

Глава 20

Микроскопическая теория e - e
взаимодействия.

Часть 1

Оглавление

20 Микроскопическая теория е-е взаимодействия.

Часть 1	1
20.1 Введение	3
20.1.1 Функционал энергии	3
20.1.2 Вариационный принцип	4
20.1.3 Золотое правило Ферми	6
20.1.4 Приближение Хартри	9
20.1.5 Приближение Хартри-Фока	12

20.1 Введение

20.1.1 Функционал энергии

Для любой заданной функции $\psi(\mathbf{r})$ функционал энергии определяется как

$$E|\psi\rangle = \frac{\int \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla\psi(r)|^2 + U(r)|\psi(r)|^2 \right) dr}{\int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}} \quad (20.1)$$

Можно показать (см. следующий раздел), что решения уравнения Шредингера, удовлетворяющие условию Блоха с волновым вектором \mathbf{k} и энергией $\mathcal{E}(\mathbf{k})$, отвечают экстремуму функционала (20.1) на классе функций $\psi(\mathbf{r})$, которые удовлетворяют

условию Блоха с волновым вектором \mathbf{k} . Само значение $E|\psi|$ есть энергия $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ уровня $\psi_{\mathbf{k}}$.

20.1.2 Вариационный принцип

Пусть ψ - дифференцируемые функции, удовлетворяющие условию Блоха с волновым вектором \mathbf{k} . Покажем, что функционал $E[\psi]$ (20.1) достигает стационарного значения лишь на таких функциях $\psi_{\mathbf{k}}$, которые удовлетворяют ур. Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_{\mathbf{k}} + U(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}} = \mathcal{E}\psi_{\mathbf{k}}. \quad (20.2)$$

Пусть функция ψ близка к одной из функций $\psi_{\mathbf{k}}$, так что

$$\psi = \psi_{\mathbf{k}} + \delta\psi, \quad (20.3)$$

где $\delta\psi$ - малая величина. Пусть функция ψ удовлетворяет условию Блоха с волновым вектором \mathbf{k} и, следовательно, тому же условию удовлетворяет $\delta\psi$. Тогда

$$E[\psi] = E[\psi_{\mathbf{k}}] + \mathcal{O}(\delta\psi)^2 \quad (20.4)$$

Введем вспомогательный функционал

$$F[\phi, \chi] = \int d\mathbf{r} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla\phi^* \cdot \nabla\chi + U(\mathbf{r})\phi^*\chi \right) \quad (20.5)$$

и введем стандартное обозначение

$$(\phi, \chi) = \int d\mathbf{r} \phi^* \chi. \quad (20.6)$$

Тогда функционал $E[\psi]$ запишется как

$$E[\psi] = \frac{F[\psi, \psi]}{(\psi, \psi)}. \quad (20.7)$$

Вариационный принцип следует из того, что для любой функции ϕ , удовлетворяющей условию Блоха с волновым вектором \mathbf{k} , выполняются соотношения

$$\begin{aligned} F[\phi, \psi_{\mathbf{k}}] &= \mathcal{E}_{\mathbf{k}}(\phi, \psi_{\mathbf{k}}), \\ F[\psi_{\mathbf{k}}, \phi] &= \mathcal{E}_{\mathbf{k}}(\psi_{\mathbf{k}}, \phi) \end{aligned} \quad (20.8)$$

Действительно, условие Блоха требует, чтобы подынтегральные выражения в соотношениях (20.8) имели периодичность решетки. Но тогда можно воспользоваться стандартными тождествами интегрирования по частям, по примитивной ячейке C , выражений типа

$$\int_C d\mathbf{r} u \nabla v = - \int_C d\mathbf{r} v \nabla u, \quad (20.9)$$

$$\int_C d\mathbf{r} u \nabla^2 v = \int_C d\mathbf{r} v \nabla^2 u, \quad (20.10)$$

