ДО СТАТИСТИЧНОГО ОПИСУ ЕЛЕКТРОДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ЕЛЕКТРОННОЇ ПІДСИСТЕМИ НАПІВОБМЕЖЕНОГО МЕТАЛУ В УЗАГАЛЬНЕНІЙ МОДЕЛІ "ЖЕЛЕ"

П.П. КОСТРОБІЙ,[1] Б.М. МАРКОВИЧ,[1] А.І. ВАСИЛЕНКО,[2] М.В. ТОКАРЧУК[2]

[1]**Національний університет "Львівська політехніка"**
(Вул. С. Бандери, 12, Львів 79013; e-mail: bogdan_markovych@yahoo.com)

[2]**Інститут фізики конденсованих систем НАН України**
(Вул. Свєнціцького, 1, Львів 79011)

УДК 536; 537

За допомогою методу функціонального інтегрування отримано нерівноважний статистичний оператор для електронної підсистеми напівобмеженого металу в узагальненій моделі "желе" у гаусовому та вищих наближеннях за динамічними електронними кореляціями при розрахунку квазірівноважної статистичної суми. Такий підхід дає можливість вийти за межі лінійного наближення за градієнтом електрохімічного потенціалу, яке відповідає слабо нерівноважним процесам, та отримати узагальнені рівняння переносу, які описують нелінійні процеси.

1. Вступ

Для опису рівноважних характеристик та нерівноважних дифузійних, адсорбційних, десорбційних процесів для просторово неоднорідних електрон-атомних систем існують та розвиваються різні теоретичні підходи, зокрема, широко використовується часовозалежна теорія функціоналу густини (TDDFT) [1–13]. За роки свого розвитку TDDFT продемонструвала значні досягнення та продовжує розширювати межі застосувань [13] із певними проблемами [14]. В основі TDDFT лежить теорія функціоналу густини Кона–Шема [15–19]. Інший теоретичний підхід, пов'язаний із гідродинамічною моделлю досліджень поверхневих плазмонів для просторово неоднорідного електронного газу, запропоновано в роботах [20–22] з використанням теорії відгуку [23] на базі кінетичного рівняння Больцмана. Квантову статистичну теорію опису нерівноважних процесів у системах "метал–адсорбат–газ" було розвинуто у роботах [24–26], використавши метод нерівноважного статистичного оператора (НСО) Д. Зубарєва [27, 28]. Зокрема, самоузгоджений опис атомної та електронної підсистем під час дослідження нерівноважних процесів було представлено у роботі [24] на кінетичному рівні опису електронних процесів. У процесах адсорбції, десорбції, поверхневої дифузії поверхня металу зазнає реконструкції зі зміною нерівноважних властивостей як електронної, так іонної підсистем. При цьому змінюються електродифузійні, в'язко-теплові та електромагнітні властивості електронної підсистеми у полі іонів поверхні металу. Для дослідження іонної та електронної структур напівобмеженого металу запропоновано узагальнений підхід [25, 26], що враховує вплив дискретності іонної підсистеми, основою для якого є модель напівобмеженого "желе" [29, 30]. Важливо відзначити, що вплив дискретності іонної густини на характеристики напівобмеженого "желе" шляхом побудови теорії збурень по псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії розглянуто у роботах [19, 31–33]. Однак при цьому лінійний відгук електронної густини на ґратковий потенціал не враховував ефекти неоднорідності електронної підсистеми. У підході [25, 29, 30] показано як формується поверхневий потенціал та здійснено розрахунок великої статистичної суми для узагальненої моделі через кумулянтні середні моделі "желе". У роботі [25] на основі узагальненої моделі "желе" запропоновано статистичний опис електродифузійних процесів для електронної підсистеми напівобмеженого металу із застосуванням методу НСО, коли єдиним параметром скороченого опису є нерівноважне середнє значення густини електронів. Для такої системи було проведено розрахунок квазірівноважної статистичної суми методом функціонального інтегрування у випадку локального псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії поверхні металу, який в принципі давав можливість отримати вирази для нерівноважного статистичного оператора у гаусовому та вищих наближеннях за динамічними електронними кореляціями. Однак, у [25] було отримано нерівноважний статистичний оператор та узагальнене рівняння переносу неоднорідної дифузії для слабонерівноважних процесів (лінійне наближення за градієнтом від електрохімічного потенціалу). У цьому ж наближенні записано рівняння для часової кореляційної функції "густина–густина", яка визначає динамічний структурний фактор електронної підсистеми напівобмеженого металу та показано зв'язок такої електродифузійної моделі у лінійному наближенні з TDDFT [1–4].

Дана робота є продовженням [25]. Нами отримано вирази для нерівноважного статистичного оператора у гаусовому та вищих наближеннях за динамічними електронними кореляціями при розрахунку квазірівноважної статистичної суми методом функціонального інтегрування, що дає можливість вийти за межі лінійного наближення за електрохімічним потенціалом. У відповідних наближеннях для нерівноважного статистичного оператора було отримано узагальнені рівняння переносу для нерівноважного середнього значення густини електронів для сильно нерівноважних процесів для електронної підсистеми напівобмеженого металу.

2. Узагальнена модель "желе". Нерівноважний статистичний оператор

2.1. Гамільтоніан системи

Розглядаємо електрон-іонну систему, яка описує напівобмежений метал з урахуванням впливу дискретності іонної підсистеми. Гамільтоніан системи запишемо у вигляді

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\Delta_i+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j=1}^{N}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}+$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j=1}^{N_{\rm ion}}\frac{(\mathcal{Z}e)^2}{|\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_j|}+\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N_{\rm ion}}e\,w(\mathbf{r}_i,\mathbf{R}_j), \qquad (1)$$

де перші два доданки представляють, відповідно, кінетичну енергію електронів та потенціальну енергію міжелектронної взаємодії, третій доданок – потенціальна енергія міжіонної взаємодії, а останній – енергія електрон-іонної взаємодії. У полі іонів знаходяться електрони з зарядом e і масою m та координатами $\mathbf{r}_i$, $i=1,\dots,N$, $N_{\rm ion}$ – число іонів металу, що мають заряд $\mathcal{Z}e$ та координати $\mathbf{R}_j$ $(-\infty<X_j,Y_j<+\infty$, $Z_j\leqslant z_0$, $Z_0={\rm const}$, $z=Z_0$ – площина поділу), $j=1,\dots,N_{\rm ion}$. Вважаємо, що іони є нерухомими в $V=SL$ – об'ємі системи, S – площа поверхні напівобмеженого металу, L визначає область зміни нормальної до поверхні металу координати електрона: $z\in(-L/2,+L/2)$, $S\to\infty$, $L\to\infty$. Вважаємо, що система є електронейтральною, тобто

$$\mathcal{Z}N_{\rm ion}=N. \qquad (2)$$

У роботі [25] гамільтоніан системи (1) було представлено через колективні змінні електронної підсистеми напівобмеженого металу з виділенням гамільтоніана моделі "желе" як системи відліку:

$$H=\sum_{\mathbf{p},\alpha}E_\alpha(\mathbf{p})a^\dagger_\alpha(\mathbf{p})a_\alpha(\mathbf{p})+$$

$$+\frac{1}{2SL}\sum_{\mathbf{q}}{}'\sum_{k}\nu_k(\mathbf{q})\rho_k(\mathbf{q})\rho_{-k}(-\mathbf{q})-$$

$$-\frac{\mathcal{Z}N_{\rm ion}}{SL}\sum_{\mathbf{q}}{}'\sum_{k}\nu_k(\mathbf{q}){\rm S}_k(\mathbf{q})\rho_k(\mathbf{q})+$$

$$+\frac{eN_{\rm ion}}{SL}\sum_{\mathbf{q},k}{\rm S}_k(\mathbf{q})f_k(\mathbf{q})\rho_k(\mathbf{q})-\frac{N}{2S}\sum_{\mathbf{q}}{}'\nu(\mathbf{q}|0)+$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j=1}^{N_{\rm ion}}\frac{1}{S}\sum_{\mathbf{q}}{}'\mathcal{Z}^2\nu(\mathbf{q}|Z_i-Z_j)e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{||i}-\mathbf{R}_{||j})}, \qquad (3)$$

де штрих біля суми означає відсутність за рахунок умови електронейтральності (2) доданків з $\mathbf{q}=0$, $\nu_k(\mathbf{q})=4\pi e^2/(q^2+k^2)$ та $f_k(\mathbf{q})$ – тривимірні фур'є-образи кулонівського потенціалу та локальної частини псевдопотенціалу (4):

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}=\frac{1}{SL}\sum_{\mathbf{q},k}\nu_k(\mathbf{q})e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_{\|i}-\mathbf{r}_{\|j})+ik(z_i-z_j)},$$

$$w(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) = -\frac{\mathcal{Z}e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + f(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j), \tag{4}$$

$$f(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) = \frac{1}{SL}\sum_{\mathbf{q},k} f_k(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_{\parallel i} - \mathbf{R}_{\parallel j}) + ik(z_i - Z_j)},$$

