

Лекция 2.

Энергия ионной решетки. Представление чисел заполнения для электронного газа. Операторы рождения и уничтожения. Антicomмутатор. Оператор числа частиц. Кинетическая энергия электронов.

$$E_i \approx -N \frac{9 Z^2 e^2}{10 R_0}$$

Вернемся к полному гамильтониану системы.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_i + V_{ii} + \hat{V}_{ei} \rightarrow \hat{T}_e + \left(\hat{V}_{ee} + V_{ii} + \hat{V}_{ei} \right) \Big|_{\vec{q} \neq 0} + \frac{b}{\Omega_0} ZN$$

$T_i = 0$ - принцип адиабатического приближения по отношению к электронам. $\rightarrow c$

учетом электронейтральности (глобальной и локальной). $\left(\hat{V}_{ee} + V_{ii} + \hat{V}_{ei} \right) c$

точностью $\sim 10^{-8} \approx N^{-1/3}$. $b > 0$, кроме случая, когда ион-протон, а так - b - отвечает за отталкивание (положительная величина).

При условии, что *полный* заряд всех ионов погашен (иначе система бы разлетелась),

$$E_i \equiv V_{ii} \Big|_{q \neq 0} = \frac{1}{2} \sum_{n \neq n_1=1}^N \sum_{\vec{q} \neq 0} \frac{4\pi Z^2 e^2}{\Omega q^2} e^{i\vec{q}(\vec{R}_n - \vec{R}_{n_1})} \sim \dots \approx -\frac{9}{10} \frac{Z^2 e^2}{R_0} \cdot N .$$

автоматически получили минус для такой системы.

Введем систему единиц:

$$\Omega_0 = \frac{4\pi}{3} R_0^3 = Z \cdot \frac{4\pi}{3} r_e^3 \rightarrow R_0 = r_e Z , \quad Z \text{ -на каждый ион в ячейке приходится}$$

Z электронов.

Тогда r_e зависит от электронной плотности. Обезразмерим это выражение, введя боровский радиус:

$$E_i \approx -\frac{9}{10} \frac{e^2}{r_e} \cdot Z^{5/3} \cdot N \approx -\frac{9}{10} \frac{e^2}{a_a r_s} \cdot Z^{5/3} \cdot N$$

$$r_e = a_{\bar{b}} r_s ; \quad a_{\bar{b}} = \frac{\hbar^2}{m e^2} \quad \text{Здесь боровский радиус является только}$$

единицей размерности длины.

Энергию удобно измерять в, естественных единицах , связанных с энергией атома

водорода, так называемых ридбергах ($\frac{e^2}{a_0} = 2Ry$; $\frac{me^4}{2\hbar^2} = Ry$).

. Таким образом $E_i \approx -\frac{1,8}{r_s} Z^{5/3} N \cdot Ry$, получили числовой коэффициент,

зависящий только от электронной плотности.

Результат расчета по методу Эвальда для гранцентрированной кубической решетки:

$$E_i \approx -\frac{1,792}{r_s} Z^{5/3} N \cdot Ry .$$

Для разной формы элементарных решеток эта энергия, конечно, несколько отличается:

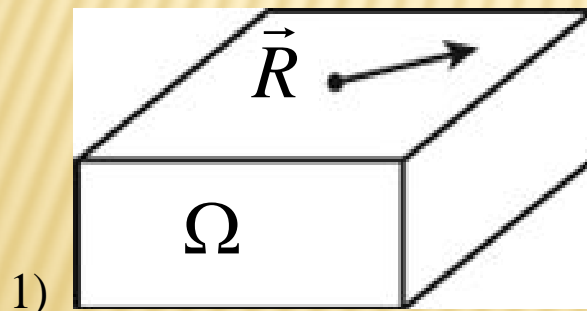


. Чем ближе к сферической форме, тем лучше работает наше приближение:

$$\widehat{T}_e = \sum_{\alpha=1}^{ZN} \frac{\widehat{P}_\alpha^2}{2m}, \quad \widehat{\vec{P}}_\alpha = -i\hbar\nabla_\alpha, \quad \alpha - \text{номер электрона.}$$

Нам необходимо теперь где-то взять волновую функцию (многоэлектронную!), и посчитать диагональный элемент кинетической энергии. Получить многочастичную функцию мы точно не можем, поэтому надо делать какое-то приближение.