Сделать это нужно так, чтобы оба градиента действовали на функцию ψ_k . После этого, учитывая, что ψ_k удовлетворяет ур. Шредингера (20.2) сразу же получаются формулы (20.8). После этого, подставляя (20.3) напишем

$$\begin{aligned} F[\psi, \psi] &= F[\psi_{\mathbf{k}} + \delta\psi, \psi_{\mathbf{k}} + \delta\psi] = \\ &= F[\psi_{\mathbf{k}}, \psi_{\mathbf{k}}] + F[\delta\psi, \psi_{\mathbf{k}}] + F[\psi_{\mathbf{k}}, \delta\psi] + \mathcal{O}(\delta\psi)^2 = \\ &= \mathcal{E}\{(\psi_{\mathbf{k}}, \psi_{\mathbf{k}}) + (\psi_{\mathbf{k}}, \delta\psi) + (\delta\psi, \psi_{\mathbf{k}})\} + \\ &+ \mathcal{O}(\delta\psi)^2. \end{aligned} \quad (20.11)$$

Кроме того,

$$(\psi, \psi) = (\psi_{\mathbf{k}}, \psi_{\mathbf{k}}) + (\psi_{\mathbf{k}}, \delta\psi) + (\delta\psi, \psi_{\mathbf{k}}) + \mathcal{O}(\delta\psi)^2 \quad (20.12)$$

Поделив (20.11) на (20.12) получим соотношение

$$E[\psi] = \frac{F[\psi, \psi]}{(\psi, \psi)} = \mathcal{E}_{\mathbf{k}} + \mathcal{O}(\delta\psi)^2, \quad (20.13)$$

доказывающее вариационный принцип. Заметим, что равенство $E[\psi_{\mathbf{k}}] = \mathcal{E}_{\mathbf{k}}$ следует из (20.13), если положить величину $\delta\psi = 0$.

20.1.3 Золотое правило Ферми

Оно дает общие правила для вычисления скорости перехода из одного состояния в другое. Переходы осуществляются за счет возмущения, которое может быть независимым от времени (примеси, дефекты структуры) или гармонически зависеть от времени (рассеяние на тепловых колебаниях решетки). В первом случае процессы рассеяния происходят без изменения энергии, а во втором - величина изменения энергии определяется частотой гармонического возмущения. Рассмотрим вначале первый случай. В качестве исходных волновых функций мы будем использовать волновые функции чистой системы (Блоховские волны для электронов в кристалле или плоские волны для свободных электронов). По мере возрастания времени к каждому такому состоянию за счет возмущения будут подмешиваться волновые функции других состояний. Как будет показано ниже, вероятность оказаться в состоянии, отличном от исходного состояния, возрастает линейно во времени.

Исходно ($t = 0$) электрон находится в состоянии с волновой функцией

$$\Psi_i(t) = \psi_i \exp^{-i\varepsilon_i t/\hbar} \quad (20.14)$$

Для нахождения волновой функции электрона при $t > 0$, нужно решить уравнение Шредингера с возмущающим потенциалом:

$$(H_0 + V)\Psi(t) = i\hbar \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) \quad (20.15)$$

Ищем решение по теории возмущений, разлагая $\Psi(t)$ в ряд по собственным волновым функциям невозмущенного гамильтониана, с коэффициентами, зависящими от времени.

$$\Psi(t) = \sum_j a_j(t) \Psi_j(t) \quad (20.16)$$

Подставив (20.16) в (20.15) с учетом того, что $\Psi_j(t)$ являются собственными функциями невозмущенного гамильтониана, получим:

$$i\hbar \sum_j \psi_j \left(\frac{\partial a_j}{\partial t} \right) \exp^{-i\varepsilon_j t/\hbar} = \sum_j V a_j(t) \psi_j \exp^{-i\varepsilon_j t/\hbar} \quad (20.17)$$

Умножив (20.17) на ψ_f и проинтегрировав по координатам, найдем:

$$\left(\frac{da_f}{dt} \right) = \frac{1}{i\hbar} \sum_j a_j(t) V_{fj} \exp^{i\varepsilon_{fj} t/\hbar}. \quad (20.18)$$

Здесь $\varepsilon_{fj} = (\varepsilon_f - \varepsilon_j)$, $V_{fj} = \int \psi_f^* V \psi_j d^3r$. Уравнение (20.18) есть просто другая запись уравнения (20.15)). Будем его решать методом итераций. В качестве нулевого приближения пренебрежем возмущающим потенциалом. Тогда $a_j = \delta_{ij}$. В первом приближении, подставив в правую часть (20.18) результат нулевого приближения и проинтегрировав, получим:

$$a_f(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t V_{fj} \exp^{i\varepsilon_{fj} t'/\hbar} dt' = -\frac{2i}{\varepsilon_{fj}} \exp^{i\varepsilon_{fj} t/(2\hbar)} V_{fj} \sin \left(\frac{\varepsilon_{fj} t}{2\hbar} \right). \quad (20.19)$$