$\mathbf{R}_{||j} = (X_j, Y_j)$, $\nu(\mathbf{q}|z) = 2\pi e^2 e^{-q|z|}/q$ – двовимірний фур'є-образ кулонівського потенціалу: $\frac{e^2}{r} = \frac{1}{S}\sum_{\mathbf{q}} \nu(\mathbf{q}|z) e^{-\mathbf{q}\mathbf{r}_{\parallel}}$, $E_\alpha(\mathbf{p}) = \frac{\hbar^2 p^2}{2m} + \varepsilon_\alpha$ – енергія електрона у стані $(\mathbf{p}, \alpha)$,

$$\mathrm{S}_k(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_{\text{ion}}}\sum_{j=1}^{N_{\text{ion}}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{\parallel j} - ikZ_j} \tag{5}$$

– структурний фактор іонної підсистеми та фур'є-компонента густини електронів:

$$\rho_k(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{p},\alpha_1,\alpha_2} \langle\alpha_1|e^{ikz}|\alpha_2\rangle a^\dagger_{\alpha_1}(\mathbf{p}) a_{\alpha_2}(\mathbf{p} - \mathbf{q}), \tag{6}$$

де $\langle\alpha_1|\ldots|\alpha_2\rangle = \int \mathrm{d}z\, \varphi^*_{\alpha_1}(z)\ldots\varphi_{\alpha_2}(z)$. $\varphi_\alpha(z)$ та ε_α – власні функції та власні значення рівняння Шредінгера:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2} + V(z)\right]\varphi_\alpha(z) = \varepsilon_\alpha\varphi_\alpha(z),$$

$V(\mathbf{r}) = V(z)$ – поверхневий потенціал, що є функцією лише нормальної до площини поділу координати електрона.

Для опису електродифузійних процесів у сформульованій моделі, як і у [25], за основний параметр скороченого опису нерівноважних процесів електронної підсистеми напівобмеженого металу може бути вибрано середнє значення оператора густини електронів, яке зв'язане з відповідним неоднорідним електричним полем:

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}; t) = e\langle\varrho(\mathbf{r})\rangle^t, \tag{7}$$

де $\langle(\ldots)\rangle^t = \mathrm{Sp}(\ldots)\rho(t)$, $\rho(t)$ – нерівноважний статистичний оператор узагальненої моделі "желе", який задовольняє рівняння Ліувілля з відповідним оператором Гамільтона (3). Враховуючи вибрану геометрію моделі, значенню $\langle\varrho(\mathbf{r})\rangle^t$ буде відповідати змішане фур'є-представлення $\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t$. Для знаходження $\rho(t)$ (розв'язку рівняння Ліувілля) використаємо метод нерівноважного статистичного оператора Д. Зубарєва [27, 28] і в загальному випадку отримаємо

$$\rho(t) = \varepsilon \int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)} e^{iL_N(t'-t)} \rho_q(t')\mathrm{d}t', \tag{8}$$

де $\varepsilon \to +0$ після переходу до термодинамічної границі, iL_N – оператор Ліувілля, що відповідає оператору Гамільтона (3), $\rho_q(t)$ – квазірівноважний статистичний оператор, що визначається методом Гіббса при фіксованих значеннях параметра скороченого опису $\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t$ і збережені умови нормування $\mathrm{Sp}\rho_q(t) = 1$. У нашому випадку він має такий вигляд [25]:

$$\rho_q(t) = \exp\Bigg[- \Phi(t) - \\ -\beta\left(H - \frac{1}{SL}\sum_k\sum_{\mathbf{q}} \tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t)\rho_k(\mathbf{q})\right)\Bigg], \tag{9}$$

де $\Phi(t) = \ln Z(t)$ – функціонал Масьє–Планка, $Z(t)$ – статистична сума квазірівноважного статистичного оператора:

$$Z(t) = \mathrm{Sp}\exp\left[-\beta\left(H - \frac{1}{SL}\sum_k\sum_{\mathbf{q}} \tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t)\rho_k(\mathbf{q})\right)\right], \tag{10}$$

$\tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t) = \mu_k(\mathbf{q}; t) + e\varphi_k(\mathbf{q}; t)$ – фур'є-компонента електрохімічного потенціалу електронів, $\mu_k(\mathbf{q}; t)$ – фур'є-компонента хімічного потенціалу електронів, $\varphi_k(\mathbf{q}; t)$ – фур'є-компонента локального електричного потенціалу, $\tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t)$ визначається із умови самоузгоджень:

$$\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t = \langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t_q \tag{11}$$

та термодинамічних співвідношень

$$\frac{\delta\Phi(t)}{\delta\frac{\beta}{SL}\bar{\mu}_k(\mathbf{q}; t)} = \langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t, \tag{12}$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta S(t)}{\delta\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t} &= -\frac{\beta}{SL}\mu_k(\mathbf{q}; t), \\ \frac{\delta S(t)}{\delta\langle e\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t} &= -\frac{\beta}{SL}\varphi_k(\mathbf{q}; t), \end{aligned} \tag{13}$$

де $S(t)$ – нерівноважна ентропія, визначена за Гіббсом:

$$S(t) = -\mathrm{Sp}(\ln\rho_q(t))\rho_q(t) = \\ = \Phi(t) + \beta\Big(\langle H\rangle^t - \frac{1}{SL}\sum_k\sum_{\mathbf{q}} \tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t)\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t\Big) =$$

$$= \ln Z(t) + \beta\Big(\langle H\rangle^t - \frac{1}{SL}\sum_k\sum_{\mathbf{q}}\mu_k\Big(\mathbf{q};t)\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t -$$

$$-\frac{1}{SL}\sum_k\sum_{\mathbf{q}}\varphi_k(\mathbf{q};t)\langle e\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t\Big), \qquad (14)$$

$\langle e\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t = e\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t$ – середня густина заряду електронів. Із структури нерівноважної ентропії випливає, що у прийнятій моделі процеси перенесення в системі зумовлюються градієнтами локальних значень хімічного та електричного потенціалів.

З урахуванням структури $\rho_q(t)$ нерівноважний статистичний оператор можна записати у вигляді

$$\rho(t) = \varepsilon\int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)}e^{iL_N(t'-t)}e^{-\hat{S}(t')}\mathrm{d}t' =$$

$$= \rho_q(t) + \int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)}e^{iL_N(t'-t)}\times$$

$$\times\int_0^1 \mathrm{d}\,\tau\rho_q^{\tau}(t')\left(\frac{\partial}{\partial t'} + iL_N\right)\hat{S}(t')\rho_q^{1-\tau}(t')\mathrm{d}t', \qquad (15)$$

де

$$\hat{S}(t') = \ln Z(t) + \beta\left(H - \frac{1}{SL}\sum_k\sum_{\mathbf{q}}\tilde{\mu}_k(\mathbf{q};t)\rho_k(\mathbf{q})\right) \quad (16)$$

– оператор ентропії. Для розкриття структури оператора ентропії необхідно розрахувати статистичну суму $Z(t)$ квазірівноважного статистичного оператора. З урахуванням структури оператора Гамільтона (3), $Z(t)$ можна подати у такому вигляді [25]:

$$Z(t) = \mathrm{Sp}\left\{\exp(-\beta(H_0 - \frac{1}{2S}\sum_{\mathbf{q}}{}'\nu(\mathbf{q}\,|0) +\right.$$

$$+\frac{1}{2SL}\sum_{k,\mathbf{q}}\nu_k(\mathbf{q})\rho_k(\mathbf{q})\rho_{-k}(-\mathbf{q}) +$$

$$\left.+\frac{1}{2SL}\sum_{k,\mathbf{q}}B(\mathbf{q},k;t)\rho_{-k}(-\mathbf{q}))\right\}, \qquad (17)$$

де $B(\mathbf{q},k;t) = N_{\mathrm{ion}}S_k(\mathbf{q})\omega_k(\mathbf{q}) - \bar{\mu}_k(\mathbf{q};t)$, $w_k(\mathbf{q}) = -\mathcal{Z}\nu_k(\mathbf{q}) + ef_k(\mathbf{q})$, $H_0' = \sum\limits_{\mathbf{p},\alpha}E_\alpha(\mathbf{p})a_\alpha^\dagger(\mathbf{p})a_\alpha(\mathbf{p})$ – кінетична частина гамільтоніана електронної підсистеми.

