Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

С. П. Репецкий, Т. Д. Шатний, Термодинамический потенциал системы электронов и фононов неупорядоченного сплава, *ТМФ*, 2002, том 131, номер 3, 456–478

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf340>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.147.182.235

26 апреля 2023 г., 14:39:53

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ СИСТЕМЫ ЭЛЕКТРОНОВ И ФОНОНОВ НЕУПОРЯДОЧЕННОГО СПЛАВА

С учетом электрон-фононного и электрон-электронного взаимодействий получено кластерное разложение для двухвременных запаздывающих функций Грина и термодинамического потенциала неупорядоченного кристалла. Электронные состояния системы описаны в рамках многозонной модели сильной связи. Вычисления основаны на диаграммной технике для температурных функций Грина. За нулевое одноузельное приближение в этом методе кластерного разложения выбрано приближение когерентного потенциала. Показано, что вклады процессов рассеяния элементарных возбуждений на кластерах убывают с увеличением числа узлов в кластере в соответствии с некоторыми малыми параметрами. В однозонной модели сделаны аналитические оценки влияния электрон-фононного взаимодействия на энергетический спектр электронов упорядочивающегося сплава. На примере сплава Fe–Ti показана возможность применения полученных результатов для описания влияния сильных электронных корреляций на электронную структуру и свойства сплавов переходных металлов с узкими энергетическими зонами.

1. ВВЕДЕНИЕ

Успехи в исследовании свойств неупорядоченных систем (сплавов, неупорядоченных полупроводников, аморфных материалов) связаны с развитием их электронной теории. Наиболее изученными среди этих систем являются сплавы.

Традиционные представления о свойствах сплавов, основанные на борновском приближении, заведомо неприменимы в случае большого потенциала примесного рассеяния, который имеет место при описании сплавов переходных металлов. Значительные успехи в описании таких систем обусловлены применением методов многократного рассеяния, в том числе приближения когерентного потенциала (ПКП) [1], которое является лучшим одноузельным приближением при описании свойств сплавов. Однако для того чтобы учесть межатомные корреляции, от которых существенно зависят свойства сплавов, необходимо выйти за рамки одноузельного приближения, т.е. учесть рассеяние на кластерах. Этой проблеме в литературе посвящено множество работ. Кластер-

* Киевский национальный университет, Киев, Украина. E-mail: srepetzky@mail.univ.kiev.ua, shatnii@mail.univ.kiev.ua

ные обобщения ПКП, основанные на рассмотрении единичного кластера в эффективной среде, не гарантируют аналитичности и трансляционной инвариантности усредненной по различным расположениям атомов функции Грина [1]. Среди кластерных обобщений ПКП следует выделить метод присоединенного пространства [2]–[4] и приближение “блуждающего кластера” [5], в которых решена задача построения самосогласованной аппроксимации, учитывающей рассеяние на кластерах при сохранении аналитичности и трансляционной инвариантности усредненной по конфигурациям функции Грина системы. Эквивалентность приближения “блуждающего кластера” [5] и метода присоединенного пространства [2]–[4] доказана в работе [6]. Обобщение метода присоединенного пространства на случай сплавов с ближним порядком выполнено в работах [7]–[10]. Однако в упомянутых подходах не вводился какой-либо малый параметр, поэтому трудно оценить точность сделанных приближений.

В работах [11]–[16] развит метод вычисления усредненной по конфигурациям функции Грина и свободной энергии электронов сплава, основанный на разложении T -матрицы по одноцентровым операторам рассеяния и последующем расщеплении среднего от произведения одноцентровых операторов на произведение средних от произведения пар операторов. В качестве нулевого приближения выбрано приближение ПКП. Введен малый параметр разложения [17]. Однако вопрос о точности сделанных приближений остался неисследованным. Были развиты также приложения этого метода к расчету плотности электронных состояний и энергии упорядочения частично упорядоченных сплавов [11], [12], параметров ближнего порядка и эффективных межатомных взаимодействий [14], [15], определению стабильности упорядоченных структур [16].

В работах [18], [19] развит метод учета статистических корреляций, основанный на кластерном разложении для одно- и двухчастичной функций Грина, определяющих соответственно энергетический спектр электронов и электропроводность сплавов. В качестве нулевого приближения в этом методе выбирается ПКП. Затем находятся поправки к ПКП путем суммирования вкладов процессов рассеяния на кластерах из двух, трех и т.д. атомов. Показано, что вклады соответствующих процессов рассеяния убывают с увеличением числа частиц в кластере. Это убывание определяется малым параметром, который аналогичен параметру, введенному ранее в работе [17]. Исследование этого параметра [12], [18]–[20] показывает, что он может быть малым в широкой области изменений характеристик сплава (включая концентрацию компонентов), за исключением узкого интервала значений энергии на краю спектра.

Указанный подход использован в работах [18], [19] для исследования влияния межатомных корреляций (ближнего и дальнего упорядочения) на энергетический спектр электронов (плотность состояний) и электропроводность сплавов. Показано, что при ближнем упорядочении сплава на кривой энергетической зависимости плотности электронных состояний возникают характерные провалы, которые приводят к возникновению квазищелей при установлении дальнего порядка. Установлено, что изменение электропроводности при атомном упорядочении и характер упорядочения существенно зависят от положения уровня Ферми по отношению к указанной квазищели.

В указанных выше работах при описании электронных состояний не учитывались ко-

лебания кристаллической решетки и электрон-фононное взаимодействие, которые могут давать значительные вклады в энергию упорядочения, параметры межатомных корреляций и существенно влиять на свойства сплава. Следует отметить, что в работах [21], [22] сделана попытка учета вклада электрон-фононного взаимодействия в термодинамический потенциал и электронную теплоемкость сплава. В работах [23], [24] исследовано влияние электрон-фононного взаимодействия на электропроводность неупорядоченных сплавов. Однако в работах [21]–[24] не были учтены межатомные корреляции, а электрон-фононное взаимодействие считалось слабым. Кроме того, полученные в работе [24] выражения справедливы только при высоких температурах, когда тепловые смещения атомов могут быть описаны в квазиклассическом пределе.

В данной работе получено кластерное разложение для функций Грина и термодинамического потенциала системы электронов и фононов неупорядоченного сплава. Электронные состояния системы описаны в рамках многозонной модели сильной связи. За нулевое одноузельное приближение в данном разложении выбрано ПКП. Показано, что вклады процессов рассеяния на кластерах убывают с увеличением числа атомов в кластере по некоторому малому параметру. Получено уравнение для параметров межатомных корреляций (ближнего и дальнего порядков) сплава. В однозонном приближении сделаны аналитические оценки влияния электрон-фононного взаимодействия на энергетический спектр электронов упорядочивающегося сплава. Показана возможность применения полученных результатов для исследования влияния сильных электронных корреляций на электронную структуру и свойства сплавов переходных металлов с узкими энергетическими зонами.

2. ГАМИЛЬТониАН СИСТЕМЫ

Гамильтониан системы электронов и фононов неупорядоченного кристалла (металлического сплава, неупорядоченного полупроводника) в представлении Ванье имеет вид

$$H = H_0 + H_{\text{int}}, \quad (1)$$

где гамильтониан нулевого приближения

$$H_0 = \Phi_0 + H_{\text{f}0} + H_{\text{e}0} \quad (2)$$

состоит из гамильтониана подсистемы невзаимодействующих электронов

$$H_{\text{e}0} = \sum_{\substack{n_1 i_1 \gamma_1 \\ n_2 i_2 \gamma_2}} h_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{(0)} a_{n_1 i_1 \gamma_1}^+ a_{n_2 i_2 \gamma_2}, \quad (3)$$

гамильтониана подсистемы невзаимодействующих фононов

$$H_{\text{f}0} = \sum_{n i \alpha} \frac{P_{\alpha}^2(n)}{2M_A} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n_1 i_1 \alpha_1 \\ n_2 i_2 \alpha_2}} \Phi_{\alpha_1 \alpha_2}^{(0)} \begin{pmatrix} n_1 & n_2 \\ i_1 & i_2 \end{pmatrix} u_{\alpha_1} \begin{pmatrix} n_1 \\ i_1 \end{pmatrix} u_{\alpha_2} \begin{pmatrix} n_2 \\ i_2 \end{pmatrix} \quad (4)$$

и энергии электростатического взаимодействия ионов Φ_0 в положении равновесия. Гамильтониан возмущения в формуле (1)

$$H_{\text{int}} = H_{\text{ei}} + H_{\text{ef}} + H_{\text{ee}} + H_{\text{fi}} + H_{\text{ff}} \quad (5)$$

состоит из гамильтониана электрон-ионного (электрон-примесного) взаимодействия

$$H_{\text{ei}} = \sum_{\substack{n_1 i_1 \gamma_1 \\ n_2 i_2 \gamma_2}} w_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2} a_{n_1 i_1 \gamma_1}^+ a_{n_2 i_2 \gamma_2}, \quad (6)$$

гамильтониана электрон-фононного взаимодействия

$$H_{\text{ef}} = \sum_{\substack{n_1 i_1 \gamma_1 \\ n_2 i_2 \gamma_2}} v'_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2} a_{n_1 i_1 \gamma_1}^+ a_{n_2 i_2 \gamma_2}, \quad (7)$$

гамильтониана парного электрон-электронного взаимодействия

$$H_{\text{ee}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{n_1 i_1 \gamma_1 \\ n_2 i_2 \gamma_2 \\ n_3 i_3 \gamma_3 \\ n_4 i_4 \gamma_4}} v_{n_3 i_3 \gamma_3, n_4 i_4 \gamma_4}^{(2) n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2} a_{n_1 i_1 \gamma_1}^+ a_{n_2 i_2 \gamma_2}^+ a_{n_3 i_3 \gamma_3} a_{n_4 i_4 \gamma_4}, \quad (8)$$

гамильтониана фонон-ионного (фонон-примесного) взаимодействия

$$\begin{aligned} H_{\text{fi}} = & \frac{1}{2} \sum_{\substack{n_1 i_1 \alpha_1 \\ n_2 i_2 \alpha_2}} \Delta M_{\alpha_1 \alpha_2}^{-1} \begin{pmatrix} n_1 & n_2 \\ i_1 & i_2 \end{pmatrix} P_{\alpha_1} \begin{pmatrix} n_1 \\ i_1 \end{pmatrix} P_{\alpha_2} \begin{pmatrix} n_2 \\ i_2 \end{pmatrix} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n_1 i_1 \alpha_1 \\ n_2 i_2 \alpha_2}} \Delta \Phi_{\alpha_1 \alpha_2} \begin{pmatrix} n_1 & n_2 \\ i_1 & i_2 \end{pmatrix} u_{\alpha_1} \begin{pmatrix} n_1 \\ i_1 \end{pmatrix} u_{\alpha_2} \begin{pmatrix} n_2 \\ i_2 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta M_{\alpha_1 \alpha_2}^{-1} \begin{pmatrix} n_1 & n_2 \\ i_1 & i_2 \end{pmatrix} &= \left(\frac{1}{M_{n_1 i_1}} - \frac{1}{M_A} \right) \delta_{n_1 n_2} \delta_{i_1 i_2} \delta_{\lambda_1 \lambda_2}, \\ \Delta \Phi_{\alpha_1 \alpha_2} \begin{pmatrix} n_1 & n_2 \\ i_1 & i_2 \end{pmatrix} &= \Phi_{\alpha_1 \alpha_2} \begin{pmatrix} n_1 & n_2 \\ i_1 & i_2 \end{pmatrix} - \Phi_{\alpha_1 \alpha_2}^{(0)} \begin{pmatrix} n_1 & n_2 \\ i_1 & i_2 \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