Вероятность обнаружить электрон в конечном состоянии задается квадратом модуля $a_f(t)$:

$$|a_f(t)|^2 = |V_{fj}|^2 \frac{t^2}{\hbar^2} \left[\sin \left(\frac{\varepsilon_{fj} t}{2\hbar} \right) \left(\frac{2\hbar}{t\varepsilon_{fj}} \right) \right]^2 \quad (20.20)$$

Вероятность переходов в единицу времени - это скорость переходов $|a_f(t)|^2/t$. График функции $\frac{1}{t} \frac{\sin^2 \omega t/2}{\omega^2}$, в зависимости от ω , показан на рис. 20.1. По мере увеличения времени кривая становится все более узкой, а площадь под кривой сохраняется. Действительно,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[\frac{\sin x}{x} \right]^2 = \pi$$

Следовательно, уравнение (20.20) можно переписать на боль-

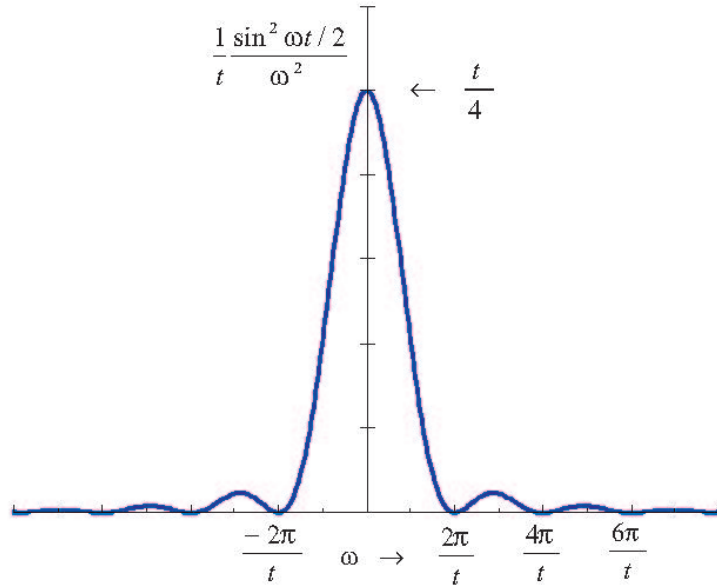


Рис. 20.1: График функции $\frac{1}{t} \frac{\sin^2 \omega t/2}{\omega^2}$ в зависимости от ω .

ших временах как:

$$|a_f(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ft}|^2 t \delta(\varepsilon_{fj}) \quad (20.21)$$

поскольку имеет место

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \alpha t}{t \alpha^2} = \delta(\alpha)$$

Действительно, при $\alpha \neq 0$ этот предел равен нулю. При $\alpha \rightarrow 0$ разложим это отношение по α :

$$\frac{\sin^2 \alpha t}{t\alpha^2} \rightarrow \frac{(\alpha t)^2}{t\alpha^2} = t$$

Отсюда получаем, что вероятность перехода в единицу времени из состояния i в состояние f равна

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \delta(\varepsilon_{fj}). \quad (20.22)$$

Это называется “золотое правило Ферми”. Закон сохранения энергии выполняется только на больших временах.

Теперь рассмотрим возмущение, изменяющееся от времени, для простоты, гармонически

$$V(t) = 2V \cos \omega t = V (\exp^{i\omega t} + \exp^{-i\omega t}). \quad (20.23)$$

Выражение (20.19) теперь изменится таким образом:

$$a_f(t) = -V_{fi} \left\{ \left[\exp^{i(\varepsilon_{fj}/\hbar - \omega)t} - 1 \right] (\varepsilon_{fj} - \hbar\omega)^{-1} + \left[\exp^{i(\varepsilon_{fj}/\hbar + \omega)t} - 1 \right] (\varepsilon_{fj} + \hbar\omega)^{-1} \right\}$$

При вычислении квадрата модуля возникнут три члена. Первый из них останется существовать на больших временах $\delta(\varepsilon_f - \varepsilon_j - \hbar\omega)$, третий превратится в $\delta(\varepsilon_f - \varepsilon_j + \hbar\omega)$, а интерференционный член, содержащий обе частоты ω и $-\omega$ на больших временах обратится в нуль.