Використавши метод функціонального інтегрування та виділивши модель "желе" як систему відліку, $Z(t)$ можемо записати так [25]:

$$Z(t) = \exp\left\{\beta\frac{N}{2S}\sum_{\mathbf{q}}{}'\nu(\mathbf{q}|0)\right\}\cdot Z_{\mathrm{jell}}\cdot\Delta Z(t), \qquad (18)$$

де

$$Z_{\mathrm{jell}} = \mathrm{Sp}\big\{\exp(-\beta H_0)\mathrm{T}S_1(\beta)\big\}, \qquad (19)$$

– статистична сума моделі "желе" електронної підсистеми напівобмеженого металу, що відповідає стану рівноваги, розрахована у роботах [29, 30].

$$S_1(\beta) = \exp\Bigg[-\frac{1}{2SL}\int_0^\beta \mathrm{d}\beta'\sum_{\mathbf{q}}{}'\sum_k\nu_k(\mathbf{q})\times$$

$$\times\rho_k(\mathbf{q}|\beta')\rho_{-k}(-\mathbf{q}|\beta')\Bigg] \qquad (20)$$

– внесок від електронної взаємодії, де $\rho_k(\mathbf{q}|\beta') = e^{\beta' H_0}\rho_k(\mathbf{q})e^{-\beta' H_0}$,

$$\Delta Z(t) = \frac{1}{Z_{\mathrm{jell}}}\mathrm{Sp}\Big\{\exp(-\beta H_0)\mathrm{T}S_1(\beta)S_2(\beta;t)\Big\} =$$

$$= \langle S_2(\beta;t)\rangle_{\mathrm{jell}}, \qquad (21)$$

де $\langle(.....)\rangle_{\mathrm{jell}} = \dfrac{1}{Z_{\mathrm{jell}}}\mathrm{Sp}\Big\{\exp(-\beta H_0)\mathrm{T}S_1(\beta)(...)\Big\}$.

$$S_2(\beta;t) =$$

$$= \mathrm{T}\exp\left\{-\int_0^\beta \mathrm{d}\beta'\frac{1}{SL}\sum_{k,\mathbf{q}}B(\mathbf{q},k;t)\rho_{-k}(-\mathbf{q};\beta')\right\}. \qquad (22)$$

Використавши кумулянтне представлення, $\Delta Z(t)$ можна записати у вигляді

$$\Delta Z(t) = \exp\Bigg[\sum_{n=1}\frac{i^n}{n!}\left(\frac{\beta}{SL}\right)^n\sum_{\mathbf{q}_1\ldots\mathbf{q}_n}\sum_{k_1\ldots k_n}B(\mathbf{q}_1,k_1;t)\ldots\times$$

$$\times B(\mathbf{q}_n,k_n;t)\mathfrak{M}_{-k_1,\ldots,-k_n}(-\mathbf{q}_1\ldots.-\mathbf{q}_n)\Bigg], \qquad (23)$$

де

$$\mathfrak{M}_{k_1\ldots.k_n}(\mathbf{q}_1\ldots.\mathbf{q}_n) =$$

$$= i^n \langle \mathrm{T}\rho_{k_1}(\mathbf{q}_1|0), \ldots.\rho_{k_n}(\mathbf{q}_n|0)\rangle^c_{\mathrm{jell}} \tag{24}$$

– кумулянтні незвідні середні значення флуктуацій густини електронів, які розраховуються за допомогою рівноважного статистичного оператора моделі “желе” електронної підсистеми напівобмеженого металу [29, 30]. Зокрема, другий кумулянт має таку структуру:

$$\mathfrak{M}_{k_1,k_2}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \langle \rho_{k_1}(\mathbf{q}_1)\rho_{k_2}(\mathbf{q}_2)\rangle_{\mathrm{jell}} -$$

$$-\langle \rho_{k_1}(\mathbf{q}_1)\rangle_{\mathrm{jell}}\langle \rho_{k_2}(\mathbf{q}_2)\rangle_{\mathrm{jell}}. \tag{25}$$

і зв'язаний зі статичним структурним фактором $S(k_1, \mathbf{q}_1; k_2, \mathbf{q}_2) = \langle \rho_{k_1}(\mathbf{q}_1)\rho_{k_2}(\mathbf{q}_2)\rangle_{\mathrm{jell}}$ електронної підсистеми напівобмеженого металу. У гаусовому наближенні отримуємо

$$\Delta Z^G(t) = \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\beta}{SL}\right)^2 \sum_{\mathbf{q_1}\mathbf{q_2}} \sum_{k_1 k_2} B(\mathbf{q}_1, k_1; t)\times\right.$$

$$\left.\times B(\mathbf{q}_2, k_2; t)\mathfrak{M}_{-k_1,-k_2}(-\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_2)\right] \tag{26}$$

і виражається через другий кумулянт моделі “желе” неоднорідного електронного газу [29, 30]. Відповідно до означення s-частинкових функцій розподілу електронів [25, 29, 30] отримуємо квазірівноважні s-частинкові функції розподілу електронів:

$$F_s(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n; t) = F_s(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_n)^{\mathrm{jell}}\times$$

$$\times \exp\left[\sum_{n\geqslant 1} \frac{i^n}{n!}\left(\frac{\beta N_{\mathrm{ion}}}{SL}\right)^n {\sum_{\mathbf{q}_1,\ldots,\mathbf{q}_n}}' \sum_{k_1,\ldots,k_n} B(\mathbf{q}_1, k_1; t)\ldots\times\right.$$

$$\left.\times B(\mathbf{q}_n, k_n; t)\Delta\mathfrak{M}^{(s)}_{-k_1,\ldots,-k_n}(-\mathbf{q}_1, \ldots, -\mathbf{q}_n)\right], \tag{27}$$

де

$$\Delta\mathfrak{M}^{(s)}_{-k_1,\ldots,-k_n}(-\mathbf{q}_1, \ldots, -\mathbf{q}_n) =$$

$$= \mathfrak{M}^{(s)}_{-k_1,\ldots,-k_n}(-\mathbf{q}_1, \ldots, -\mathbf{q}_n) -$$

$$-\mathfrak{M}_{-k_1,\ldots,-k_n}(-\mathbf{q}_1, \ldots, -\mathbf{q}_n).$$

Співвідношення (27) дають зв'язок між квазірівноважними функціями розподілу та електрохімічним потенціалом $\bar{\mu}_k(\mathbf{q}; t)$ через відповідні кумулянтні середні моделі “желе”. Враховуючи структуру $\Delta Z(t)$ (26), $\ln Z(t)$ запишемо у вигляді

$$\ln Z(t) = \beta\frac{N}{2S}{\sum_{\mathbf{q}}}' \nu(\mathbf{q}|0) + \ln Z_{\mathrm{jell}} +$$

$$+\sum_{n=1} \frac{\mathrm{i}^n}{n!}\left(\frac{\beta}{SL}\right)^n \sum_{\mathbf{q_1}\ldots\mathbf{q_n}} \sum_{k_1\ldots k_n} B(\mathbf{q_1}, \mathbf{k_1}; \mathbf{t})\ldots\times$$

$$\times B(\mathbf{q}_n, k_n; t)\mathfrak{M}_{-k_1\ldots.-k_n}(-\mathbf{q}_1\ldots. -\mathbf{q}_n), \tag{28}$$

де $\ln Z_{\mathrm{jell}}$ може бути розрахований у різних наближеннях за електронними кореляціями [29, 30]. На основі (28) та (16) отримуємо вираз для нерівноважного статистичного оператора у загальній формі:

$$\rho(t) = \rho_q(t) + \int\limits_{-\infty}^{t} \mathrm{d}t' \mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)} e^{iL_N(t'-t)}\left\{\frac{\mathrm{i}^n}{n!}\left(\frac{\beta}{SL}\right)^n\times\right.$$

$$\times \sum_{\mathbf{q}_1\ldots\mathbf{q}_n} \sum_{k_1\ldots k_n} \frac{\partial}{\partial t'}\Big(B(\mathbf{q}_1, k_1; t')\ldots B(\mathbf{q}_n, k_n; t')\Big)\times$$

$$\left.\times\mathfrak{M}_{-k_1\ldots.-k_n}(-\mathbf{q}_1\ldots. -\mathbf{q}_n)\right\}\rho_q(t') -$$

$$-\frac{1}{SL}\sum_{k}\sum_{\mathbf{q}} \int\limits_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)} e^{\mathrm{i}L_N(t'-t)}\times$$

$$\times \int\limits_0^1 \mathrm{d}\tau \rho_q^\tau(t')\dot{\rho}_k(\mathbf{q})\rho_q^{1-\tau}(t')\tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t')\mathrm{d}t', \tag{29}$$

де $\dot{\rho}_k(\mathbf{q}) = iL_N\rho_k(\mathbf{q}) = -k\mathbf{q}\,\mathbf{J}_k(\mathbf{q})$, $\mathbf{J}_k(\mathbf{q})$ – фур'є-компонента мікроскопічного потоку електронів. Отриманий вираз є сумою недисипативної та дисипативної частин. Перша відповідає оператору $\rho_q(t)$, а дисипативна частина описується доданками, які містять похідні по часу від функцій $B(\mathbf{q}, k; t')$ та мікроскопічні потоки $\dot{\rho}_k(\mathbf{q})$. Причому $\frac{\partial}{\partial t'}B(\mathbf{q}, k; t')$ можна подати так:

$$\frac{\partial}{\partial t'}B(\mathbf{q}, k; t') = \frac{\partial}{\partial t'}\Big(N_{\mathrm{ion}}S_k(\mathbf{q})\omega_k(\mathbf{q}) - \tilde{\mu}_k(\mathbf{q}; t')\Big) =$$

$$= -\frac{\partial}{\partial t'}\tilde{\mu}_k(\mathbf{q};t') = -\frac{\delta\tilde{\mu}_k(\mathbf{q};t')}{\delta\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^{t'}}\frac{\partial}{\partial t'}\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^{t'},$$