и гамильтониана фонон-фононного взаимодействия

$$H_{\text{ff}} = \frac{1}{3!} \sum_{\substack{n_1 i_1 \alpha_1 \\ n_2 i_2 \alpha_2 \\ n_3 i_3 \alpha_3}} \Phi_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3} \begin{pmatrix} n_1 & n_2 & n_3 \\ i_1 & i_2 & i_3 \end{pmatrix} u_{\alpha_1} \begin{pmatrix} n_1 \\ i_1 \end{pmatrix} u_{\alpha_2} \begin{pmatrix} n_2 \\ i_2 \end{pmatrix} u_{\alpha_3} \begin{pmatrix} n_3 \\ i_3 \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Здесь $a_{ni\gamma}^+$, $a_{ni\gamma}$ – операторы рождения и уничтожения электрона в состоянии, описываемом функцией Ванье $\varphi_{ni\gamma}(\xi) = \langle \xi | ni\gamma \rangle$, $\xi = (\vec{r}, \sigma)$, индекс состояния γ определяется

номером энергетической зоны и проекцией спина σ на ось z , n – номер примитивной ячейки кристалла, i – номер узла подрешетки в примитивной ячейке, $h_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{(0)}$ – матричные элементы одноэлектронного гамильтониана чистого кристалла, состоящего из атомов сорта A , $\vec{u}_i^{(n)}$ – оператор смещения атома в узле (ni) , $P_\alpha \begin{pmatrix} n \\ i \end{pmatrix}$ – оператор α -проекции импульса атома на декартовы оси координат, $\Phi_{\alpha_1 \alpha_2} \begin{pmatrix} n_1 & n_2 \\ i_1 & i_2 \end{pmatrix}$, $\Phi_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3} \begin{pmatrix} n_1 & n_2 & n_3 \\ i_1 & i_2 & i_3 \end{pmatrix}$ – силовые постоянные.

Оператор потенциальной энергии электрона в поле ионных остовов кристалла $V(\vec{r})$ можно представить в виде

$$V(\vec{r}) = \sum_{ni} v^{ni}(\vec{r} - \vec{r}'_{ni}), \quad \vec{r}'_{ni} = \vec{r}_{ni} + \vec{u}_i^{(n)},$$

где $\vec{r}$ – радиус-вектор электрона, $\vec{r}_{ni} = \vec{r}_n + \vec{p}_i$ – радиус-вектор равновесного положения атома в узле (ni) кристаллической решетки. Случайная добавка к матричному элементу одноэлектронного гамильтониана чистого кристалла, связанная с наличием примеси, есть

$$w_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2} = \sum_{ni} w_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{ni},$$

где

$$\begin{aligned} w_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{ni} &= \sum_{\lambda} c_{ni}^{\lambda} w_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{\lambda ni}, \\ w_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{\lambda ni} &= v_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{\lambda ni} - v_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{A ni}, \\ v_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{\lambda ni} &= \int \varphi_{n_1 i_1 \gamma_1}^*(\xi) v^{\lambda}(\vec{r} - \vec{r}_{ni}) \varphi_{n_2 i_2 \gamma_2}(\xi) d\xi. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь c_{ni}^{λ} – случайные числа, принимающие значения 1 или 0 в зависимости от того, находится атом сорта λ в узле (ni) или нет.

В формуле (7) величины $v'_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}$ выражаются через операторы координат $u_{\alpha} \begin{pmatrix} n \\ i \end{pmatrix}$ кристаллической решетки следующим образом:

$$v'_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2} = \sum_{ni\alpha} v_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{'ni\alpha} u_{\alpha} \begin{pmatrix} n \\ i \end{pmatrix},$$

где

$$v_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{'ni\alpha} = \sum_{\lambda} c_{ni}^{\lambda} v_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{'\lambda ni\alpha},$$

а $v_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{'\lambda ni\alpha}$ определяется формулой (11), в которой вместо $v^{\lambda}(\vec{r} - \vec{r}_{ni})$ стоит

$$-e_{nia} \frac{d}{d|\vec{r} - \vec{r}_{ni}|} v^{\lambda}(|\vec{r} - \vec{r}_{ni}|),$$

где

$$\vec{e}_{ni} = \frac{\vec{r} - \vec{r}_{ni}}{|\vec{r} - \vec{r}_{ni}|}.$$

3. ФУНКЦИИ ГРИНА СИСТЕМЫ

Введем двухвременную запаздывающую функцию Грина системы [25], [26],

$$G_r^{AB}(t, t') \equiv \langle \langle \tilde{A}(t) | \tilde{B}(t') \rangle \rangle_r = -\frac{i}{\hbar} \theta(t - t') \langle [\tilde{A}(t), \tilde{B}(t')] \rangle. \quad (12)$$

Оператор в представлении Гейзенберга

$$\tilde{A}(t) = e^{i\mathcal{H}t/\hbar} A e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}, \quad \text{где} \quad \mathcal{H} = H - \mu_e N_e,$$

μ_e , N_e — соответственно химический потенциал и оператор числа электронов, $\theta(t)$ — функция Хевисайда. Скобки $\langle \dots \rangle$ в (12) обозначают операцию усреднения

$$\langle A \rangle = \text{Sp}(\rho A), \quad \rho = e^{(\Omega - \mathcal{H})/\Theta},$$

где Ω — термодинамический потенциал системы, $\Theta = k_B T$, T — температура. Усреднение в формуле (12) проводится по состояниям системы электронов и фононов в реальном кристалле при заданном расположении атомов.

Определим температурную функцию Грина соотношением

$$\mathcal{G}^{AB}(\tau, \tau') = -\langle T_\tau \tilde{A}(\tau) \tilde{B}(\tau') \rangle, \quad (13)$$

где оператор $\tilde{A}(\tau)$ получается из оператора $\tilde{A}(t)$ (12) заменой $t = -i\hbar\tau$,

$$\begin{aligned} \tilde{A}(\tau) &= e^{\mathcal{H}\tau} A e^{-\mathcal{H}\tau}, \\ T_\tau \tilde{A}(\tau) \tilde{B}(\tau') &= \theta(\tau - \tau') \tilde{A}(\tau) \tilde{B}(\tau') + \eta \theta(\tau' - \tau) \tilde{B}(\tau') \tilde{A}(\tau), \end{aligned}$$

$\eta = 1$, для бозе-операторов A , B и $\eta = -1$ для ферми-операторов. Введем оператор

$$\sigma(\tau) = e^{\mathcal{H}_0\tau} e^{-\mathcal{H}\tau}, \quad (14)$$

где $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + H_{\text{int}}$, $\mathcal{H}_0 = H_0 - \mu_e N_e$. Оператор $\sigma(\tau)$ (14) удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial \sigma(\tau)}{\partial \tau} = -H_{\text{int}}(\tau) \sigma(\tau), \quad (15)$$

где $H_{\text{int}}(\tau) = e^{\mathcal{H}_0\tau} H_{\text{int}} e^{-\mathcal{H}_0\tau}$.

Решение уравнения (15) при условии $\sigma(0) = 1$, следующем из определения (14), имеет вид

$$\sigma(\tau) = T_\tau \exp \left[- \int_0^\tau H_{\text{int}}(\tau') d\tau' \right]. \quad (16)$$

Учитывая выражение (14), для оператора A в представлении Гейзенберга можно написать

$$\tilde{A}(\tau) = \sigma^{-1}(\tau) A(\tau) \sigma(\tau). \quad (17)$$

Выражение (13) для температурной функции Грина с учетом (16), (17) можно привести к виду

$$\mathcal{G}^{AB}(\tau, \tau') = -\langle T_\tau A(\tau) B(\tau') \sigma(\Theta^{-1}) \rangle_0 \langle \sigma(\Theta^{-1}) \rangle_0^{-1}, \quad (18)$$

где $\langle A \rangle_0 = \text{Sp}(\rho_0 A)$, $\rho_0 = e^{(\Omega_0 - \mathcal{H}_0)/\Theta}$.

Зададим функцию $\mathcal{G}^{AB}(\tau, \tau') = \mathcal{G}^{AB}(\tau - \tau')$ на интервале $-1/\Theta \leq \tau - \tau' \leq 1/\Theta$ и будем использовать известное разложение в ряд Фурье [25]. Для одночастичной функции Грина подсистемы электронов выберем $A = a_i$, $B = a_j^\dagger$. Рассмотрим одночастичные температурные функции Грина (18), определенные при заданном расположении атомов разного сорта в узлах кристаллической решетки. Введем функции Грина (18) подсистемы электронов

$$\mathcal{G}_{ni\gamma, n'i'\gamma'}^{aa^\dagger}(\tau, \tau') = -\langle T_\tau a_{ni\gamma}(\tau) a_{n'i'\gamma'}^\dagger(\tau') \sigma(\Theta^{-1}) \rangle_0 \langle \sigma(\Theta^{-1}) \rangle_0^{-1}, \quad (19)$$

функции Грина “смещение-смещение” подсистемы фононов

$$\mathcal{G}_{ni\alpha, n'i'\alpha'}^{uu}(\tau, \tau') = -\left\langle T_\tau u_\alpha \left(\begin{matrix} n \\ i \end{matrix} \middle| \tau \right) u_{\alpha'} \left(\begin{matrix} n' \\ i' \end{matrix} \middle| \tau' \right) \sigma(\Theta^{-1}) \right\rangle_0 \langle \sigma(\Theta^{-1}) \rangle_0^{-1} \quad (20)$$

и функции Грина “импульс-импульс” подсистемы фононов

$$\mathcal{G}_{ni\alpha, n'i'\alpha'}^{PP}(\tau, \tau') = -\left\langle T_\tau P_\alpha \left(\begin{matrix} n \\ i \end{matrix} \middle| \tau \right) P_{\alpha'} \left(\begin{matrix} n' \\ i' \end{matrix} \middle| \tau' \right) \sigma(\Theta^{-1}) \right\rangle_0 \langle \sigma(\Theta^{-1}) \rangle_0^{-1}. \quad (21)$$

В отличие от формулы (12) усреднение величин в выражениях (19)–(21), заданных для конкретного расположения атомов разного сорта, проводится по состояниям системы не взаимодействующих электронов и фононов в чистом кристалле.