Золотое правило Ферми запишется как

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_j - \hbar\omega). \quad (20.24)$$

20.1.4 Приближение Хартри

Для решения задачи описания электронов в металле вместо простого одноэлектронного ур-я Шредингера нужно было использовать уравнение для многочастичной волновой функции

$\Psi(r_1s_1, r_2s_2, \dots, r_Ns_N)$ для всех N электронов в металле (s_j - спиновые индексы):

$$H\Psi = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \Psi - Ze^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} \Psi \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \Psi = E\Psi \quad (20.25)$$

Здесь второй член в круглых скобках - притягивающий потенциал голых ядер, закрепленных в позициях \mathbf{R} , а последнее слагаемое описывает взаимодействие электронов друг с другом. Такое уравнение, конечно, решать безнадежно. Хотелось бы свести задачу к одноэлектронному уравнению с некоторым потенциалом $U(\mathbf{r})$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (20.26)$$

Ясно, что такой потенциал должен включать, как минимум, потенциалы ионов решетки

$$U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) = -Ze^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} \quad (20.27)$$

Но пока в нем нет взаимодействий между электронами. Представим все остальные электроны как непрерывное желе из заряда с плотностью ρ , тогда в создаваемом ими поле пот. энергия данного электрона равна

$$U^{\text{el}}(\mathbf{r}) = -e \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (20.28)$$

Продолжая считать электроны независимыми, понимаем, что каждый из них, находящийся на уровне с волновой функцией ψ_i дает вклад

$$\rho_i(\mathbf{r}) = -e|\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (20.29)$$

в полную плотность заряда

$$\rho(\mathbf{r}) = -e \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (20.30)$$

где суммирование идет по всем занятым одноэлектронным уровням. Подставляя (20.30) в (20.28) получаем одноэлектронное уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) + \left[e^2 \sum_j \int d\mathbf{r}' |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (20.31)$$

Система таких уравнений (по одному для каждого занятого одноэлектронного уровня $\psi_i(\mathbf{r})$) называется уравнениями Хартри. Это нелинейные уравнения для одноэлектронных волновых функций и энергий. Ее используют для практических вычислений при помощи итераций. Вначале делают некоторое предположение о виде U^{el} (член в квадратных скобках в (20.31)) и затем находят решение. По получившимся волновым функциям $\psi_i(\mathbf{r})$ рассчитывается новый потенциал U^{el} и решается новое ур. Шредингера. Такую процедуру нужно повторять до тех пор, пока последующие итерации перестанут существенно изменять потенциал. Даже столь грубая аппроксимация приводит к сложным численным расчетам. Однако, есть свойства эл-эл взаимодействия, которые нельзя описать в приближении самосогласованного поля. Уравнения Хартри не учитывают конкретное расположение остальных $N - 1$ электронов, учитывая лишь их усредненное значение по всем положениям.

20.1.5 Приближение Хартри-Фока

Вначале рассмотрим это на простом уровне, т.е. на языке оригинальных работ 1930х годов [1, 3, 2, 4], а затем - на более компактном языке вторичного квантования [5, 6, 7].

Уравнения Хартри (20.31) имеют принципиальный, но не очевидный недостаток. Для его выявления вернемся к точному N -электронному уравнению Шредингера. и преобразуем его к эквивалентному вариационному виду. Тогда точным решением уравнения $H\Psi = E\Psi$ будет любое состояния Ψ , на котором достигается стационарное значение величины

$$\langle H \rangle_{\Psi} = \frac{(\Psi, H\Psi)}{\langle \Psi, \Psi \rangle}, \quad (20.32)$$

где

$$(\Psi, \Phi) = \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} \int dr_1 \dots dr_N \Psi^*(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_N s_N) \Phi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_N s_N), \quad (20.33)$$

В частности, волновой функцией основного состояния является такая функция Ψ , которая минимизирует величину (20.31). Поэтому будем искать приближенное основное состояние путем минимизации (20.31) не по всем Ψ , а только по волновым функциям с наиболее удобной для вычислений формой.

Задача

Показать, что уравнения Хартри следуют из минимизации (20.31) по всем функциям Ψ вида

$$\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_N s_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i s_i), \quad (20.34)$$

где ψ_i - совокупность ортонормированных одноэлектронных волновых функций. Т.о. уравнения Хартри дают наилучшее приближение к полной N -электронной волновой функции на

классе функций, представимых в виде простого произведения одноэлектронных функций.