де

$$\frac{\delta\tilde{\mu}_k(\mathbf{q};t')}{\delta\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^{t'}} = -\left(\rho_k(\mathbf{q})|\rho_{-k}(-\mathbf{q})\right)_q^{-1}, \tag{30}$$

$$\left(\rho_k(\mathbf{q})|\rho_{-k}(-\mathbf{q})\right)_q^{-1} = \int_0^1 \Big\langle \left(\rho_k(\mathbf{q}) - \langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle_q^{t'}\right)\times$$

$$\times\left(\rho_{-k}(-\mathbf{q};\tau) - \langle\rho_{-k}(-\mathbf{q})\rangle_q^{t'}\right)\Big\rangle_q^{t'} \mathrm{d}\tau, \tag{31}$$

– квантова квазірівноважна кореляційна функція,

$$\rho_k(\mathbf{q};\tau) = \rho_q^{\tau}(t')\rho_k(\mathbf{q})\rho_q^{-\tau}(t').$$

З урахуванням (30) похідну за часом від $B(\mathbf{q},k;t')$ можемо записати як:

$$\frac{\partial}{\partial t'}B(\mathbf{q},k;t') = \left(\rho_k(\mathbf{q})|\rho_{-k}(-\mathbf{q})\right)_q^{-1}\frac{\partial}{\partial t'}\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t =$$

$$= \left(\rho_k(\mathbf{q})|\rho_{-k}(-\mathbf{q})\right)_q^{-1}\langle\dot{\rho}_k(\mathbf{q})\rangle^t. \tag{32}$$

Отже, нерівноважний статистичний оператор (29) є функціоналом парних квазірівноважних кореляційних функцій (31), рівноважних кореляційних функцій (24), середніх значень параметрів скороченого опису $\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t$ та мікроскопічних потоків $\dot{\rho}(\mathbf{q})$ електронної підсистеми напівобмеженого металу. Для повноти опису необхідно за допомогою нерівноважного статистичного оператора (29) отримати рівняння переносу для $\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t$. Виходячи зі структури $\rho(t)$, можна відзначити, що такі рівняння будуть нелінійними. Параметри $\bar{\mu}_k(\mathbf{q};t)$ в цих рівняннях необхідно знаходити за допомогою умов самоузгодження (11). Отриманий вираз для квазірівноважного статистичного оператора з функціоналом Масьє–Планка (28) дає можливість знайти нерівноважний статистичний оператор у відповідних наближеннях, зокрема у гаусовому.

3. Наближення Гауса

У цьому розділі розглянемо наближення (26), у якому отримаємо нерівноважний статистичний оператор та рівняння переносу для $\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t$. Індекс G у всіх випадках означатиме опис даної функції у гаусовому наближенні.

Для оператора ентропії (14), враховуючи структуру (26), маємо

$$\hat{S}^{(G)}(t) = \beta\frac{N}{2S}\sum_{\mathbf{q}}{}'\nu(\mathbf{q}|0) + \ln Z_{\mathrm{jell}} -$$

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{\beta}{SL}\right)^2\sum_{k_1,k_2}\sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2}\Big(N_{\mathrm{ion}}S_{k_1}(\mathbf{q}_1)\omega_{k_1}(\mathbf{q}_2) - \bar{\mu}_{k_1}(\mathbf{q}_1;t)\Big)\times$$

$$\times\Big(N_{\mathrm{ion}}S_{k_2}(\mathbf{q}_2)\omega_{k_2}(\mathbf{q}_2) - \bar{\mu}_{k_2}(\mathbf{q}_2;t)\Big)\times$$

$$\times\mathfrak{M}_{-k_1,-k_2}(-\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}_2) +$$

$$+\beta\left(H - \frac{1}{SL}\sum_{k,\mathbf{q}}\bar{\mu}_k(\mathbf{q};t)\rho_k(\mathbf{q})\right). \tag{33}$$

Для виключення з цього рівняння параметрів $\bar{\mu}_k(\mathbf{q};t)$ використаємо термодинамічне співвідношення (12):

$$\frac{\delta\Phi^{(G)}(t)}{\delta\frac{\beta}{SL}\bar{\mu}_k(\mathbf{q};t)} = \langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t,$$

з якого отримуємо

$$\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t = \frac{\beta}{SL}\times$$

$$\times\sum_{k',\mathbf{q}}\left(\bar{S}_{k'}(\mathbf{q}') - \bar{\mu}_{k'}(\mathbf{q};t)\right)\mathfrak{M}_{-k',-k}(-\mathbf{q},-\mathbf{q})\bar{S}_k(\mathbf{q}), \tag{34}$$

де

$$\bar{S}_k(\mathbf{q}) = N_{\mathrm{ion}}S_k(\mathbf{q})\omega_k(\mathbf{q}).$$

Означивши $\mathfrak{M}^{-1}_{-k,-k'}(-\mathbf{q},-\mathbf{q})$ – функцію обернену до $\mathfrak{M}_{-k,-k'}(-\mathbf{q},-\mathbf{q})$ співвідношенням

$$\sum_{k'',\mathbf{q}'}\mathfrak{M}^{-1}_{k,k''}(\mathbf{q},\mathbf{q}'')\mathfrak{M}_{k'',k'}(\mathbf{q}',\mathbf{q}') = \delta_{k,k'}\delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}},$$

із (34) для фур'є-компоненти електрохімічного потенціалу електронів знайдемо

$$\bar{\mu}_k(\mathbf{q};t) = \bar{S}_k(\mathbf{q}) - \left(\frac{\beta}{SL}\right)^{-1}\times$$

$$\times\sum_{k',\mathbf{q}'}\langle\rho_{k'}(\mathbf{q})\rangle^t\bar{S}^{-1}_{k'}(\mathbf{q}')\mathfrak{M}^{-1}_{-k',-k}(-\mathbf{q},-\mathbf{q}). \tag{35}$$

Як бачимо, фур'є-компонента електрохімічного потенціалу у гаусовому наближенні виражається через структурний фактор іонної підсистеми та фур'є-компоненти локальної частини псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії. Часова залежність описується середнім нерівноважним значенням густини електронів, перенормованим через структурний фактор іонної підсистеми, псевдопотенціалом $\omega_k(\mathbf{q})$ та функцією $\mathfrak{M}^{-1}_{-k',-k}(-\mathbf{q}',-\mathbf{q})$ – оберненою до парного незвідного кумулянтного середнього значення флуктуації густини електронів. Підставивши (35) у вираз для функціоналу Масьє–Планка, знаходимо, що:

$$\Phi^{(G)}(t) = \ln Z^G(t) = \beta\frac{N}{2S}\sum_{\mathbf{q}}{}'\nu(\mathbf{q}|0) + \ln Z_{\text{jell}} -$$

$$-\frac{1}{2}\sum_{k_1,k_2}\sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2}\langle\rho_{k_1}(\mathbf{q}_1)\rangle^t\bar{S}^{-1}_{k_1}(\mathbf{q}_1)\times$$

$$\times\mathfrak{M}^{-1}_{-k_1,-k_2}(-\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}_2)\bar{S}^{-1}_{k_2}(\mathbf{q}_2)\langle\rho_{k_2}(\mathbf{q}_2)\rangle^t. \quad (36)$$

У такому випадку вираз для оператора ентропії (33) набуває такого вигляду:

$$\hat{S}^{(G)}(t) = \beta\frac{N}{2S}\sum_{\mathbf{q}}{}'\nu(\mathbf{q}|0) + \ln Z_{\text{jell}} -$$

$$-\frac{1}{2}\sum_{k_1,k_2}\sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2}\langle\rho_{k_1}(\mathbf{q}_1)\rangle^t\bar{S}^{-1}_{k_1}(\mathbf{q}_1)\mathfrak{M}^{-1}_{-k_1,-k_2}(-\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}_2)\times$$

$$\times\bar{S}^{-1}_{k_2}(\mathbf{q}_2)\langle\rho_{k_2}(\mathbf{q}_2)\rangle^t + \beta\Bigg(H - \frac{1}{SL}\sum_{k,\mathbf{q}}\Big\{\bar{S}_k(\mathbf{q}) - \Big(\frac{\beta}{SL}\Big)^{-1}\times$$

$$\times\sum_{k',\mathbf{q}}\langle\rho_{k'}(\mathbf{q})\rangle^t\bar{S}^{-1}_{k'}(\mathbf{q})\mathfrak{M}^{-1}_{-k',-k}(-\mathbf{q},-\mathbf{q})\Big\}\rho_k(\mathbf{q})\Bigg). \quad (37)$$