Разлагая экспоненту в выражении (16) для $\sigma(\tau)$ в ряд по степеням $H_{\text{int}}(\tau)$, подставляя результат в (19)–(21) и используя теорему Вика [25], [26], для вычисления температурных функций Грина неупорядоченного кристалла можно построить диаграммную технику, аналогичную диаграммной технике для однородной системы [25]. Знаменатель в формулах (19)–(21) сократится с таким же множителем в числителе. При этом функции Грина системы выразятся в виде ряда только по связным диаграммам.

В результате для функций Грина неупорядоченного кристалла получим замкнутую

систему уравнений

$$\begin{aligned}
 \mathcal{G}^{aa^+}(\tau, \tau') &= \mathcal{G}_0^{aa^+}(\tau, \tau') + \\
 &+ \int_0^{\Theta^{-1}} \int_0^{\Theta^{-1}} \mathcal{G}_0^{aa^+}(\tau, \tau_1) (\Sigma_{ei}(\tau_1, \tau_2) + \Sigma_{ef}(\tau_1, \tau_2) + \Sigma_{ee}(\tau_1, \tau_2)) \times \\
 &\times \mathcal{G}^{aa^+}(\tau_2, \tau') d\tau_1 d\tau_2, \\
 \mathcal{G}^{uu}(\tau, \tau') &= \mathcal{G}_0^{uu}(\tau, \tau') + \\
 &+ \int_0^{\Theta^{-1}} \int_0^{\Theta^{-1}} \mathcal{G}_0^{uu}(\tau, \tau_1) [(\Delta\Phi(\tau_1, \tau_2) + \Sigma_{fe}(\tau_1, \tau_2) + \Sigma_{ff}(\tau_1, \tau_2)) \mathcal{G}^{uu}(\tau_2, \tau') + \\
 &+ \Delta M^{-1}(\tau_1, \tau_2) \mathcal{G}^{PP}(\tau_2, \tau')] d\tau_1 d\tau_2, \\
 \mathcal{G}^{PP}(\tau, \tau') &= \mathcal{G}_0^{PP}(\tau, \tau') + \int_0^{\Theta^{-1}} \int_0^{\Theta^{-1}} \mathcal{G}_0^{PP}(\tau, \tau_1) [\Delta M^{-1}(\tau_1, \tau_2) \mathcal{G}^{PP}(\tau_2, \tau') + \\
 &+ (\Delta\Phi(\tau_1, \tau_2) + \Sigma_{fe}(\tau_1, \tau_2) + \Sigma_{ff}(\tau_1, \tau_2)) \mathcal{G}^{uu}(\tau_2, \tau')] d\tau_1 d\tau_2.
 \end{aligned} \tag{22}$$

В этих уравнениях не учтены малые слагаемые, содержащие $\mathcal{G}^{uP}$, $\mathcal{G}^{Pu}$, которые исчезают в длинноволновом пределе. Функции Грина являются матрицами по отношению к индексам $(ni\gamma)$, $(n'i'\gamma')$ и $(ni\alpha)$, $(n'i'\alpha')$ соответственно для подсистемы электронов и фононов.

Выполняя в уравнениях (22) преобразования Фурье и используя известные соотношения между спектральными представлениями температурной и временной функций Грина [25], путем аналитического продолжения на действительную ось получим следующую систему уравнений для запаздывающих функций Грина (индекс τ здесь и в дальнейшем будем опускать):

$$\begin{aligned}
 G^{aa^+}(\varepsilon) &= G_0^{aa^+}(\varepsilon) + G_0^{aa^+}(\varepsilon)(w + \Sigma_{ef}(\varepsilon) + \Sigma_{ee}(\varepsilon))G^{aa^+}(\varepsilon), \\
 G^{uu}(\varepsilon) &= G_0^{uu}(\varepsilon) + G_0^{uu}(\varepsilon)(\Delta\Phi + \Sigma_{fe}(\varepsilon) + \Sigma_{ff}(\varepsilon))G^{uu}(\varepsilon) + G_0^{uu}(\varepsilon)\Delta M^{-1}G^{PP}(\varepsilon), \\
 G^{PP}(\varepsilon) &= G_0^{PP}(\varepsilon) + G_0^{PP}(\varepsilon)\Delta M^{-1}G^{PP}(\varepsilon) + G_0^{PP}(\varepsilon)(\Delta\Phi + \Sigma_{fe}(\varepsilon) + \Sigma_{ff}(\varepsilon))G^{uu}(\varepsilon),
 \end{aligned} \tag{23}$$

где $\varepsilon = \hbar\omega$.

Выражения для функций Грина нулевого приближения $G_0^{aa^+}(\varepsilon)$, $G_0^{uu}(\varepsilon)$, $G_0^{PP}(\varepsilon)$ можно представить в виде

$$\begin{aligned}
 G_0^{aa^+}(\varepsilon) &= [\varepsilon - H_0^{(1)}]^{-1}, \quad H_0^{(1)} = \|h_{ni\gamma, n'i'\gamma'}^0\|, \\
 G_0^{uu}(\varepsilon) &= \frac{1}{NM_A} \sum_{j, \vec{k}} \frac{e_\alpha \left(i \left| \begin{smallmatrix} \vec{k} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) e_{\alpha'}^* \left(i' \left| \begin{smallmatrix} \vec{k} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right)}{\varepsilon^2 \hbar^{-2} - \omega_j^2(\vec{k})} e^{i\vec{k}(\vec{r}_n + \vec{\rho}_i - \vec{r}_{n'} - \vec{\rho}_{i'})}, \\
 G_0^{PP}(\varepsilon) &= \frac{M_A}{N} \sum_{j, \vec{k}} \frac{\omega_j^2(\vec{k}) e_\alpha \left(i \left| \begin{smallmatrix} \vec{k} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) e_{\alpha'}^* \left(i' \left| \begin{smallmatrix} \vec{k} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right)}{\varepsilon^2 \hbar^{-2} - \omega_j^2(\vec{k})} e^{i\vec{k}(\vec{r}_n + \vec{\rho}_i - \vec{r}_{n'} - \vec{\rho}_{i'})},
 \end{aligned} \tag{24}$$

где N – число примитивных ячеек кристалла, $j = 1, 2, \dots, 3\nu$, ν – число подрешеток, вектор $\vec{k}$ изменяется в пределах первой зоны Бриллюэна. В выражениях (24) величины $e_\alpha \left(i \left| \begin{smallmatrix} \vec{k} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right)$, $\omega_j^2(\vec{k})$ обозначают собственные векторы и собственные значения динамической матрицы D кристаллической решетки, удовлетворяющие уравнению

$$\sum_{i'\alpha'} D_{\alpha\alpha'} \left(i \begin{smallmatrix} \vec{k} \\ i' \end{smallmatrix} \right) e_{\alpha'} \left(i' \left| \begin{smallmatrix} \vec{k} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) = \omega_j^2(\vec{k}) e_\alpha \left(i \left| \begin{smallmatrix} \vec{k} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right), \quad (25)$$

где

$$D_{\alpha\alpha'} \left(i \begin{smallmatrix} \vec{k} \\ i' \end{smallmatrix} \right) = \frac{1}{M_A} \sum_{n'} \Phi_{\alpha\alpha'}^{(0)} \left(i \begin{smallmatrix} 0 & n' \\ i & i' \end{smallmatrix} \right) e^{i\vec{k}\vec{r}_{n'}}.$$

Для бесконечно большого кристалла из (24) следует

$$G_0^{PP}(\varepsilon) = M_A^2 \left(\frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} \right) G_0^{uu}(\varepsilon).$$

В этом случае решение системы (23) имеет вид

$$G^{aa+}(\varepsilon) = \left[[G_0^{aa+}(\varepsilon)]^{-1} - (w + \Sigma_{\text{ef}}(\varepsilon) + \Sigma_{\text{ee}}(\varepsilon)) \right]^{-1}, \quad (26)$$

$$G^{uu}(\varepsilon) = \left[[G_0^{uu}(\varepsilon)]^{-1} - \left(\frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} \Delta M + \Delta \Phi + \Sigma_{\text{fe}}(\varepsilon) + \Sigma_{\text{ff}}(\varepsilon) \right) \right]^{-1}, \quad (27)$$

$$\Delta M^{-1} G^{PP}(\varepsilon) = \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} \Delta M G^{uu}(\varepsilon), \quad (28)$$

где $\Delta M = \|(M_A - M_{ni})\delta_{nn'}\delta_{ii'}\delta_{\alpha\alpha'}\|$. Выражения (27), (28) получены в пренебрежении квадратичными по $\Delta M^{-1} G_0^{PP}(\varepsilon)$ величинами по сравнению с единицей.

Явные выражения для массовых операторов функций Грина, описывающие многочастичные взаимодействия в системе, можно найти, воспользовавшись диаграммой техникой [25]. В результате для электрон-фононного взаимодействия получим

$$\Sigma_{\text{ef } ni\gamma, n'i'\gamma'}(\varepsilon) = \sum_{\substack{\lambda_1 n_1 i_1 \\ \lambda_2 n_2 i_2}} c_{n_1 i_1}^{\lambda_1} c_{n_2 i_2}^{\lambda_2} \Sigma_{\text{ef } ni\gamma, n'i'\gamma'}^{\lambda_1 n_1 i_1, \lambda_2 n_2 i_2}(\varepsilon), \quad (29)$$

где

$$\begin{aligned} \Sigma_{\text{ef } ni\gamma, n'i'\gamma'}^{\lambda_1 n_1 i_1, \lambda_2 n_2 i_2}(\varepsilon) = & -\frac{1}{4\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' v'_{ni\gamma, n_3 i_3 \gamma_3}^{\lambda_1 n_1 i_1 \alpha_1} G_{n_1 i_1 \alpha_1, n_2 i_2 \alpha_2}^{uu}(\varepsilon - \varepsilon') \times \\ & \times [G_{n_3 i_3 \gamma_3, n_4 i_4 \gamma_4}^{aa+}(\varepsilon') - G_{n_4 i_4 \gamma_4, n_3 i_3 \gamma_3}^{aa+*}(\varepsilon')] v'_{n_4 i_4 \gamma_4, n' i' \gamma'}^{\lambda_2 n_2 i_2 \alpha_2} \text{th} \left(\frac{\varepsilon' - \mu_e}{2\Theta} \right). \end{aligned}$$

По повторяющимся индексам производится суммирование. Фонон-электронное взаимодействие описывается выражением

$$\Sigma_{\text{fe } ni\alpha, n'i'\alpha'}(\varepsilon) = \sum_{\lambda\lambda'} c_{ni}^{\lambda} c_{n'i'}^{\lambda'} \Sigma_{\text{fe } ni\alpha, n'i'\alpha'}^{\lambda\lambda'}(\varepsilon), \quad (30)$$

