.320-327.
- [178].Швец В.Т. Додатна стала Хола у перехідних неупорядкованих металах. УФЖ, 1998, т.43, №1, с.45-54.
- [179].Швец В.Т. Електрон-фононное взаимодействие и электронные явления переноса в аморфных переходных металах в приближении сильной связи. ФТТ, 1995, т.37, №3, с.2550-2558.
- [180].Швец В.Т. Электрон-фононное взаимодействие и электросопротивление аморфных переходных металлов в приближении сильной связи. ФНТ, 1994, т.20, №12, с. 1264-1266.
- [181].Hirata K., Waseda Y., Jain A., Srivastava R. Resistivity of liquid transition metals and their alloys using the t matrix. J. Phys. F: Metal Phys., 1977, v.7, № 3, p. 419–425.
- [182].Danleavy H.N., Jones W. Multiple scattering calculations of the resistivity of liquid transition metals. J. Phys. F: Metal Phys., 1978, v. 8, № 7, p.1477–1482.
- [183].Hiroshi T. Scheme for ab initio calculations of the Green function in large disordered systems with application to transport properties. Phys. Rev. B., 1988, v.57, № 4, p.2168–2173.

- [184].Hiroshi T., Masaki I. Ab initio calculation of the Hall conductivity: positive hall coefficient of liquid Fe. Phys.Rev.Lett., 1988, v.81, № 17, p. 3727–3730.
- [185].Masaki I, Hiroshi T. Diamagnetic current and positive Hall coefficient of disordered metals. J. Phys: Condense Matter, 1998, v.10, p. 7383–7390.
- [186].Baym G. Direct calculation of electrical properties of metals from neutron scattering date. Phys.Rev., 1964, v.135, № 6, p. A.1691-A1692.
- [187].Waseda Y. The structure of non-crystalline materials liquid and amorphous solids. Mc.Grow.Hill International Book Company, 1985, 324 p.
- [188].Meisel L.V., Cote P.J. Thermal expansion effects in electrical transport in amorphous metals. Phys.Rev.B., 1985, v.31, № 8, p.4872-4878.
- [189].Lloyd P., Shall C.A. A structural expansion of the cohesive energy of simple metals in the effective Hamiltonian approximation. Y.Plugs.C, 1968, v.1, № 6, p.1620-1632.
- [190].Вонсовский С.В. Магнетизм.-Москва:Наука,1971, 1081 с.
- [191].Мория Т. Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами. Москва: Мир, 1988, 288 с.
- [192].Вакарчук И.А., Ткачук Б.М. Энергетический спектр магнонных возбуждений в аморфных телах с учетом спин-фонного взаимодействия. ТМФ, 1989, т.79, № 3, с. 446-459.
- [193].Вакарчук И.А., Понедилок Г.В., Рудаковский Ю.К. Теория жидких магнетиков. ТМФ, 1984, т. 38, № 3, с. 445-460.
- [194].Вакс Б.Г., Ларкин А.И., Пикин С.А. Термодинамика идеального ферромагнетика. ЖЭТФ, 1967, т. 53, вып.1(7), с. 281-299.
- [195].Вакс Б.Г., Ларкин А.И., Пикин С.А. Спиновые волны и корреляционные функции в ферромагнетике. ЖЭТФ, 1967, т.53, вып.3(9), с.1089-1106.
- [196].Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.И. Интегралы и ряды. Москва: Наука, 1981, 798 с.
- [197].Сингер В.В., Радовский И.З. Магнитные и электрические свойства твердых и жидких сплавов 3d – переходных металлов с 4d - , 5d – и 4f – элементами. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ, 1988, №4(72), 104 с. Москва, ИВТ АН СССР, научно-информационный центр по теплофизическим свойствам чистых веществ.
- [198].Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Москва: Металлургия, 1984, 384 с.
- [199].Тсуи К.К. Некоторые противоречивые аспекты электронных и магнитных взаимодействий в аморфном металлическом состоянии. В книге Магнетизм аморфных систем. Материалы международного симпозиума /Под ред. Р.Леви, Р.Хасегави. Москва: Металлургия, 1981, 448 с.



*Наукове видання*

**Швець Валерій Тимофійович**

**Метод функцій Гріна  
в теорії металів**

*Монографія*

**Видано за авторською редакцією**

Підписано до друку 15.07.02 р. Формат 60x84/16.

Ум. друк. арк. 20,9. Обл-вид. арк. 9,7.

---

**Видавник МП "ЛІТСТАР", 65059, м. Одеса, а/с 424.**