Для отримання рівнянь переносу для $\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t$ замість нерівноважного статистичного оператора у вигляді (29) використаємо нерівноважний статистичний оператор з урахуванням проектування, що дає можливість виключення часових похідних від термодинамічних параметрів [25, 27, 28]:

$$\rho(t) = \rho_q(t) -$$

$$-\int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t-t')}T_q(t;t')\big(1-P_q(t')\big)iL_N\rho(t')\mathrm{d}t', \quad (38)$$

де $T_q(t,t') = \exp_+\left\{-\int_{t'}^{t}\big(1-P_q(t'')\big)iL_N\mathrm{d}t''\right\}$ – узагальнений оператор еволюції з врахуванням проектування, $P_q(t')$ – узагальнений оператор проектування Кавасакі–Гантона, структура якого залежить від квазірівноважного статистичного оператора $\rho_q(t)$. У нашому випадку $P_q(t)$ має такий вигляд:

$$P_q(t)\rho' = \Bigg(\rho_q(t) - \sum_{k,\mathbf{q}}\frac{\delta\rho_q(t)}{\delta\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t}\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t\Bigg)\mathrm{Sp}\rho' +$$

$$+\sum_{k,\mathbf{q}}\frac{\delta\rho_q(t)}{\delta\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t}\mathrm{Sp}\big(\rho_k(\mathbf{q})\rho'\big) \quad (39)$$

і має операторні властивості $P_q(t)\rho(t) = \rho_q(t)$, $P_q(t)\rho_q(t) = \rho_q(t)$, $P_q(t)P_q(t') = P_q(t)$. Для розрахунку нерівноважного статистичного оператора, відповідно до (38), у гаусовому наближенні для $\rho_q^{(G)}(t)$ необхідно, насамперед, розрахувати оператор проектування Кавасакі–Гантона. Оскільки

$$\rho_q^{(G)}(t) = \exp\Bigg\{-\Bigg(\beta\frac{N}{2S}\sum_{\mathbf{q}}{}'\nu(\mathbf{q}|0) + \ln Z_{\text{jell}} -$$

$$-\frac{1}{2}\sum_{k_1,k_2}\sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2}\langle\rho_{k_1}(\mathbf{q}_1)\rangle^t\bar{S}^{-1}_{k_1}(\mathbf{q}_1)\times$$

$$\times\mathfrak{M}^{-1}_{-k_1,-k_2}(-\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}_2)\bar{S}^{-1}_{k_2}(\mathbf{q}_2)\langle\rho_{k_2}(\mathbf{q}_2)\rangle^t +$$

$$+\beta\Bigg(H - \frac{1}{SL}\sum_{k,\mathbf{q}}\Big\{\bar{S}_k(\mathbf{q}) - \Big(\frac{\beta}{SL}\Big)^{-1}\sum_{k',\mathbf{q}'}\langle\rho_{k'}(\mathbf{q})\rangle^t\times$$

$$\times\bar{S}^{-1}_{k'}(\mathbf{q})\mathfrak{M}^{-1}_{-k',-k}(-\mathbf{q}',-\mathbf{q})\Big\}\rho_k(\mathbf{q}))\Bigg)\Bigg)\Bigg\} \quad (40)$$

і

$$\frac{\delta\rho_q^{(G)}(t)}{\delta\langle\rho_k(\mathbf{q}')\rangle^t} = -\sum_{k',\mathbf{q}'}\big(\rho_{k'}(\mathbf{q}',\tau) -$$

$$-\langle\rho_{k'}(\mathbf{q}')\rangle^t\bar{S}^{-1}_{k'}(\mathbf{q}')\big)\mathfrak{M}^{-1}_{-k',-k}(-\mathbf{q}',-\mathbf{q})\bar{S}^{-1}_{k}(\mathbf{q})\rho_q^{(G)}(t),$$

то для проекційного оператора Кавасакі–Гантона знаходимо

$$P_q^{(G)}(t)\rho' = (\rho_q^{(G)}(t) +$$

$$+\sum_{k,\mathbf{q}}\sum_{k',\mathbf{q}}\big(\rho_{k'}(\mathbf{q}',\tau)-\langle\rho_{k'}(\mathbf{q}')\rangle^t\bar{S}^{-1}_{k'}(\mathbf{q}')\big)\times$$

$$\times\mathfrak{M}^{-1}_{-k',-k}(-\mathbf{q}',-\mathbf{q})\bar{S}^{-1}_{k}(\mathbf{q})\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t\rho^{(G)}_q(t))\mathrm{Sp}\rho'-$$

$$-\sum_{k,\mathbf{q}}\sum_{k',\mathbf{q}'}\big(\rho_{k'}(\mathbf{q}',\tau)-\langle\rho_{k'}(\mathbf{q}')\rangle^t\bar{S}^{-1}_{k'}(\mathbf{q}')\big)\times$$

$$\times\mathfrak{M}^{-1}_{-k',-k}(-\mathbf{q}',-\mathbf{q})\bar{S}^{-1}_{k}(\mathbf{q})\mathrm{Sp}(\rho_k(\mathbf{q})\rho')\rho^{(G)}_q(t). \qquad (41)$$

Тепер, врахувавши (41), та те, що

$$iL_N\rho_q(t)=\sum_{k,\mathbf{q}}W^{(G)}(k,\mathbf{q};t)\times$$

$$\times\int_0^1(\rho^{(G)}_q)^\tau(t)\dot{\rho}_k(\mathbf{q})(\rho^{(G)}_q)^{1-\tau}(t)\,\mathrm{d}\tau, \qquad (42)$$

де

$$W^{(G)}(k,\mathbf{q};t)=\frac{\beta}{SL}\bar{\mu}_k(\mathbf{q};t)=\frac{\beta}{SL}\Bigg\{\bar{S}_k(\mathbf{q})-$$

$$-\left(\frac{\beta}{SL}\right)^{-1}\sum_{k',\mathbf{q}'}\langle\rho_{k'}(\mathbf{q}')\rangle^t\bar{S}^{-1}_{k'}(\mathbf{q}')\mathfrak{M}^{-1}_{-k',-k}(-\mathbf{q}',-\mathbf{q})\Bigg\}, \qquad (43)$$

для нерівноважного статистичного оператора отримаємо

$$\rho(t)=\rho^{(G)}_q(t)-\sum_{k,\vec{q}}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}T^G_q(t,t')\times$$

$$\times\int_0^1\mathrm{d}\tau(\rho^{(G)}_q(t'))^\tau I_\rho(k,\mathbf{q};t')\times$$

$$\times(\rho^{(G)}_q(t'))^{1-\tau}W^{(G)}(k,\mathbf{q};t')\mathrm{d}t', \qquad (44)$$

де

$$I_\rho(k,\mathbf{q};t')=\big(1-\mathcal{P}^{(G)}(t')\big)iL_N\rho_k(\mathbf{q}) \qquad (45)$$

— узагальнений дифузійний потік, $\mathcal{P}^{(G)}(t)$ — проекційний оператор, який діє на оператор:

$$\mathcal{P}^{(G)}(t)\hat{A}=\sum_{k',\mathbf{q}'}\sum_{k'',\mathbf{q}''}\delta\rho_{k'}(\mathbf{q}';t)\times \qquad (46)$$

$$\times\mathfrak{M}_{-k',-k''}(-\mathbf{q}',-\mathbf{q}'')\overline{S}^{-1}_{k''}(\mathbf{q}'')\langle\rho_{k''}(\mathbf{q}'')\widehat{A}\rangle^t_G,$$

де $\delta\rho_{k'}(\mathbf{q}';t)=\rho_{k'}(\mathbf{q}')-\langle\rho_{k'}(\mathbf{q}')\rangle^t\left(\frac{\beta}{SL}\right)^{-1}\overline{S}^{-1}_{k'}(\mathbf{q}')$, $\langle(...)\rangle^{t'}_{(G)}=\mathrm{Sp}(...\rho^{(G)}_q(t'))$ – усереднення з квазірівноважним статистичним оператором у гаусовому наближенні. За структурою нерівноважний статистичний оператор є функціоналом мікроскопічних потоків $\dot{\rho}_k(\mathbf{q})$, спостережуваних величин $\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t$ та квазірівноважних і рівноважних кореляційних функцій електронної підсистеми напівобмеженого металу. За його допомогою отримуємо рівняння переносу для $\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t$ у вигляді

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t=\langle\dot{\rho}_k(\mathbf{q})\rangle^t=$$

$$=-\sum_{k',\vec{q}'}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\varepsilon(t'-t)}D^{(G)}_{JJ}(k,\mathbf{q};k',\mathbf{q}';t,t')W^{(G)}(k',\mathbf{q};t')\mathrm{d}t', \qquad (47)$$

де

$$D^{(G)}_{JJ}(k,\mathbf{q};k',\mathbf{q}';t,t')=$$

$$=\big\langle I_\rho(k,\mathbf{q})T^G_q(t,t')I_\rho(k',\mathbf{q}';\tau)\big\rangle^{t'}_{(G)}=$$

$$=k\,\mathbf{q}\cdot\left\langle\vec{J}_k(\mathbf{q})T^G_q(t,t')\mathbf{J}_{k'}(\mathbf{q}';\tau)\right\rangle^{t'}_{(G)}\cdot\mathbf{q}'k'=$$

$$=k\,\mathbf{q}\cdot\tilde{D}^{(G)}_{JJ}(k,\mathbf{q};k',\mathbf{q}';t,t')\cdot\mathbf{q}'k', \qquad (48)$$

$\tilde{D}^{(G)}_{JJ}(k,\mathbf{q};k',\mathbf{q}';t,t')$ – узагальнений коефіцієнт дифузії електронів напівобмеженого металу, який розраховується з квазірівноважним статистичним оператором у гаусовому наближенні.