где

$$\begin{aligned} \Sigma_{\text{fe } n i \alpha, n' i' \alpha'}^{\lambda \lambda'}(\varepsilon) &= -\frac{1}{4\pi i} \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' v'_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}{}^{\lambda n i \alpha} [G_{n_3 i_3 \gamma_3, n_1 i_1 \gamma_1}^{a a^+}(\varepsilon') - G_{n_1 i_1 \gamma_1, n_3 i_3 \gamma_3}^{a a^+*}(\varepsilon')] \times \\ &\times G_{n_2 i_2 \gamma_2, n_4 i_4 \gamma_4}^{a a^+}(\varepsilon + \varepsilon') v'_{n_4 i_4 \gamma_4, n_3 i_3 \gamma_3}{}^{\lambda' n' i' \alpha'} \text{th} \left(\frac{\varepsilon' - \mu_e}{2\Theta} \right). \end{aligned}$$

Для электрон-электронного взаимодействия имеем

$$\Sigma_{\text{ee } n i \gamma, n' i' \gamma'}(\varepsilon) = \Sigma_{\text{ee } n i \gamma, n' i' \gamma'}^{(1)} + \Sigma_{\text{ee } n i \gamma, n' i' \gamma'}^{(2)}(\varepsilon), \quad (31)$$

где

$$\begin{aligned} \Sigma_{\text{ee } n i \gamma, n' i' \gamma'}^{(1)} &= \frac{1}{4\pi i} \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' \text{th} \left(\frac{\varepsilon' - \mu_e}{2\Theta} \right) \tilde{v}_{n_1 i_1 \gamma_1, n' i' \gamma'}^{(2) n i \gamma, n_2 i_2 \gamma_2} [G_{n_1 i_1 \gamma_1, n_2 i_2 \gamma_2}^{a a^+}(\varepsilon') - G_{n_2 i_2 \gamma_2, n_1 i_1 \gamma_1}^{a a^+*}(\varepsilon')], \\ \Sigma_{\text{ee } n i \gamma, n' i' \gamma'}^{(2)}(\varepsilon) &= \frac{1}{16\pi^2} \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon_2 \text{th} \left(\frac{\varepsilon_1 - \mu_e}{2\Theta} \right) \text{th} \left(\frac{\varepsilon_2 - \mu_e}{2\Theta} \right) \tilde{v}_{n_2 i_2 \gamma_2, n_1 i_1 \gamma_1}^{(2) n i \gamma, n_3 i_3 \gamma_3} \times \\ &\times [G_{n_1 i_1 \gamma_1, n_4 i_4 \gamma_4}^{a a^+}(\varepsilon_1) - G_{n_4 i_4 \gamma_4, n_1 i_1 \gamma_1}^{a a^+*}(\varepsilon_1)] G_{n_2 i_2 \gamma_2, n_5 i_5 \gamma_5}^{a a^+}(\varepsilon + \varepsilon_2 - \varepsilon_1) \times \\ &\times [G_{n_6 i_6 \gamma_6, n_3 i_3 \gamma_3}^{a a^+}(\varepsilon_2) - G_{n_3 i_3 \gamma_3, n_6 i_6 \gamma_6}^{a a^+*}(\varepsilon_2)] \tilde{v}_{n_6 i_6 \gamma_6, n' i' \gamma'}^{(2) n_4 i_4 \gamma_4, n_5 i_5 \gamma_5}, \\ &\tilde{v}_{n_1 i_1 \gamma_1, n' i' \gamma'}^{(2) n i \gamma, n_2 i_2 \gamma_2} = v_{n_1 i_1 \gamma_1, n' i' \gamma'}^{(2) n i \gamma, n_2 i_2 \gamma_2} - v_{n' i' \gamma', n_1 i_1 \gamma_1}^{(2) n i \gamma, n_2 i_2 \gamma_2}. \end{aligned}$$

Фонон-фононное взаимодействие описывается формулой

$$\begin{aligned} \Sigma_{\text{ff } n i \alpha, n' i' \alpha'}(\varepsilon) &= -\frac{1}{4\pi i} \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' \text{cth} \left(\frac{\varepsilon'}{2\Theta} \right) \Phi_{\alpha \alpha_1 \alpha_2} \begin{pmatrix} n & n_1 & n_2 \\ i & i_1 & i_2 \end{pmatrix} G_{n_2 i_2 \alpha_2, n_4 i_4 \alpha_4}^{u u}(\varepsilon - \varepsilon') \times \\ &\times [G_{n_1 i_1 \alpha_1, n_3 i_3 \alpha_3}^{u u}(\varepsilon') - G_{n_3 i_3 \alpha_3, n_1 i_1 \alpha_1}^{u u*}(\varepsilon')] \Phi_{\alpha_3 \alpha' \alpha_4} \begin{pmatrix} n_3 & n' & n_4 \\ i_3 & i' & i_4 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (32)$$

При получении выражений (29)–(32) для массовых операторов вершинные части брались для простоты в нулевом приближении.

Как уже отмечалось, функции Грина (26), (27) определены при заданном расположении атомов разного сорта в узлах кристаллической решетки.

Для нахождения функций Грина (12), через которые выражаются плотности состояний подсистем электронов и фононов, необходимо усреднить выражения (26), (27) по

расположениям атомов в узлах решетки. В результате для плотности электронных состояний на один атом можно написать

$$g_e(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi\nu N} \operatorname{Im} \operatorname{Sp} \langle G^{aa^+}(\varepsilon) \rangle_c, \quad (33)$$

а для плотности состояний подсистемы фононов

$$g_f(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi\nu N} 2 \frac{\varepsilon}{\hbar^2} M_A \operatorname{Im} \operatorname{Sp} \langle G^{uu}(\varepsilon) \rangle_c. \quad (34)$$

В выражениях (33), (34) скобки $\langle \dots \rangle_c$ обозначают усреднение по различным расположениям атомов (конфигурационное усреднение). Для сокращения записи в дальнейшем индекс c у скобки $\langle \dots \rangle_c$ будет опускаться.

Выражения (26), (27) отличаются от соответствующих выражений для функций Грина одночастичных гамильтонианов неупорядоченной системы лишь видом массовых операторов. В связи с этим для вычисления функций Грина (26), (27) воспользуемся хорошо известными методами теории неупорядоченных систем [1]–[19].

Выполним кластерное разложение для функций Грина $G^{aa^+}(\varepsilon)$, $G^{uu}(\varepsilon)$ в выражениях (26), (27), (29)–(32), представив массовые операторы в виде суммы одноузельных операторов и выбрав в качестве нулевого одноузельного приближения функции Грина эффективной среды. Указанное разложение является обобщением кластерного разложения для функции Грина $G^{aa^+}(\varepsilon)$ в пренебрежении многочастичным взаимодействием [18], [19]. Функцию Грина эффективной среды для подсистемы электронов определим выражением

$$\tilde{G}^{aa^+}(\varepsilon) = [[G_0^{aa^+}(\varepsilon)]^{-1} - (\Sigma_{\text{ef}}^A(\varepsilon) + \Sigma_{\text{ee}}(\varepsilon) + \sigma_e(\varepsilon))]^{-1}, \quad (35)$$

где массовый оператор электрон-фононного взаимодействия чистого кристалла

$$\Sigma_{\text{ef}}^A(\varepsilon) = \sum_{\substack{n_1 i_1 \\ n_2 i_2}} \Sigma_{\text{ef}}^{A n_1 i_1, A n_2 i_2}(\varepsilon).$$

Функцию Грина эффективной среды для подсистемы фононов зададим выражением

$$\tilde{G}^{uu}(\varepsilon) = [[G_0^{uu}(\varepsilon)]^{-1} - (\Sigma_{\text{fe}}^A(\varepsilon) + \Sigma_{\text{ff}}(\varepsilon) + \sigma_f(\varepsilon))]^{-1}, \quad (36)$$

где

$$\Sigma_{\text{fe}}^A(\varepsilon) = \Sigma_{\text{fe}}^{AA}(\varepsilon).$$

В выражениях (35), (36) величины $\sigma_e(\varepsilon)$, $\sigma_f(\varepsilon)$ – потенциалы эффективной среды (когерентные потенциалы), значения которых будут определены ниже.

Функции Грина (26), (27) удовлетворяют известному уравнению Дайсона

$$G(\varepsilon) = \tilde{G}(\varepsilon) + \tilde{G}(\varepsilon) \tilde{\Sigma}(\varepsilon) G(\varepsilon), \quad (37)$$

где для подсистемы электронов

$$\tilde{\Sigma}(\varepsilon) = w + \Sigma_{\text{ef}}(\varepsilon) - \Sigma_{\text{ef}}^A(\varepsilon) - \sigma_{\text{e}}(\varepsilon),$$

а для подсистемы фононов

$$\tilde{\Sigma}(\varepsilon) = \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} \Delta M + \Delta \Phi + \Sigma_{\text{fe}}(\varepsilon) - \Sigma_{\text{fe}}^A(\varepsilon) - \sigma_{\text{f}}(\varepsilon).$$

Оператор T -матрицы рассеяния определяется соотношением

$$G(\varepsilon) = \tilde{G}(\varepsilon) + \tilde{G}(\varepsilon)T(\varepsilon)\tilde{G}(\varepsilon) \quad (38)$$

и удовлетворяет уравнению

$$T(\varepsilon) = \tilde{\Sigma}(\varepsilon) + \tilde{\Sigma}(\varepsilon)\tilde{G}(\varepsilon)T(\varepsilon),$$

которое следует из соотношений (37), (38). Представив массовые операторы в виде суммы одноузельных операторов

$$\tilde{\Sigma}(\varepsilon) = \sum_{(n_1 i_1)} \tilde{\Sigma}^{n_1 i_1}(\varepsilon),$$

получим для оператора T -матрицы рассеяния выражение

$$T(\varepsilon) = \sum_{(n_1 i_1)} T^{n_1 i_1}(\varepsilon), \quad (39)$$

где

$$T^{n_1 i_1} = t^{n_1 i_1} + t^{n_1 i_1} \tilde{G} \sum_{(n_2 i_2) \neq (n_1 i_1)} T^{n_2 i_2}, \quad (40)$$

$t^{n_1 i_1}$ – оператор рассеяния на одном узле, определяемый выражением

$$t^{n_1 i_1} = [I - \tilde{\Sigma}^{n_1 i_1} \tilde{G}]^{-1} \tilde{\Sigma}^{n_1 i_1}. \quad (41)$$

Решая систему уравнений (40) относительно оператора $T^{n_1 i_1}$ и подставляя результат в (39), T -матрицу рассеяния можно представить в виде ряда, члены которого описывают рассеяние на кластерах с различным числом узлов (см., например, [18]),

$$T = \sum_{(n_1 i_1)} t^{n_1 i_1} + \sum_{(n_1 i_1) \neq (n_2 i_2)} T^{(2)n_1 i_1, n_2 i_2} + \dots \quad (42)$$

Здесь

$$T^{(2)n_1 i_1, n_2 i_2} = [I - t^{n_1 i_1} \tilde{G} t^{n_2 i_2} \tilde{G}]^{-1} t^{n_1 i_1} \tilde{G} t^{n_2 i_2} [I + \tilde{G} t^{n_1 i_1}].$$

Выполняя в (42) описанную в работах [18], [19] процедуру конфигурационного усреднения и переходя в $\vec{k}$ -представление, в пренебрежении процессами рассеяния на кластерах из трех и более узлов для усредненной T -матрицы рассеяния подсистемы электронов получим

$$\langle T_{i\gamma, i'\gamma'} \rangle(\vec{k}, \varepsilon) = \sum_{\substack{i_1 \\ (n_2 i_2) \neq (0 i_1) \\ n, n'}} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} \langle c_{0i_1}^{\lambda_1} c_{n_2 i_2}^{\lambda_2} \rangle T_{ni\gamma, n'i'\gamma'}^{(2)\lambda_1 0 i_1, \lambda_2 n_2 i_2} e^{i\vec{k}(\vec{r}_{n'} + \vec{p}_{i'} - \vec{r}_n - \vec{p}_i)}. \quad (43)$$

Здесь $T_{ni\gamma, n'i'\gamma'}^{(2)\lambda_1 n_1 i_1, \lambda_2 n_2 i_2}$ – матричный элемент оператора рассеяния на двухчастичном кластере $T^{(2)n_1 i_1, n_2 i_2}$ (формула (42)), в котором в узлах $(n_1 i_1)$ и $(n_2 i_2)$ находятся атомы сорта λ_1 и λ_2 , соответственно. Выражение для T -матрицы рассеяния подсистемы фононов получается из формулы (43) заменой индекса энергетической зоны γ индексом проекции вектора смещения атома на декартову ось координат α .