Однако, волновая функция (20.34) несовместима с принципом Паули, который требует, чтобы функция Ψ меняла знак при перестановке любых двух ее аргументов (любых двух ее аргументов)

$$\Psi(r_i s_i, \dots, r_i s_i, \dots, r_j s_j, \dots, r_N s_N) = -\Psi(r_1 s_1, \dots, r_j s_j, \dots, r_i s_i, \dots, r_N s_N) \quad (20.35)$$

Простейшая антисимметризация достигается заменой пробной волновой функции (20.34) слэттеровским детерминантом, составленным из одноэлектронных волновых функций. Это антисимметризованное произведение запишем в компактном виде как детерминант матрицы $N \times N$ (мы уже это проделывали в Главе 19-1). Поскольку детерминант меняет знак при перестановке любых двух столбцов, то требование антисимметрии выполняется автоматически.

$$\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_N s_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1 s_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2 s_2) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_N s_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1 s_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2 s_2) & \dots & \psi_2(\mathbf{r}_N s_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1 s_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2 s_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) \end{vmatrix} \quad (20.36)$$

Простые, но громоздкие вычисления (которые лучше делать в технике вторичного квантования), показывают, что если энергия (20.32) определяется состояниями вида (20.36) с ортонормированными одноэлектронными волновыми функциями ψ_1, \dots, ψ_N ,

то результат таков:

$$\begin{aligned}
\langle H \rangle_{\Psi} &= \sum_i \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 - \\
&- \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta_{s_i s_j} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{20.37}$$

Заметим, что последнее слагаемое в (20.37) отрицательно. Минимизируя (20.37) по отношению к ψ_i^* (задача 2) получаем обобщение уравнений Хартри, известное как уравнения Хартри-Фока:

$$\begin{aligned}
&- \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) + U^{\text{el}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) - \\
&- \sum_j \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) \delta_{s_i s_j} = \mathcal{E}_i \psi_i(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{20.38}$$

где потенциал U^{el} определяется выражениями (20.28) и (20.30).

Третье слагаемое в левой части уравнения называется обменным членом. Он нелинеен по ψ , но в отличие от прямого члена U^{el} вида $V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$, он имеет более сложную структуру $\int V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'$, т.е. является интегральным оператором. В результате, уравнения Хартри-Фока крайне сложны для решения. Единственным исключением является случай газа свободных электронов. В этом случае периодический потенциал равен нулю или постоянен, и в качестве ψ_i можно выбрать набор ортонормированных плоских волн. (Решение также находится для волн спиновой плотности).

Теория Хартри-Фока для свободных электронов

Решением ур-я Хартри-Фока для свободных электронов является слэтеровский детерминант, составленный из набора плоских волн

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \times \text{спиновая функция} \quad (20.39)$$

В этом наборе нужно учесть все плоские волны с $|\mathbf{k}_i| < |k_F|$ и для каждого k_i учесть две ориентации спина. Почему это так просто? Потому что если плоские волны служат решением, то электронная плотность заряда, определяющая величину U^{el} , постоянна. Кроме того, в модели свободных электронов ионы описываются как постоянный фон положительного заряда, плотность которого плотности электронов. Поэтому потенциал электронов сокращается с потенциалом ионов $U^{\text{ion}} + U^{\text{el}} = 0$. Остается только обменный член, который легко вычислить, записав кулоновское взаимодействие через фурье-образ :

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{4\pi e^2}{V} \sum_q \frac{1}{q^2} e^{iq \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \rightarrow 4\pi e^2 \int \frac{dq}{(2\pi)^3} \frac{1}{q^2} e^{iq \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}. \quad (20.40)$$

Если разложение (20.40) подставит в обменный интеграл в (20.38) и все ψ_i считать плоскими волнами типа (20.39), то левая сторона (20.38) принимает вид

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}_i)\psi_i, \quad (20.41)$$

где

$$\begin{aligned}\mathcal{E}(\mathbf{k}) &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{V} \sum_{k' < k_F} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} = \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \int_{k' < k_F} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{2e^2}{\pi} k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right)\end{aligned}\quad (20.42)$$

и

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \quad (20.43)$$

Итак, плоские волны действительно являются решением уравнения (20.38), а энергия одноэлектронного уровня с волновым вектором \mathbf{k} дается формулой (20.42). Функция $F(x)$ показана на Рис. (20.2), а энергия на Рис. (20.3). На рис. (20.2) производная логарифмически обращается в бесконечность при $x = 1$. Эта слабая расходимость ничему не мешает, она обсуждается далее.