4. Наближення $B_k(\mathrm{q};t)B_{k'}(\mathrm{q}';t)B_{k''}(\mathrm{q}'';t)$

Розглянемо таке за гаусовим наближення для квазірівноважної статистичної суми чи функціонала

Масьє–Планка (28). У цьому випадку для оператора ентропії отримаємо вираз

$$\hat{S}'(t) = \beta\frac{N}{2S}\sum_{\mathbf{q}}{}'\nu(\mathbf{q}|0) + \ln Z_{\text{jell}} -$$

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{\beta}{SL}\right)^2\sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2}\sum_{k_1,k_2} B(\mathbf{q}_1,k_1;t)B(\mathbf{q}_2,k_2;t)\times$$

$$\times\mathfrak{M}_{-k_1,-k_2}(-\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}_2)+$$

$$+\frac{i}{3!}\left(\frac{\beta}{SL}\right)^3\sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2,\mathbf{q}_3}\sum_{k_1,k_2,k_3} B(\mathbf{q}_1,k_1;t)B(\mathbf{q}_2,k_2;t)\times$$

$$\times B(\mathbf{q}_3,k_3;t)\mathfrak{M}_{-k_1,-k_2,-k_3}(-\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}_2,-\mathbf{q}_3)+$$

$$+\beta\Big(H - \frac{1}{SL}\sum_{\mathbf{q},k}\bar{\mu}_k(\mathbf{q};t)\rho_k(\mathbf{q})\Big). \quad (49)$$

Для виключення із цього рівняння параметрів $\bar{\mu}_k(\mathbf{q};t)$ знову використаємо термодинамічне співвідношення (12):

$$\frac{\delta\Phi(t)}{\delta\frac{\beta}{SL}\bar{\mu}_k(\mathbf{q};t)} = \langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t,$$

з якого отримуємо рівняння для визначення $\bar{\mu}_{k_i}(\mathbf{q}_1;t)$.

$$\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t = -\frac{\beta}{SL}\sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2}\sum_{k_1,k_2}\Big(\hat{S}_{k_1}(\mathbf{q}_1) - \bar{\mu}_{k_1}(\mathbf{q}_1;t)\Big)\times$$

$$\times\hat{S}_{k_2}(\mathbf{q}_2)\mathfrak{M}_{-k_1,-k_2}(-\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}_2)-$$

$$-\frac{i}{3!}\left(\frac{\beta}{SL}\right)^2\sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2,\mathbf{q}_3}\sum_{k_1,k_2,k_3}\Big(\hat{S}_{k_1}(\mathbf{q}_1) - \bar{\mu}_{k_1}(\mathbf{q}_1;t)\Big)\times$$

$$\times\Big(\hat{S}_{k_2}(\mathbf{q}_2) - \bar{\mu}_{k_2}(\mathbf{q}_2;t)\Big)\hat{S}_{k_3}(\mathbf{q}_3)\times$$

$$\times\mathfrak{M}_{-k_1,-k_2,-k_3}(-\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}_2,-\mathbf{q}_3). \quad (50)$$

Дане рівняння за структурою є квадратичним за функціями $\bar{\mu}_k(\mathbf{q};t)$. Для наближеного його розв'язку у правій частині квадратичної форми одне із $\bar{\mu}_{k_i}(\mathbf{q}_i;t)$ замінимо його значенням, знайденим у гаусовому наближенні (35). Тоді отримуємо лінійне рівняння для функції $\bar{\mu}_k(\mathbf{q};t)$:

$$\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t = -\frac{\beta}{SL}\sum_{k',\mathbf{q}}\big(\bar{S}_{k'}(\mathbf{q}) - \bar{\mu}_{k'}(\mathbf{q}';t)\big)\times$$

$$\times G_{-k',-k}(-\mathbf{q},-\mathbf{q};t), \quad (51)$$

де

$$G_{-k_1,-k_2}(-\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}_2;t) =$$

$$= \bar{S}_{k_2}(\mathbf{q}_2)\mathfrak{M}_{-k_1,-k_2}(-\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}_2)+$$

$$+\frac{i}{2}\frac{\beta}{SL}\sum_{\mathbf{q}',\mathbf{q}_3}\sum_{k',k_3}\langle\rho_{k'}(\mathbf{q}')\rangle^t\bar{S}^{-1}_{k'}(\mathbf{q}')\times$$

$$\times\mathfrak{M}^{-1}_{-k',-k_2}(-\mathbf{q},-\mathbf{q}_2)\times$$

$$\times\bar{S}_{k_3}(\mathbf{q}_3)\mathfrak{M}_{-k_1,-k_2,-k_3}(-\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}_2,-\mathbf{q}_3). \quad (52)$$

Функція $G_{-k_1,-k_2}(-\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}_2;t)$, як бачимо, залежить від часу через спостережувані величини $\langle\rho_{k'}(\mathbf{q}')\rangle^t$, а також залежить від структурного фактора іонної підсистеми $S_{k'}(\mathbf{q})$, фур'є-компоненти локальної частини псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії $\omega_k(\mathbf{q})$, кумулянтних незвідних середніх значень флуктуацій густини електронів: парних $\mathfrak{M}_{-k',-k_2}(-\mathbf{q},-\mathbf{q}_2)$ та потрійних $\mathfrak{M}_{-k_1,-k_2,-k_3}(-\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}_2,-\mathbf{q}_3)$. У правій частині (52) у другому доданку міститься перенормування потрійних електронних кореляцій через парні, які дають основний внесок у наближенні Гауса (попередній розділ).

Позначивши $G^{-1}_{-k_1,-k_2}(-\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}_2;t)$ як функцію, обернену до $G_{-k_1,-k_2}(-\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}_2;t)$ співвідношенням:

$$\sum_{k'',\mathbf{q}'} G^{-1}_{-k_1,-k''}(-\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}'';t)G_{-k'',-k_2}(-\mathbf{q}',-\mathbf{q}_2;t) =$$

$$= \delta_{k_1,k_2}\delta_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2},$$

із (51) для фур'є-компоненти електрохімічного потенціалу електронів знайдемо

$$\bar{\mu}_k(\mathbf{q};t) = \bar{S}_k(\mathbf{q}) -$$

$$-\left(\frac{\beta}{SL}\right)^{-1}\sum_{k',\mathbf{q}}\langle\rho_{k'}(\mathbf{q}')\rangle^t G^{-1}_{-k',-k}(-\mathbf{q}',-\mathbf{q};t). \quad (53)$$

Тепер оператор ентропії (49) з урахуванням (53) запишемо у вигляді

$$\hat{S}'(t) = \beta\frac{N}{2S}\sum_q{}'\nu(q|0) + \ln Z_{\rm jell} -$$

$$-\frac{1}{2}\sum_{k',k''}\sum_{\mathbf{q}',\mathbf{q}''}\langle\rho_{k'}(\mathbf{q})\rangle^t\bar{G}^{(2)}_{k',k''}(\mathbf{q}',\mathbf{q}'';t)\langle\rho_{k''}(\mathbf{q}'')\rangle^t +$$

$$+\frac{i}{3!}\sum_{k',k'',k'''}\sum_{\mathbf{q}',\mathbf{q}'',\mathbf{q}'''}\bar{G}^{(3)}_{k',k'',k'''}(\mathbf{q}',\mathbf{q}'',\mathbf{q}''';t)\times$$

$$\times\langle\rho_{k'}(\mathbf{q}')\rangle^t\langle\rho_{k''}(\mathbf{q}'')\rangle^t\langle\rho_{k'''}(\mathbf{q}''')\rangle^t +$$

$$+\beta\Bigg(H - \frac{1}{SL}\sum_{k,\mathbf{q}}\Bigg(\bar{S}_k(\mathbf{q}) - \left(\frac{\beta}{SL}\right)^{-1}\sum_{k',\mathbf{q}'}\langle\rho_{k'}(\mathbf{q}')\rangle^t\times$$

$$\times G^{-1}_{k'k}(\mathbf{q},\mathbf{q}';t)\Bigg)\rho_k(\mathbf{q})\Bigg), \qquad (54)$$