В формуле (43) $\langle c_{n_1 i_1}^{\lambda_1} c_{n_2 i_2}^{\lambda_2} \rangle = c_{i_1}^{\lambda_1} c_{i_2}^{\lambda_2} + \varepsilon_{n_1 i_1, n_2 i_2}^{\lambda_1 \lambda_2}$ – вероятности замещения узлов $(n_1 i_1)$ и $(n_2 i_2)$ атомами сорта λ_1 и λ_2 , $\langle c_{ni}^\lambda \rangle = c_i^\lambda$ – вероятности замещения узла i -й подрешетки атомами λ . В случае кристаллов кубической симметрии для бинарного сплава имеем

$$c_i^A = x_i = c^A - \frac{\nu_2}{\nu} \eta, \quad c_i^B = y_i = 1 - x_i \quad \text{для } \nu_1 \text{ подрешеток первого типа}$$

и

$$x_i = c^A + \frac{\nu_1}{\nu} \eta \quad \text{для } \nu_2 \text{ подрешеток второго типа.}$$

Здесь $\nu = \nu_1 + \nu_2$, η – параметр дальнего порядка, c^A , $c^B = 1 - c^A$ – концентрации компонентов A , B кристалла, $\varepsilon_{n_1 i_1, n_2 i_2}^{AA} = \varepsilon_{n_1 i_1, n_2 i_2}^{AA} = \langle (c_{n_1 i_1}^A - c_{i_1}^A)(c_{n_2 i_2}^A - c_{i_2}^A) \rangle$ – параметры парных межатомных корреляций.

Выражение (43) для T -матрицы может быть вычислено в аддитивном приближении для массовых операторов. В этом случае $\Sigma^{AB}(\varepsilon) = \Sigma^{BA}(\varepsilon) = (\Sigma^{AA}(\varepsilon) + \Sigma^{BB}(\varepsilon))/2$. Указанное приближение аналогично использованному в литературе аддитивному приближению для матричных элементов потенциала рассеяния одночастичных гамильтонианов. Функции Грина в выражениях для массовых операторов, описывающих многочастичные взаимодействия, в указанном приближении заменяются функциями Грина эффективной среды. В формуле (41) для подсистемы электронов надо положить

$$\tilde{\Sigma}_e^{\lambda n_1 i_1}(\varepsilon) = w^{\lambda n_1 i_1} + h_{\text{ef}}^{\lambda n_1 i_1}(\varepsilon) - \sigma_e^{n_1 i_1}(\varepsilon), \quad (44)$$

где

$$h_{\text{ef}}^{\lambda n_1 i_1}(\varepsilon) = \frac{1}{2} \sum_{n_2 i_2} (\Sigma_{\text{ef}}^{\lambda n_1 i_1, \lambda n_2 i_2}(\varepsilon) + \Sigma_{\text{ef}}^{\lambda n_2 i_2, \lambda n_1 i_1}(\varepsilon) - \Sigma_{\text{ef}}^{An_1 i_1, An_2 i_2}(\varepsilon) - \Sigma_{\text{ef}}^{An_2 i_2, An_1 i_1}(\varepsilon)).$$

Для подсистемы фононов

$$\tilde{\Sigma}_f^{\lambda n_1 i_1}(\varepsilon) = \frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} \Delta M^{\lambda n_1 i_1} + h_{\Delta\Phi}^{\lambda n_1 i_1} + h_{fe}^{\lambda n_1 i_1}(\varepsilon) - \sigma_f^{n_1 i_1}(\varepsilon), \quad (45)$$

где

$$\begin{aligned} h_{\Delta\Phi}^{\lambda n_1 i_1} &= \left\| \left(h_{\Delta\Phi \alpha\alpha'}^{\lambda} \begin{pmatrix} n_1 & n' \\ i_1 & i' \end{pmatrix} + h_{\Delta\Phi \alpha\alpha'}^{\lambda} \begin{pmatrix} n' & n_1 \\ i' & i_1 \end{pmatrix} \right) \delta_{nn'} \delta_{ii'} \right\|, \\ h_{\Delta\Phi \alpha\alpha'}^{\lambda} \begin{pmatrix} n_1 & n' \\ i_1 & i' \end{pmatrix} &= \frac{1}{2} \left(\Phi_{\alpha\alpha'}^{\lambda\lambda} \begin{pmatrix} n_1 & n' \\ i_1 & i' \end{pmatrix} - \Phi_{\alpha\alpha'}^{AA} \begin{pmatrix} n_1 & n' \\ i_1 & i' \end{pmatrix} \right), \\ h_{fe}^{\lambda n_1 i_1}(\varepsilon) &= \left\| \left(h_{fe n_1 i_1 \alpha, n' i' \alpha'}^{\lambda}(\varepsilon) + h_{fe n' i' \alpha, n_1 i_1 \alpha'}^{\lambda}(\varepsilon) \right) \delta_{nn'} \delta_{ii'} \right\|, \\ h_{fe n_1 i_1 \alpha, n' i' \alpha'}^{\lambda}(\varepsilon) &= \frac{1}{2} \left(h_{fe n_1 i_1 \alpha, n' i' \alpha'}^{\lambda\lambda}(\varepsilon) - h_{fe n_1 i_1 \alpha, n' i' \alpha'}^{AA}(\varepsilon) \right). \end{aligned}$$

Когерентные потенциалы определяются из условия $\langle t^{0i_1} \rangle = 0$ и удовлетворяют системе связанных уравнений

$$\begin{aligned} \sigma_e^{0i_1}(\varepsilon) &= \langle \Sigma_e^{0i_1}(\varepsilon) \rangle - (\Sigma_e^{A0i_1}(\varepsilon) - \sigma_e^{0i_1}(\varepsilon)) \tilde{G}^{aa+}(\varepsilon) (\Sigma_e^{B0i_1}(\varepsilon) - \sigma_e^{0i_1}(\varepsilon)), \\ \sigma_f^{0i_1}(\varepsilon) &= \langle \Sigma_f^{0i_1}(\varepsilon) \rangle - (\Sigma_f^{A0i_1}(\varepsilon) - \sigma_f^{0i_1}(\varepsilon)) \tilde{G}^{uu}(\varepsilon) (\Sigma_f^{B0i_1}(\varepsilon) - \sigma_f^{0i_1}(\varepsilon)). \end{aligned} \quad (46)$$

Функция Грина эффективной среды $\tilde{G}(\varepsilon)$ находится из выражения

$$\tilde{G}_{ni\gamma, n' i' \gamma'}(\varepsilon) = N^{-1} \sum_{\vec{k}} \tilde{G}_{i\gamma, i' \gamma'}(\vec{k}, \varepsilon) e^{i\vec{k}(\vec{r}_n + \vec{\rho}_i - \vec{r}_{n'} - \vec{\rho}_{i'})},$$

где величины $\tilde{G}_{i\gamma, i' \gamma'}(\vec{k}, \varepsilon)$ определяют функцию Грина в $\vec{k}$ -представлении.

Для подсистемы электронов функции $\tilde{G}_{i\gamma, i' \gamma'}(\vec{k}, \varepsilon)$ являются элементами матрицы

$$\tilde{G}^{aa+}(\vec{k}, \varepsilon) = \left\| \varepsilon \delta_{nn'} \delta_{ii'} - h_{i\gamma, i' \gamma'}^{(0)}(\vec{k}) - \Sigma_{ee i\gamma, i' \gamma'}(\vec{k}, \varepsilon) - \Sigma_{ef i\gamma, i' \gamma'}^A(\vec{k}, \varepsilon) - \sigma_{e i\gamma, i' \gamma'}(\vec{k}, \varepsilon) \right\|^{-1},$$

где

$$\sigma_{e i\gamma, i' \gamma'}(\vec{k}, \varepsilon) = \sum_{i_1} \sum_{n, n'} \sigma_{e n i\gamma, n' i' \gamma'}^{0i_1}(\varepsilon) e^{i\vec{k}(\vec{r}_{n'} + \vec{\rho}_{i'} - \vec{r}_n - \vec{\rho}_i)}.$$

Функция Грина эффективной среды $\tilde{G}^{uu}(\varepsilon)$ получается из выражения (24) заменой величин $e_\alpha \begin{pmatrix} i & \vec{k} \\ j \end{pmatrix}$, $\omega_j^2(\vec{k})$ на $\tilde{e}_\alpha \begin{pmatrix} i & \vec{k} \\ j \end{pmatrix}$, $\tilde{\omega}_j^2(\vec{k})$, где $\tilde{e}_\alpha \begin{pmatrix} i & \vec{k} \\ j \end{pmatrix}$, $\tilde{\omega}_j^2(\vec{k})$ — соответственно собственные векторы и собственные значения динамической матрицы рассеяния $\tilde{D}_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \vec{k} \\ i & i' \end{pmatrix}$, которая получается из выражения для $D_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \vec{k} \\ i & i' \end{pmatrix}$ заменой $\Phi_{\alpha\alpha'}^{AA} \begin{pmatrix} 0 & n' \\ i & i' \end{pmatrix}$ на

$$\Phi_{\alpha\alpha'}^{AA} \begin{pmatrix} 0 & n' \\ i & i' \end{pmatrix} + \Sigma_{ff 0i\alpha, n' i' \alpha'}(\varepsilon) + \Sigma_{fe 0i\alpha, n' i' \alpha'}^{AA}(\varepsilon) + \sigma_{f 0i\alpha, n' i' \alpha'}^{0i}(\varepsilon).$$

4. МАЛЫЙ ПАРАМЕТР

В выражении (43) для усредненной T -матрицы не были учтены вклады процессов рассеяния на кластерах из трех и более атомов. Относительные величины неучтенных вкладов в плотность состояний (33), (34), рассчитанные по главному члену ряда, соответствующего вкладам трехчастичных кластеров, можно оценить некоторым обобщенным параметром, зависящим от характеристик системы (см., формулы (39), (40)),

$$p = \frac{1}{r\nu} \sum_{i_1, \gamma} \left| \sum_{(n_2 i_2) \neq (0 i_1)} \langle [t^{n_2 i_2} \tilde{G}]_{n_2 i_2 \gamma, 0 i_1 \gamma} \rangle^2 \right|, \quad (47)$$

где $r = \sum_{\gamma} 1$ – число учтенных энергетических зон. Указанный параметр обобщает введенный в работах [12], [18]–[20] малый параметр, используемый при оценке сходимости кластерного разложения для функций Грина одночастичных гамильтонианов неупорядоченной системы, который является малым в широкой области изменения характеристик системы (включая концентрацию компонентов), за исключением узких интервалов значений энергии на краях энергетических зон.