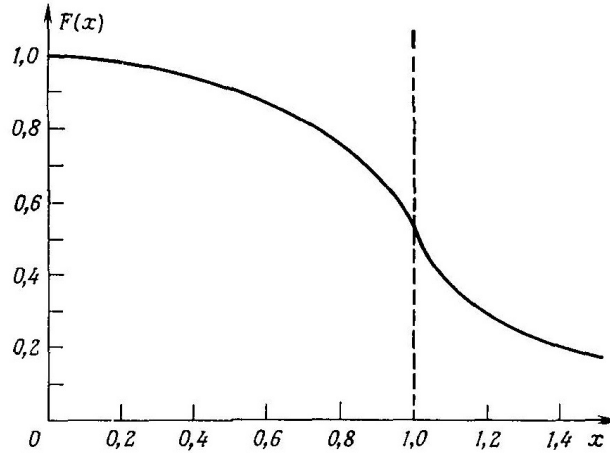


Рис. 20.2: График функции $F(x)$ (20.43)

Обсудим полученные результаты.

1. Хотя одноэлектронные состояния Хартри-Фока остаются плоскими волнами, но энергия электрона на уровне $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ теперь равна $\hbar^2 k^2/2m$ плюс член, описывающий эффекты $e - e$ взаимодействия. Рассчитывая вклад взаимодействия в полную энергию N -электронной системы нужно просуммировать поправку по всем $k < k_F$, умножить ее на 2 (два спиновых уровня) и поделить на 2, поскольку при присуммировании каждая пара учитывалась дважды. В результате получим

$$E = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{\pi} \sum_{k < k_F} \left[1 + \frac{k_F^2 - k^2}{2k k_F} \ln \left| \frac{k_F + k}{k_F - k} \right| \right]. \quad (20.44)$$

Первый член - это энергия свободного электронного газа в теории Зоммерфельда. В расчете на 1 электрон она равна

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} \mathcal{E}_F, \quad \mathcal{E}_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \left(\frac{e^2}{2a_0} \right) (k_F a_0)^2$$

где $T_F = \mathcal{E}_F/k_B = [58.2 \cdot (a_0/r_s)^2] \times 10^4 \text{К}$. Представив второе слагаемое в виде интеграла можно его вычислить

$$E = N \left[\frac{3}{5} \mathcal{E}_F - \frac{3 e^2 k_F}{4 \pi} \right] \quad (20.45)$$

Обычно этот результат записывают в ридбергах $1Ry = e^2/2a_0 = 13.6\text{эВ}$ и используют безразмерный параметр $r_s^* = r_s/a_0$

$$\frac{E}{N} = \frac{e^2}{2a_0} \left[\frac{3}{5} (k_F a_0)^2 - \frac{3}{2\pi} (k_F a_0) \right] = \left[\frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0.916}{(r_s/a_0)} \right] Ry \quad (20.46)$$

В 3D металлах отношение $r_s/a_0 \sim 2 \div 6$, поэтому вклад взаимодействия в энергию сопоставим с кинетической энергией. В 2D системах низкой плотности и с тяжелыми носителями