де

$$\bar{G}^{(2)}_{k',k''}(\mathbf{q}',\mathbf{q}'';t) = \sum_{k_1,k_2}\sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2}G^{-1}_{k',k_1}(\mathbf{q}',\mathbf{q}_1;t)\times$$

$$\times\mathfrak{M}_{-k_1,-k_2}(-\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}_2)G^{-1}_{k_2,k''}(\mathbf{q}_2,\mathbf{q}'';t),$$

$$\bar{G}^{(3)}_{k',k'',k'''}(\mathbf{q}',\mathbf{q}'',\mathbf{q}''';t) =$$

$$= \sum_{k_1,k_2,k_3}\sum_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_2,\mathbf{q}_3}G^{-1}_{k',k_1}(\mathbf{q}',\mathbf{q}_1;t)\times$$

$$\times G^{-1}_{k'',k_2}(\mathbf{q}'',\mathbf{q}_2;t)G^{-1}_{k''',k_3}(\mathbf{q}''',\mathbf{q}_3;t)\times$$

$$\times\mathfrak{M}_{-k_1,-k_2,-k_3}(-\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}_2,-\mathbf{q}_3).$$

У даних функціях враховується динамічне перенормування кумулянтних незвідних середніх значень флуктуацій густини електронів: парних $\mathfrak{M}_{-k',-k_2}(-\mathbf{q},-\mathbf{q}_2)$ та потрійних $\mathfrak{M}_{-k_1,-k_2,-k_3}(-\mathbf{q}_1,-\mathbf{q}_2,-\mathbf{q}_3)$ через функції (52). З урахуванням оператора ентропії (49) квазірівноважний статистичний оператор запишемо у вигляді

$$\rho_q^{(G+1)}(t) = \exp\Bigg(-\Big(\beta\frac{N}{2S}\sum_{\mathbf{q}}{}'\nu(\mathbf{q}|0) + \ln Z_{\rm jell} -$$

$$-\frac{1}{2}\sum_{k',k''}\sum_{\mathbf{q}',\mathbf{q}''}\langle\rho_{k'}(\mathbf{q})\rangle^t\bar{G}^{(2)}_{k',k''}(\mathbf{q}',\mathbf{q}'';t)\langle\rho_{k''}(\mathbf{q}'')\rangle^t +$$

$$+\frac{i}{3!}\sum_{k',k'',k'''}\sum_{\mathbf{q}',\mathbf{q}'',\mathbf{q}'''}\bar{G}^{(3)}_{k',k'',k'''}(\mathbf{q}',\mathbf{q}'',\mathbf{q}''';t)\times$$

$$\times\langle\rho_{k'}(\mathbf{q}')\rangle^t\langle\rho_{k''}(\mathbf{q}'')\rangle^t\langle\rho_{k'''}(\mathbf{q}''')\rangle^t +$$

$$+\beta\Bigg(H - \frac{1}{SL}\sum_{k,\mathbf{q}}\Big(\bar{S}_k(\mathbf{q}) - \Big(\frac{\beta}{SL}\Big)^{-1}\sum_{k',\mathbf{q}'}\langle\rho_{k'}(\mathbf{q}')\rangle^t\times$$

$$\times G^{-1}_{k'k}(\mathbf{q},\mathbf{q}';t))\rho_k(\mathbf{q})\Big)\Bigg), \qquad (55)$$

де індекс "$(G+1)$" означає третій порядок за спостережуваними параметрами у квазірівноважному статистичному операторі. Він враховує, крім парної (гаусової), кубічну залежність від параметрів скороченого опису $\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t$ із динамічними перенормуваннями у функціях $\bar{G}^{(2)}_{k',k''}(\mathbf{q}',\mathbf{q}'';t)$ та $\bar{G}^{(3)}_{k',k'',k'''}(\mathbf{q}',\mathbf{q}'',\mathbf{q}''';t)$. Оскільки

$$iL_N\rho_q^{(G+1)}(t) = \sum_{k,\mathbf{q}}W^{(G+1)}(k,\mathbf{q};t)\times$$

$$\times\int_0^1(\rho_q^{(G+1)})^\tau(t)\dot{\rho}_k(\mathbf{q})(\rho_q^{(G+1)})^{1-\tau}(t)\mathrm{d}\tau, \qquad (56)$$

де

$$W^{(G+1)}(k,\mathbf{q};t) = \frac{\beta}{SL}\bar{\mu}_k(\mathbf{q};t) = \frac{\beta}{SL}\Bigg\{\bar{S}_k(\mathbf{q}) -$$

$$-\left(\frac{\beta}{SL}\right)^{-1}\sum_{k',\mathbf{q}}\langle\rho_{k'}(\mathbf{q})\rangle^t G^{-1}_{-k',-k}(-\mathbf{q}',-\mathbf{q};t)\Bigg\}, \qquad (57)$$

 ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2011. Т. 56, №2

то для нерівноважного статистичного оператора у наближенні (55) маємо такий вираз:

$$\rho(t) = \rho_q^{(G+1)}(t) - \sum_{k,\mathbf{q}} \int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)} T_q^{(G+1)}(t,t') \times$$

$$\times \big(1 - P_q^{(G+1)}(t')\big) \int_0^1 (\rho_q^{(G+1)})^{\tau}(t') \dot{\rho}_k(\mathbf{q}) (\rho_q^{(G+1)})^{1-\tau}(t') \times$$

$$\times W^{(G+1)}(k,\mathbf{q};t') \mathrm{d}t', \tag{58}$$

де $P_q^{(G+1)}(t')$ – проекційний оператор Кавасакі–Гантона та відповідний оператор еволюції $T_q^{(G+1)}(t,t')$, які розраховуються із квазірівноважним статистичним оператором у наближенні (55), причому $P_q^{(G+1)}(t')$ має таку структуру:

$$P_q^{(G+1)}(t)\rho' = \Bigg(\rho_q^{(G+1)}(t) -$$

$$-\sum_{k,\mathbf{q}} \Bigg\{ \Big(\beta \rho_{k'}(\mathbf{q}',\tau) G^{-1}_{k'k}(\mathbf{q},\mathbf{q}';t) -$$

$$-\langle \rho_{k'}(\mathbf{q}')\rangle^t \bar{G}^{(2)}_{k',k}(\mathbf{q}',\mathbf{q};t)\Big) \times$$

$$\times \frac{i}{2} \sum_{k',k''} \sum_{\mathbf{q}',\mathbf{q}''} \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}')\rangle^t \langle \rho_{k''}(\mathbf{q}'')\rangle^t \times$$

$$\times \bar{G}^{(3)}_{k',k'',k}(\mathbf{q}',\mathbf{q}'',\mathbf{q};t)\} \langle \rho_k(\mathbf{q})\rangle^t \rho_q^{(G+1)}(t)) \mathrm{Sp}(\rho') \times$$

$$+\sum_{k,\mathbf{q}} \Bigg\{ (\beta \rho_{k'}(\mathbf{q}',\tau) G^{-1}_{k'k}(\mathbf{q},\mathbf{q}';t) -$$

$$-\langle \rho_{k'}(\mathbf{q}')\rangle^t \bar{G}^{(2)}_{k',k}(\mathbf{q}',\mathbf{q};t)) \times$$

$$\times \frac{i}{2} \sum_{k',k''} \sum_{\mathbf{q}',\mathbf{q}''} \langle \rho_{k'}(\mathbf{q}')\rangle^t \langle \rho_{k''}(\mathbf{q}'')\rangle^t \times$$

$$\times \bar{G}^{(3)}_{k',k'',k}(\mathbf{q}',\mathbf{q}'',\mathbf{q};t) \Bigg\} \mathrm{Sp}\big(\rho_k(\mathbf{q})\rho'\big) \rho_q^{(G+1)}(t) \tag{59}$$

і у порівнянні із результатом дії оператора $P_q^{(G)}(t)$ у гаусовому наближенні він містить вже третій порядок за параметрами скороченого опису. За допомогою нерівноважного статистичного оператора (55) отримуємо рівняння переносу для $\langle \rho_k(\mathbf{q})\rangle^t$ у вигляді

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_k(\mathbf{q})\rangle^t = \langle \dot{\rho}_k(\mathbf{q})\rangle^t_{(G+1)} -$$

$$-\sum_{k',\mathbf{q}} \int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)} D^{(G+1)}_{JJ}(k,\mathbf{q};k',\mathbf{q}';t,t') \times$$

$$\times W^{(G+1)}(k',\mathbf{q};t') \mathrm{d}t' +$$

$$+\sum_{k',\mathbf{q}'} \int_{-\infty}^{t} e^{\varepsilon(t'-t)} \langle \dot{\rho}_k(\mathbf{q}) T_q^{(G)}(t,t') P_q^{(G+1)}(t') \times$$

$$\times \dot{\rho}_{k'}(\mathbf{q}';\tau)\rangle^{t'}_{(G+1)} W^{(G+1)}(k',\mathbf{q}';t')\, \mathrm{d}t', \tag{60}$$