Для подсистемы электронов параметр p (47) можно представить в виде

$$\begin{aligned} p_e(\varepsilon) = & \frac{1}{r} \sum_{\gamma} p_{e, \gamma}^{(1)}(\varepsilon) \left| 1 + \frac{1}{\nu} \sum_{i_1} \left[\sum_{\gamma' \neq \gamma} (\Sigma_e^{B0 i_1}(\varepsilon) - \Sigma_e^{A0 i_1}(\varepsilon))_{0 i_1 \gamma, 0 i_1 \gamma'} \times \right. \right. \\ & \times (\Sigma_e^{B0 i_1}(\varepsilon) - \Sigma_e^{A0 i_1}(\varepsilon))_{0 i_1 \gamma', 0 i_1 \gamma} (\Sigma_e^{B0 i_1}(\varepsilon) - \Sigma_e^{A0 i_1}(\varepsilon))_{0 i_1 \gamma, 0 i_1 \gamma}^{-2} + \\ & + \sum_{(n' i') \neq (0 i_1)} (\Sigma_e^{B0 i_1}(\varepsilon) - \Sigma_e^{A0 i_1}(\varepsilon))_{0 i_1 \gamma, n' i' \gamma} \times \\ & \left. \left. \times (\Sigma_e^{B0 i_1}(\varepsilon) - \Sigma_e^{A0 i_1}(\varepsilon))_{n' i' \gamma, 0 i_1 \gamma} (\Sigma_e^{B0 i_1}(\varepsilon) - \Sigma_e^{A0 i_1}(\varepsilon))_{0 i_1 \gamma, 0 i_1 \gamma}^{-2} \right] \right|, \quad (48) \end{aligned}$$

где $p_{e, \gamma}^{(1)}(\varepsilon)$ – малый параметр кластерного разложения функции Грина одночастичного гамильтониана в приближении диагонального беспорядка и пренебрежении гибридизацией энергетических зон [12], [18], [20],

$$\begin{aligned} p_{e, \gamma}^{(1)}(\varepsilon) = & \frac{1}{\nu} \sum_{i_1} \times \\ & \times \left| \sum_{(n_2 i_2) \neq (0 i_1)} x_{i_2} y_{i_2} (t^{B0 i_2}(\varepsilon) - t^{A0 i_2}(\varepsilon))_{0 i_2 \gamma, 0 i_2 \gamma}^2 \tilde{G}_{0 i_1 \gamma, n_2 i_2 \gamma}^{aa+}(\varepsilon) \tilde{G}_{n_2 i_2 \gamma, 0 i_1 \gamma}^{aa+}(\varepsilon) \right|. \end{aligned}$$

При получении выражения (48) использовано условие $\langle t^{0 i_2} \rangle = 0$, из которого следует $t^{A0 i_2} = -y_{i_2}(t^{B0 i_2} - t^{A0 i_2})$, $t^{B0 i_2} = x_{i_2}(t^{B0 i_2} - t^{A0 i_2})$. Формула (48) получена при условии малости параметров гибридизации

$$(\Sigma_e^{B0 i_1}(\varepsilon) - \Sigma_e^{A0 i_1}(\varepsilon))_{0 i_1 \gamma', 0 i_1 \gamma} (\Sigma_e^{B0 i_1}(\varepsilon) - \Sigma_e^{A0 i_1}(\varepsilon))_{0 i_1 \gamma, 0 i_1 \gamma}^{-1}$$

и параметров недиагонального беспорядка

$$\left(\Sigma_e^{B0i_1}(\varepsilon) - \Sigma_e^{A0i_1}(\varepsilon)\right)_{0i_1\gamma, n'i'\gamma} \left(\Sigma_e^{B0i_1}(\varepsilon) - \Sigma_e^{A0i_1}(\varepsilon)\right)_{0i_1\gamma, 0i_1\gamma}^{-1}.$$

Для подсистемы фононов выражение для $p_f(\varepsilon)$ получается заменой $\gamma \rightarrow \alpha$.

Рассмотренное выше кластерное разложение для усредненных функций Грина системы справедливо при условии малости величин $p_e(\varepsilon)$, $p_f(\varepsilon)$, которые играют роль малых параметров теории. Малыми параметрами теории являются также параметры меж-атомных корреляций $\varepsilon_{0i_1, n_2i_2}$.

5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Термодинамический потенциал системы определяется выражением (см. (12))

$$\Omega = -\Theta \ln \text{Sp} e^{-\frac{\mathcal{H}}{\Theta}}. \quad (49)$$

Воспользовавшись формулой (14), из (49) получим

$$\Omega = \Omega_0 + \Omega', \quad (50a)$$

где

$$\Omega' = -\Theta \ln \langle \sigma(\Theta^{-1}) \rangle_0. \quad (50b)$$

Переопределим гамильтониан взаимодействия H_{int} (5), умножив его на некоторый параметр λ и положив $H_{\text{int}}(\lambda) = \lambda H_{\text{int}}$. Дифференцируя (50b) по параметру λ , получим

$$\frac{\partial \Omega'(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{\Theta}{\lambda} \int_0^{\Theta^{-1}} d\tau \langle T_\tau H_{\text{int}}(\tau, \lambda) \sigma(\Theta^{-1}, \lambda) \rangle_0 \langle \sigma(\Theta^{-1}, \lambda) \rangle_0^{-1}. \quad (51)$$

Интегрируя (51) при условии $\Omega'(0) = 0$, $\Omega'(1) = \Omega'$, приходим к выражению

$$\Omega' = \Theta \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \int_0^{\Theta^{-1}} d\tau \langle T_\tau H_{\text{int}}(\tau, \lambda) \sigma(\Theta^{-1}, \lambda) \rangle_0 \langle \sigma(\Theta^{-1}, \lambda) \rangle_0^{-1}. \quad (52)$$

Для вычисления термодинамического потенциала Ω' (52) можно разработать диаграммную технику, аналогичную технике для температурных функций Грина [25]. Выполняя под знаком интеграла в (52) преобразование Фурье, приходим к выражению

$$\begin{aligned} \Omega' = & -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \left[f(\varepsilon) \langle \text{Sp}(w(\lambda) + \Sigma_{\text{ef}}(\varepsilon, \lambda) + \Sigma_{\text{ee}}(\varepsilon, \lambda)) G^{aa^+}(\varepsilon, \lambda) \rangle + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \text{cth} \left(\frac{\varepsilon}{2\Theta} \right) \langle \text{Sp}(\Delta M^{-1}(\lambda) G^{PP}(\varepsilon, \lambda) + (\Delta \Phi(\lambda) + \Sigma_{\text{ff}}(\varepsilon, \lambda)) G^{uu}(\varepsilon, \lambda)) \rangle \right], \quad (53) \end{aligned}$$

где $f(\varepsilon)$ — функция Ферми.

Термодинамический потенциал Ω_0 в формуле (50а) в отсутствие взаимодействия можно записать в виде

$$\Omega_0 = \Omega_c + \Omega_{0e} + \Omega_{0f}. \quad (54)$$

Термодинамический потенциал электронной подсистемы

$$\Omega_{0e} = -\nu N \Theta \int_{-\infty}^{\infty} \ln(1 + e^{\frac{\mu_e - \varepsilon}{\Theta}}) g_{0e}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (55)$$

Термодинамический потенциал подсистемы фононов

$$\Omega_{0f} = \nu N \Theta \int_{-\infty}^{\infty} \ln(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}) g_{0f}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (56)$$

В выражениях (55), (56) плотности $g_{0e}(\varepsilon)$, $g_{0f}(\varepsilon)$ даются формулами (33), (34), в которых функции $G^{aa^+}(\varepsilon)$, $G^{uu}(\varepsilon)$ заменены функциями Грина нулевого приближения $G_0^{aa^+}(\varepsilon)$, $G_0^{uu}(\varepsilon)$.

Конфигурационная составляющая термодинамического потенциала Ω_c в формуле (54), зависящая от распределения атомов разного сорта по узлам кристаллической решетки, есть

$$\Omega_c = \langle \Phi_0 \rangle - \Theta S_c, \quad (57)$$

где S_c – конфигурационная энтропия, $S_c = -\langle \ln P_c \rangle$, $P_c(\{c_{ni}^\lambda\})$ – функция распределения атомов по узлам решетки.

В пренебрежении электрон-фононным, электрон-электронным и фонон-фононным взаимодействиями выражение (50а) для термодинамического потенциала существенно упрощается. Полагая в (53) $\Sigma_{ef}(\varepsilon) = \Sigma_{ee}(\varepsilon) = \Sigma_{ff}(\varepsilon) = 0$, разлагая функции Грина $G^{aa^+}(\varepsilon)$, $G^{uu}(\varepsilon)$ в степенной ряд (см. формулы (26), (27)), выполняя в интеграле по энергии интегрирование по частям и делая циклические перестановки операторов под знаком Sp, придем к выражению

$$\Omega = \Omega_c + \Omega_e + \Omega_f, \quad (58)$$

где Ω_e , Ω_f даются формулами (55), (56), в которых функции $g_{0e}(\varepsilon)$, $g_{0f}(\varepsilon)$ заменены соответственно на $g_e(\varepsilon)$, $g_f(\varepsilon)$ (см. (33), (34)).

Полученное в указанном частном случае выражение для Ω_e в формуле (58) соответствует выражению, приведенному в работах [11]–[14].

Учитывая в гамильтониане (5) только электрон-электронное взаимодействие и пренебрегая в интеграле (53) малыми членами $O(\lambda^2)$, придем к приближенному выражению для термодинамического потенциала электронной подсистемы Ω_e , полученному в работе [27] (см. также [21], [22]).