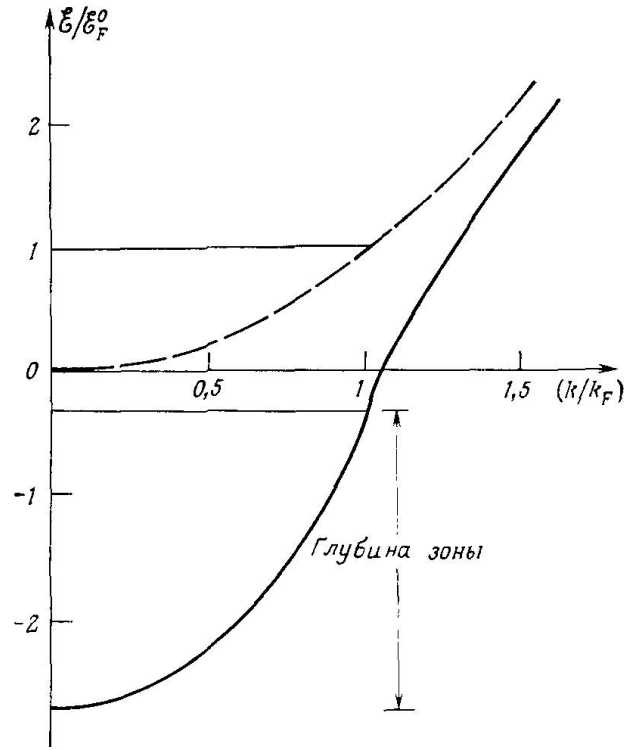


Рис. 20.3: Энергия Хартри-Фока (20.42) для $r_s = 4$

(электроны в Si, дырки в GaAs и т.п.) r_s/a_0 доходит до 10 - 50 и вклад энергии взаимодействия доминирует.

2. В (20.46) был приведен первый член обменной энергии Хартри-Фока. Значения нескольких следующих членов разложения энергии основного состояния при малых r_s/a_0

$$\frac{E}{N} = \left[\frac{2.21}{(r_s^*)^2} - \frac{0.916}{r_s^*} + 0.0622 \ln(r_s^*) - 0.096 + \mathcal{O}(r_s^*) \right] \text{Ry}, \quad (20.47)$$

где $r_s^* = (r_s/a_0)$. Первые два члена в разложении (20.47) называют обменной энергией Хартри-Фока, остальные члены - корреляционной энергией.

В некоторых учебниках можно найти утверждение о том,

что корреляционная энергия не имеет отдельного физ. смысла, а просто показывает какую ошибку мы допускаем, если пользуемся приближением первого порядка. Но более правильно то, что приближение Хартри игнорирует электронные корреляции, т.е. N - электронное распределение вероятности распадается на произведение N - одноэлектронных корреляций. Хотя волновая функция Х-Ф (20.36) не распадается на подобное произведение, то значит электронные корреляции уже учитываются на этом уровне. Тем не менее, по определению, корреляционная энергия не включает в себя вклад “обмена”, а содержит поправки, выходящие за рамки теории Х-Ф. Мы к этому вернемся и рассмотрим корреляционную энергию более подробно в рамках приближения RPA.

3. Энергию Хартри-Фока можно представить в виде

$$\frac{\mathcal{E}_k}{\mathcal{E}_F^0} = [x^2 - 0.663 (r_s^* F(x))],$$

где $x = k/k_F$.

Из Рис. 20.3 видно, что обменный член не только понизил энергию свободных электронов, но и увеличил глубину зоны (от 1 до 2.3 в единицах \mathcal{E}_F^0). Однако, этот результат не подтверждается экспериментально.

4. Уравнения (20.42) обладают одной неприятной особенностью: производная $\partial\mathcal{E}/\partial k$ логарифмически расходится при $k = k_F$ (Рис. 20.3). Поскольку $(1/\hbar)\partial\mathcal{E}/\partial k|_{k=k_F}$ есть скорость электронов, отвечающих за физические свойства металлов, то этот результат нефизичен. Наличие такой расходимости в энергии приводило бы к тому, что при низкой температуре электронная теплоемкость была бы $\propto T/|\ln T|$, а не $\propto T$. Эта искусственная расходимость возникает из-за слишком большого радиуса действия кулоновской силы, пропорциональной обрат-

ному квадрату расстояния. При учете эффектов экранировки такая нефизичная расходимость исчезает.

Литература

- [1] Д. Пайнс, *Элементарные возбуждения в твердых телах*, М., Мира, 1965. [D. Pines, *Elementary Excitations in Solids*, N.Y. 1963]
- [2] D. R. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 89 (1928).
- [3] V. A. Fock, Zs. Phys. **61**, 126 (1930.)
- [4] Ф. Зейц (F. Seitz), *Современная теория твердого тела*, М. -Л. (1949).
- [5] А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, *Методы квантовой теории поля в статистической физике*, М. ,
- [6] G. D. Mahan, *Many particle physics*, Kluwer/Plenum 3rd edition (2000). ISBN 0-306-46338-5 (2004).
- [7] Ч. Киттель, *Квантовая теория твердых тел*, М., Наука, 1967
- [8] R. Kubo, Canad. J Phys. **34** 1274 (1956).
- [9] R. Kubo, J Phys. Soc. Japan **12** 570 (1957).