де

$$D^{(G+1)}_{JJ}(k,\mathbf{q};k',\mathbf{q}';t,t') =$$

$$= \big\langle \dot{\rho}_k(\mathbf{q}) T_q^G(t,t') \dot{\rho}_{k'}(\mathbf{q}',\tau)\big\rangle^{t'}_{(G+1)} =$$

$$= k\,\mathbf{q}\, \big\langle \mathbf{J}_k(\mathbf{q}) T_q^G(t,t') \mathbf{J}_{k'}(\mathbf{q}';\tau)\big\rangle^{t'}_{(G+1)}\, \mathbf{q}'\, k' =$$

$$= k\,\mathbf{q}\, \tilde{D}^{(G+1)}_{JJ}(k,\mathbf{q};k',\mathbf{q}';t,t')\, \mathbf{q}'\, k', \tag{61}$$

$\tilde{D}^{(G+1)}_{JJ}(k,\mathbf{q}';k',\mathbf{q};t,t')$ – узагальнений коефіцієнт дифузії електронів напівобмеженого металу, який розраховується з квазірівноважним статистичним оператором у наближенні (55). Враховуючи структуру функцій (52), (57) та проекційного оператора Кавасакі–Гантона (59) можна зробити висновок, що рівняння (60) є нелінійним рівнянням відносно $\langle \rho_k(\mathbf{q})\rangle^t$.

5. Висновки

Для опису електродифузійних процесів для електронної підсистеми напівобмеженого металу на основі узагальненої моделі "желе" застосовано метод НСО, коли єдиним параметром скороченого опису є нерівноважне середнє значення густини електронів. Для такої системи методом функціонального інтегрування проведено розрахунок квазірівноважної статистичної суми у випадку локального псевдопотенціалу електрон-іонної взаємодії в металі у гаусовому та вищих наближеннях за динамічними електронними кореляціями. На їх основі отримано вирази для нерівноважного статистичного оператора у гаусовому та вищих наближеннях за динамічними електронними кореляціями, що дає можливість вийти за межі лінійного наближення за електрохімічним потенціалом. У відповідних наближеннях для нерівноважного статистичного оператора отримано узагальнені рівняння переносу (узагальнені рівняння дифузії) для нерівноважного середнього значення густини електронів, які можуть застосовуватись для опису сильнонерівноважних процесів для електронної підсистеми напівобмеженого металу. Узагальнені коефіцієнти дифузії електронів напівобмеженого металу, які входять у відповідні рівняння переносу розраховуються з квазірівноважним статистичним оператором у відповідних наближеннях: гаусовому (40) та (55). Важливим моментом у такому підході є те, що часові кореляційні функції, узагальнені коефіцієнти дифузії розраховуються із квазірівноважним статистичним оператором у відповідному наближенні і є функціоналами спостережуваних величин $\langle\rho_k(\mathbf{q})\rangle^t$ певного порядку. Окремий і важливий інтерес у такому підході становлять дослідження динамічного структурного фактора для нерівноважної електронної підсистеми напівобмеженого металу.

1. E. Runge and E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. **25**, 997 (1984).
2. C.A. Ullrich, U.I. Grossmann and E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. **74**, 872 (1995).
3. G. Vignale and W. Konh, Phys. Rev. Lett. **77**, 2037 (1996).
4. G. Vignale and C.A. Ullrich, Phys. Rev. Lett. **79**, 4878 (1997).
5. N.T. Maitra, K. Burke, H. Appel, E.K.U. Gross and R. van Leeuwen, in *Reviews in Modern QuantumChemistry: A celebration of the contributions of Parr R.G.*, ed. K.D. Sen (World-Scientific, Singapore, 2001).
6. C.A. Ullrich and G. Vignale, e-print arXiv: 0201483 v1 (2002).
7. N.T. Maitra, K. Burke and C. Woodward, Phys. Rev. Lett. **89**, 023002-1 (2002).
8. G. Onida, L. Reining and A. Rubio, Rev. Mod. Phys. **74**, 601 (2002).
9. I.V. Tokatly and O. Pankratov, e-print arXiv: 0209617 (2003).
10. M.A.L. Marques and K.M. Gross, Ann. Rev. Phys. Chem. **55**, 427 (2004).
11. S. Botti, F. Sottile *et al.*, Phys. Rev. B. **69**, 155112-1 (2004).
12. M. Dion and K. Burke, Phys. Rev. A **72**, 020502-1 (2005).
13. J. Werschnik, E.K.U. Gross and K. Burke, e-print arXiv: 0410362 v2 (2005).
14. J. Schirmer and A. Dreuw, e-print arXiv: 0602020, v1 (2006).
15. P. Hohenberg and W. Konh, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
16. R.O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).
17. R.M. Dreizler and E.K.U. Gross, *Density Functional Theory* (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
18. W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
19. N.D. Lang and W. Kohn, Phys. Rev. B. **1**, 4555 (1970).
20. A. Equiluz, S.C. Xing and J.J. Quinn, Phys. Rev. B. **11**, 2118 (1975).
21. A. Equiluz and J.J. Quinn, Phys. Rev. B. **14**, 1374 (1978).
22. A. Equiluz, Phys. Rev. B **19**, 1689 (1979).
23. Al. Griffin and E. Zaremba, Phys. Rev. A **8**, 486 (1973).
24. P.P. Kostrobii, M.B. Markovych, Yu.K. Rudavskii, and M.V. Tokarchuk, Condens. Matter Phys. **4**, 407 (2001).
25. P.P. Kostrobii, B.M. Markovych, A.I. Vasylenko and M.V. Tokarchuk, Ukr. J. Phys. **52**, 1096 (2007).
26. П.П. Костробій, М.В. Токарчук, Б.М. Маркович, В.В. Ігнатюк, Б.В. Гнатів, *Реакційно-дифузійні процеси в системах "метал–газ"* (Львів, НУ "Львівська політехніка", 2009).
27. D.N. Zubarev, in: *Reviews of science and technology. Modern problemsof mathematics* (VINITI, Moscow, 1980), **15**, P. 131.
28. D. Zubarev, V. Morozov and G. Röpke, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes* (Berlin, Akad. Verl. GmbH, 1996).
29. П.П. Костробій, Б.М. Маркович, Журн. фіз. досл. **7**, 195 (2003).
30. П.П. Костробій, Б.М. Маркович, Журн. фіз. досл. **7**, 298 (2003).
31. N.D. Lang and W. Kohn, Phys. Rev. B **3**, 1215 (1971).

32. C. Fiolhais, C. Henriques., I. Sarría and J.M. Pitarke, Prog. Surf. Scien. **67**, 285 (2001).

33. J.H. Rose and J.F. Dobson, Solid State Comm. **37**, 91 (1981).

Одержано 21.06.10

К СТАТИСТИЧЕСКОМУ ОПИСАНИЮ ЭЛЕКТРОДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДСИСТЕМЫ ПОЛУОГРАНИЧЕННОГО МЕТАЛЛА В ОБОБЩЕННОЙ МОДЕЛИ “ ЖЕЛЕ”

П.П. Костробий, Б.М. Маркович, А.И. Василенко, М.В. Токарчук

Р е з ю м е

С помощью метода функционального интегрирования получен неравновесный статистический оператор электронной подсистемы полуограниченного металла в обобщенной модели “желе” в гауссовом и высших приближениях по динамическим электронным корреляциям при расчете квазиравновесной статистической суммы. Такой подход дает возможность выйти за пределы линейного приближения по градиенту электрохимического потенциала, которое соответствует слабо неравновесным процессам, и получить обобщенные уравнения переноса, описывающие нелинейные процессы.

STATISTICAL DESCRIPTION OF ELECTRODIFFUSION PROCESSES IN THE ELECTRON SUBSYSTEM OF A SEMIBOUNDED METAL WITHIN THE GENERALIZED “JELLIUM” MODEL

P.P. Kostrobij[1], *B.M. Markovych*[1], *A.I. Vasylenko*[2], *M.V. Tokarchuk*[2]

[1]Lviv Polytechnic National University
(*12, S. Bandera Str., Lviv 79013, Ukraine; e-mail: bogdan_markovych@yahoo.com*),
[2]Institute of Physics of Condensed Systems, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(*1, Sventsytskyi Str., Lviv 79011, Ukraine*)

S u m m a r y

Based on the calculation of the quasiequilibrium statistical sum by means of the functional integration method, we obtained a nonequilibrium statistical operator for the electron subsystem of a semibounded metal in the framework of the generalized “jellium” model in the Gaussian and higher approximations with respect to the dynamic electron correlations. This approach allows one to go beyond the linear approximation with respect to the gradient of the electrochemical potential corresponding to weakly nonequilibrium processes and to obtain generalized transport equations that describe nonlinear processes.