Свободная энергия F как функция объема системы V , температуры T , числа электронов N_e и параметров межатомных корреляций $(\varepsilon_{n_1 i_1, n_2 i_2}, \eta)$, связанная с термодинамическим потенциалом Ω соотношением $F = \Omega + \mu_e \langle N_e \rangle$, есть

$$F = \langle \Phi_0 \rangle - \Theta S_c + \Omega_{0e} + \Omega_{0f} + \Omega' + \mu_e \langle N_e \rangle. \quad (59)$$

Конфигурационная часть энтропии сплава S_c в выражении (59) связана с вероятностями распределения атомов по узлам решетки $P_{n_1 i_1 \dots n_\nu i_\nu}^{\lambda_1 \dots \lambda_\nu}$ соотношением [28], [29]

$$S_c = - \left[\sum_{\substack{\lambda_1 \\ (n_1 i_1)}} P_{n_1 i_1}^{\lambda_1} \ln P_{n_1 i_1}^{\lambda_1} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\lambda_1, \lambda_2 \\ (n_1 i_1) \neq (n_2 i_2)}} P_{n_1 i_1, n_2 i_2}^{\lambda_1 \lambda_2} \ln \frac{P_{n_1 i_1, n_2 i_2}^{\lambda_1 \lambda_2}}{P_{n_1 i_1}^{\lambda_1} P_{n_2 i_2}^{\lambda_2}} + \dots \right], \quad (60)$$

где

$$P_{ni}^\lambda = \langle c_{ni}^\lambda \rangle, \quad P_{n_1 i_1, n_2 i_2}^{\lambda_1 \lambda_2} = \langle c_{n_1 i_1}^{\lambda_1} c_{n_2 i_2}^{\lambda_2} \rangle.$$

Равновесные значения параметров межатомных корреляций $(\varepsilon_{0i_1, n_2 i_2}, \eta)$ определяются из условия минимума свободной энергии сплава,

$$\frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{0i_1, n_2 i_2}} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \eta} = 0. \quad (61)$$

Пренебрегая вкладами процессов рассеяния на кластерах из трех и более атомов, получим связывающее параметры $(\varepsilon_{0i_1, n_2 i_2}, \eta)$ уравнение

$$\begin{aligned} \ln \left\{ 1 + \frac{\varepsilon_{0i_1, n_2 i_2}}{(x_{i_1} y_{i_2} - \varepsilon_{0i_1, n_2 i_2})(y_{i_1} x_{i_2} - \varepsilon_{0i_1, n_2 i_2})} \right\} = \\ = \frac{2}{\pi \Theta} \operatorname{Im} \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \left[\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon) \operatorname{Sp} Y_{0i_1, n_2 i_2}^e(\varepsilon, \lambda) + \right. \\ \left. + \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{1}{2} \operatorname{cth} \left(\frac{\varepsilon}{2\Theta} \right) \operatorname{Sp} Y_{0i_1, n_2 i_2}^f(\varepsilon, \lambda) \right] - w_{0i_1, n_2 i_2}^{(2)} \Theta^{-1}, \end{aligned} \quad (62)$$

где

$$\begin{aligned} Y_{0i_1, n_2 i_2}(\varepsilon, \lambda) &= X_{0i_1, n_2 i_2}^{(2)AA}(\varepsilon, \lambda) - X_{0i_1, n_2 i_2}^{(2)AB}(\varepsilon, \lambda) - X_{0i_1, n_2 i_2}^{(2)BA}(\varepsilon, \lambda) + X_{0i_1, n_2 i_2}^{(2)BB}(\varepsilon, \lambda), \\ X_{0i_1, n_2 i_2}^{e(2)\lambda_1 \lambda_2}(\varepsilon, \lambda) &= (w^{\lambda_1 0i_1}(\lambda) + h_{\text{ef}}^{\lambda_1 0i_1}(\varepsilon, \lambda)) \times \\ &\quad \times \tilde{G}^{aa+}(\varepsilon, \lambda) (t^{\varepsilon \lambda_2 n_2 i_2}(\varepsilon, \lambda) + T_{0i_1, n_2 i_2}^{e(2)\lambda_1 \lambda_2}(\varepsilon, \lambda)) \tilde{G}^{aa+}(\varepsilon, \lambda) + \\ &\quad + \left(w^{\lambda_2 n_2 i_2}(\lambda) + h_{\text{ef}}^{\lambda_2 n_2 i_2}(\varepsilon, \lambda) + \frac{1}{N} \Sigma_{\text{ee}}^A(\varepsilon, \lambda) + \frac{1}{N} \Sigma_{\text{ee}}(\varepsilon, \lambda) \right) \times \\ &\quad \times \tilde{G}^{aa+}(\varepsilon, \lambda) T_{0i_1, n_2 i_2}^{e(2)\lambda_1 \lambda_2}(\varepsilon, \lambda) \tilde{G}^{aa+}(\varepsilon, \lambda), \\ X_{0i_1, n_2 i_2}^{f(2)\lambda_1 \lambda_2}(\varepsilon, \lambda) &= \left(\frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} \Delta M^{\lambda_1 0i_1}(\lambda) + h_{\Delta\Phi}^{\lambda_1 0i_1}(\lambda) \right) \times \\ &\quad \times \tilde{G}^{uu}(\varepsilon, \lambda) (t^{\varepsilon \lambda_2 n_2 i_2}(\varepsilon, \lambda) + T_{0i_1, n_2 i_2}^{f(2)\lambda_1 \lambda_2}(\varepsilon, \lambda)) \tilde{G}^{uu}(\varepsilon, \lambda) + \\ &\quad + \left(\frac{\varepsilon^2}{\hbar^2} \Delta M^{\lambda_2 n_2 i_2}(\lambda) + h_{\Delta\Phi}^{\lambda_2 n_2 i_2}(\varepsilon, \lambda) + \frac{1}{N} \Sigma_{\text{ff}}(\varepsilon, \lambda) \right) \times \\ &\quad \times \tilde{G}^{uu}(\varepsilon, \lambda) T_{0i_1, n_2 i_2}^{f(2)\lambda_1 \lambda_2}(\varepsilon, \lambda) \tilde{G}^{uu}(\varepsilon, \lambda), \\ w_{0i_1, n_2 i_2}^{(2)} &= w_{0i_1, n_2 i_2}^{AA} - w_{0i_1, n_2 i_2}^{AB} - w_{0i_1, n_2 i_2}^{BA} + w_{0i_1, n_2 i_2}^{BB}, \\ w_{0i_1, n_2 i_2}^{\lambda_1 \lambda_2} &= \frac{Z_{\lambda_1} Z_{\lambda_2} e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_{0i_1} - \vec{r}_{n_2 i_2}|} \end{aligned}$$

– энергия взаимодействия пары ионов с валентностями $Z_{\lambda_1}, Z_{\lambda_2}$. Эти валентности равны числу электронов, приходящихся на один атом в рассматриваемых энергетических зонах компонентов λ_1, λ_2 сплава.

Уровень Ферми μ_e системы определяется из уравнения

$$\langle Z \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(\varepsilon, \mu_e) g_e(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (63)$$

где $g_e(\varepsilon)$ дается формулой (33), $\langle Z \rangle = \langle N_e \rangle / (\nu N)$ – среднее число электронов, приходящихся на один атом, $\langle Z \rangle = c^A Z_A + c^B Z_B$.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют исследовать влияние многочастичных взаимодействий на спектр элементарных возбуждений, свободную энергию и параметры межатомных корреляций сплава.

В модели полуэллиптической зоны оценим влияние электрон-фононного взаимодействия на энергетический спектр электронов упорядочивающегося сплава.

В работе [18] в приближении слабого рассеяния получены аналитические выражения для энергетического спектра электронов и показано, что при дальнейшем упорядочении сплава в центре энергетической зоны возникает щель шириной $\eta|\delta|$, величина которой возрастает с увеличением параметра дальнего порядка η , $\delta = v^B - v^A$ – параметр рассеяния. Плотность электронных состояний вблизи щели, как следует из результатов работы [18], дается выражением

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{\pi w} \frac{(\eta|\delta|)^{\frac{1}{2}}}{\left| \varepsilon \pm \frac{|\delta|\eta}{2} \right|^{\frac{1}{2}}}, \quad \frac{|\delta|}{w} \ll 1, \quad (64)$$

где w – полуширина энергетической зоны. В формуле (64) энергия отсчитывается от центра зоны. В приближении диагонального беспорядка в выражении (7) надо положить

$$v'^{\lambda} n_1 i_1 \alpha_1 = v'^{\lambda \alpha_1} \delta_{nn'} \delta_{ii'} \delta_{nn_1} \delta_{ii_1}.$$

Для массового оператора электрон-фононного взаимодействия (29) в этом случае получим

$$\Sigma_{\text{ef } 0i, 0i}^{A0i, A0i}(\varepsilon) = - \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' f(\varepsilon') v'^{A\alpha} G_{0i\alpha, 0i\alpha}^{uu}(\varepsilon - \varepsilon') g(\varepsilon') v'^{A\alpha}. \quad (65)$$

Подставляя формулу (64) в (65), в модели Дебая для $T = 0$ можно получить оценочное выражение

$$\text{Im } \Sigma_{\text{ef } 0i, 0i}^{A0i, A0i}(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{v^A (\hbar \omega_D |\delta| \eta)^{\frac{1}{2}}}{w}, & \varepsilon = -\frac{|\delta|\eta}{2} \leq \mu_e 0, \\ 0, & \varepsilon - \hbar \omega_D \geq \mu_e 0, \end{cases}$$

где ω_D – частота Дебая. Таким образом, если уровень Ферми находится в области щели, электрон-фононное взаимодействие приводит к мнимой добавке к массовому оператору функции Грина электронов и эффекту “замытия” энергетической щели.

Для ширины энергетической щели в результате вычитания из $\eta|\delta|$ величины $\text{Im } \Sigma_{\text{ef}}$ получаем выражение

$$\Delta\varepsilon = \eta|\delta| \left(1 - \frac{v^A}{w} \left(\frac{\hbar\omega_D}{\eta|\delta|} \right)^{\frac{1}{2}} \right).$$

Более точные оценки влияния электрон-фоонного взаимодействия на энергетический спектр электронов сплава требуют численных расчетов в реалистичных многозонных моделях.

Приведенные результаты позволяют учесть влияние сильных электронных корреляций на электронную структуру и свойства сплавов переходных металлов с узкими энергетическими зонами. Для этого учтем неоднородное распределение электронной плотности, предполагая, что в выражении для свободной энергии системы F (59) число электронов $Z_{ni\gamma\sigma}^{m_{\lambda i}}$ в состоянии $(ni\gamma\sigma)$, т.е. число электронов на атом в узле (ni) и энергетической зоне γ для определенной проекции спина σ , зависит от сорта атома λ и локального магнитного момента $m_{\lambda i}$ в данном узле (ni) . Значение $Z_{ni\gamma\sigma}^{m_{\lambda i}}$ определяется выражением (63), в котором плотность электронных состояний $g_e(\varepsilon)$ заменена условной парциальной плотностью состояний $g_{ni\gamma\sigma}^{m_{\lambda i}}(\varepsilon)$ для энергетической зоны γ и проекции спина σ . Плотность состояний дается выражением

$$g_{ni\gamma\sigma}^{m_{\lambda i}}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle G_{ni\gamma\sigma, ni\gamma\sigma}^{aa+}(\varepsilon) \rangle |_{(ni) \in m_{\lambda i}},$$

в котором усреднение проводится при условии, что в узле (ni) находится атом сорта λ , а проекция локализованного магнитного момента электронов равна $m_{\lambda i}$. Обозначая вероятность указанного события через $P_{ni}^{m_{\lambda i}}$, имеем $\sum_{\lambda, m_{\lambda i}} P_{ni}^{m_{\lambda i}} = 1$. Можно также записать уравнения

$$Z_{\lambda i\gamma} = Z_{ni\gamma\sigma}^{m_{\lambda i}} - Z_{ni(\gamma-\sigma)}^{m_{\lambda i}}, \quad m_{\lambda i\gamma} = Z_{ni\gamma\sigma}^{m_{\lambda i}} - Z_{ni(\gamma-\sigma)}^{m_{\lambda i}}, \quad (66)$$

где $Z_{\lambda i} = \sum_{\gamma} Z_{\lambda i\gamma}$, $m_{\lambda i} = \sum_{\gamma} m_{\lambda i\gamma}$ — соответственно число электронов и значение проекции магнитного момента на атом сорта λ в узле (ni) .

Из выражений (66) следует, что вместе с флуктуациями локализованного магнитного момента $m_{\lambda i}$ в системе могут возникать флуктуации зарядовой плотности $Z = \nu^{-1} \sum_{\lambda, i} c_i^{\lambda} Z_{\lambda i}$ относительно среднего значения $\langle Z \rangle$ (63). Из уравнений (66) получим

$$Z_{ni\gamma\sigma}^{m_{\lambda i}} = \frac{Z_{\lambda i\gamma} + m_{\lambda i\gamma}}{2}, \quad Z_{ni(\gamma-\sigma)}^{m_{\lambda i}} = \frac{Z_{\lambda i\gamma} - m_{\lambda i\gamma}}{2}.$$

Флуктуации локализованного магнитного момента $m_{\lambda i}$ возникают при достаточно больших значениях потенциала кулоновского отталкивания электронов с противоположными спинами на одном узле $\tilde{v}_{ni\gamma(-\sigma), ni\gamma\sigma}^{(2)ni\gamma\sigma, ni(\gamma-\sigma)}$ в выражении для массового оператора электрон-электронного взаимодействия $\Sigma_{\text{ee}}(\varepsilon)$ (31). Такая ситуация имеет место в случае переходных металлов с узкими энергетическими зонами. В однозонном приближении подобные эффекты описываются известной в теории магнетизма моделью Хаббарда, которая учитывает кулоновское отталкивание электронов с противоположными

спинами на одном узле и взаимодействие электронов на соседних узлах. Конфигурационная энтропия сплава S_c в выражении (59) определяется вероятностями распределения атомов и локализованных магнитных моментов по узлам решетки (ni) в соответствии с формулой (60), в которой следует сделать замену

$$\lambda \rightarrow m_{\lambda i}, \quad \sum_{\lambda} (\dots) \rightarrow \sum_{\lambda, m_{\lambda i}} (\dots).$$

Проекции локализованных магнитных моментов $m_{\lambda i}$, а также параметры корреляций в расположении атомов и ориентации магнитных моментов на узлах решетки находятся из условия минимума свободной энергии F (59).

В качестве примера мы провели расчеты свободной энергии F (59), локализованных магнитных моментов, а также параметров корреляций в расположении атомов и ориентации магнитных моментов на узлах ОЦК-решетки для эквиатомного сплава Fe–Ti. Матричные элементы гамильтониана системы (1) в многозонной s - p - d -модели сильной связи вычислены с использованием волновых функций и потенциалов изолированных атомов по методу Слэтера–Костера [30], [31]. Ортогонализация базиса выполнена по методу Ловдина [32]. Для простоты рассматривался случай $T = 0$ без учета электрон-фоонного взаимодействия. В массовом операторе электрон-электронного взаимодействия $\Sigma_{ee}(\varepsilon)$ (31) учтены только члены кулоновского отталкивания электронов на одном узле в d -состоянии с противоположными спинами (т.е. члены в $\Sigma_{ee}^{(1)}(\varepsilon)$, зависящие от номера одного узла (ni)). Это соответствует учету статистических флуктуаций зарядовой и спиновой плотностей в указанном одноузельном приближении и пренебрежению динамическими флуктуациями, в частности, волнами зарядовой и спиновой плотностей, описываемыми недиагональными по номеру узла (ni) матричными элементами $\Sigma_{ee}(\varepsilon)$. Предполагалось также, что проекция магнитного момента атома сорта λ принимает два значения $m_{\lambda} = \pm \mu_{\lambda}$.

Рис. 1

На рис. 1 представлена плотность электронных состояний $g_e(\varepsilon)$ (33) сплава Fe–Ti с локализованными магнитными моментами $\mu_{\text{Fe}} = 2.5\mu_B$, $\mu_{\text{Ti}} = 1.25\mu_B$ и парными корреляциями в ориентации магнитных моментов $\varepsilon_{01,02}^m = -0.25$, $\eta^m = 0$, соответствующими

минимуму свободной энергии F (59) при гипотетическом условии, что сплав является полностью разупорядоченным относительно расположения атомов. Обозначение параметров дано в формуле (43).

Рис. 2

На рис. 2 приведена плотность состояний сплава Fe–Ti для равновесных значений локализованных магнитных моментов $\mu_{\text{Fe}} = 1.37\mu_{\text{B}}$, $\mu_{\text{Ti}} = 0.4\mu_{\text{B}}$, параметров межатомных корреляций $\varepsilon_{01,02}^a = -0.25$, $\eta^a = 0$ и параметров корреляций в ориентации магнитных моментов $\varepsilon_{01,02}^m = 0$, $\eta^m = 0$.

Как видно из рис. 1 и 2, в энергетическом спектре электронов при атомном упорядочении сплава возникает квазищель, которая находится в области энергий края зоны Бриллюэна полностью упорядоченного сплава. Уровень Ферми сплава попадает в указанную область энергий, что приводит к понижению свободной энергии в результате возникновения квазищели при атомном упорядочении и делает атомное упорядочение сплава Fe–Ti энергетически выгодным.

Как известно, эквиатомный сплав Fe–Ti почти до температуры плавления находится в полностью упорядоченной интерметаллидной фазе. Полученные результаты дают объяснение природы стабильности упорядоченной интерметаллидной фазы Fe–Ti, связанной с положением уровня Ферми в энергетическом спектре электронов.

Из рис. 2 видно, что при атомном упорядочении сплава локализованные магнитные моменты ориентируются случайным образом. Это согласуется с известным экспериментальным фактом, что в сплавах, для которых температура фазового перехода порядок-беспорядок лежит ниже температуры магнитного фазового превращения, атомное упорядочение подавляет магнитное.

Результаты данной работы указывают на возможные пути обобщения известной в теории магнетизма однозонной модели Хаббарда для описания влияния сильных электронных корреляций на электронную структуру и свойства неупорядоченных сплавов переходных металлов с узкими энергетическими зонами.

Список литературы

- [1] *R. J. Elliott, J. A. Krumhansl, P. L. Leath.* Rev. Mod. Phys. 1974. V. 46. № 3. P. 465.
- [2] *A. Mookerjee.* J. Phys. C. 1973. V. 6. № 10. P. L205.
- [3] *S. S. A. Razee, A. Mookerjee, R. Prasad.* J. Phys.: Condens. Matter. 1991. V. 3. № 19. P. 3301.
- [4] *S. S. A. Razee, S. S. Rajput, R. Prasad, A. Mookerjee.* Phys. Rev. B. 1990. V. 42. № 15. P. 9391.
- [5] *R. Mills, P. Ratanavararaksa.* Phys. Rev. B. 1978. V. 18. № 10. P. 5291.
- [6] *H. W. Diehl, P. L. Leath.* Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 2. P. 587.
- [7] *T. Kaplan, L. J. Gray.* Phys. Rev. B. 1977. V. 15. № 6. P. 3260.
- [8] *L. J. Gray, T. Kaplan.* Phys. Rev. B. 1981. V. 24. № 4. P. 1872.
- [9] *V. Kumar, A. Mookerjee, V. K. Srivastava.* J. Phys. C. 1982. V. 15. № 9. P. 1939.
- [10] *М. П. Фатеев.* ТМФ. 1992. Т. 90. № 1. С. 128.
- [11] *F. Ducastelle, F. Gautier.* J. Phys. F. 1976. V. 6. № 11. P. 2039.
- [12] *G. Treglia, F. Ducastelle, F. Gautier.* J. Phys. F. 1978. V. 8. № 7. P. 1437.
- [13] *F. Gautier, F. Ducastelle, J. Giner.* Phil. Mag. 1975. V. 31. № 6. P. 1373.
- [14] *F. Ducastelle, G. Treglia.* J. Phys. F. 1980. V. 10. № 10. P. 2137.
- [15] *A. Bieber, F. Gautier.* J. Phys. Soc. Japan. 1984. V. 53. № 6. P. 2061.
- [16] *A. Bieber, F. Gautier.* Solid State Commun. 1981. V. 38. № 12. P. 1219.
- [17] *F. Ducastelle.* J. Phys. C. 1974. V. 7. № 10. P. 1795.
- [18] *V. F. Los', S. P. Repetsky.* J. Phys.: Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 1707.
- [19] *S. P. Repetsky, Ye. G. Len', N. V. Chubins'ky.* Met. Phys. Adv. Tech. 1999. V. 17. P. 867.
- [20] *М. А. Иванов, Ю. В. Скрипник.* ФТТ. 1994. Т. 36. № 1. С. 94.
- [21] *F. Sacchetti.* Solid State Commun. 1979. V. 30. P. 795.
- [22] *F. Sacchetti.* J. Phys. F. 1980. V. 10. P. 801.
- [23] *V. Christoph, A. L. Kuzemskii.* Phys. Stat. Sol. (b). 1983. V. 120. P. K219.
- [24] *Ю. Ю. Цювкин, А. Н. Волошинский.* ФММ. 1993. Т. 75. № 3. С. 25.
- [25] *А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский.* Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: Физматгиз, 1962.
- [26] *H. Böttger.* Principles of the Theory of Lattice Dynamics. Berlin: Akademie-Verlag, 1983.
- [27] *J. M. Luttinger.* Phys. Rev. B. 1960. V. 119. № 4. P. 1153.
- [28] *И. З. Фишер.* Статистическая теория жидкостей. М.: Физматгиз, 1961.
- [29] *С. П. Репецкий, Н. П. Кулиш, А. Д. Борисов, О. А. Годлевская.* Металлофиз. новейшие технол. 1999. Т. 21. № 11. С. 13.
- [30] *J. C. Slater, G. F. Koster.* Phys. Rev. 1954. V. 94. № 6. P. 1498.
- [31] *R. R. Sharma.* Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 6. P. 2813.
- [32] *P. O. Löwdin.* J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 3. P. 365.

Поступила в редакцию 30.VII.2001 г.,
после доработки 3.I.2002 г.