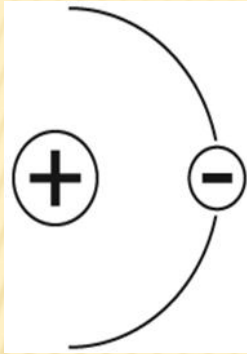
Сохраняя число электронов неизменным, представим кинетическую энергию как совокупность одноэлектронных вкладов. Одноэлектронная задача решается точно, например, задача о состоянии свободного электрона в заданном объеме:



$$\rightarrow \Psi_k = \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\sqrt{\Omega}}, \quad \varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad . \text{ Квантовым числом}$$

является волновой вектор \vec{k} .

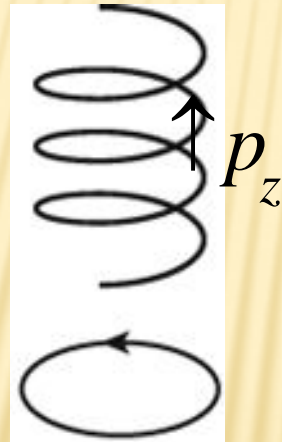
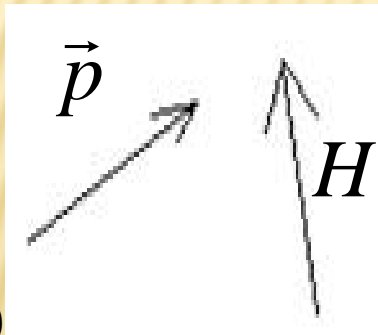
2)



$$\left\{ \begin{array}{l} E_{nes} \\ \Psi_{nes} \end{array} \right.$$

атом водорода

3)



$n=0,1,2,\dots,\infty$ Задача Ландау (электрон во

внешнем магнитном поле).

Вместо суммы по частицам возникает сумма по состояниям:

$$\hat{T}_e = \sum_{\substack{k_1 \\ k_2}} \underbrace{\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} \right)_{k_1 k_2}}_{\substack{\text{матричный} \\ \text{элемент}}} \hat{a}_{k_1}^+ \hat{a}_{k_2}, \text{ где } \hat{a}_{k_1}^+ \text{ и } \hat{a}_{k_2} \text{ операторы уничтожения и рождения}$$

одного электронного состояния.

Все возможные числа заполнения электронов принимают всего два значения :0 и 1 – в отличие от бозонных систем.

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} \right)_{\substack{\vec{k}_1 \sigma_1 \\ \vec{k}_2 \sigma_2}} = \delta_{\sigma_2 \sigma_1} \delta_{\vec{k}_1 \vec{k}_2} \left(\frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} \right) \equiv \delta_{\sigma_1 \sigma_2} \delta_{\vec{k}_1 \vec{k}_2} \varepsilon_{k_1}$$

$$\sigma_1 = \sigma_2 = +1$$

$$\sigma_1 = +1, \sigma_2 = -1$$

$$\sigma_1 = -1, \sigma_2 = +1$$

$$\sigma_1 = \sigma_2 = -1$$

$\hat{a}_i \Psi_{n_i} = n_i \Psi_{(1-n_i)}$ - введем оператор поглощения таким образом (он может

действовать только на состояние с $n_i = 1$, тогда мы получим Ψ_0); так определенное действие оператора автоматически учитывает «фермиевость» частиц.

$\hat{a}_i^+ \Psi_{n_i} = (1-n_i) \Psi_{(1-n_i)}$ аналогично.

$\hat{a}_i^+ \hat{a}_i \Psi_{n_i} = n_i \hat{a}_i^+ \Psi_{(1-n_i)} = n_i (1-1+n_i) \Psi_{n_i} = n_i \Psi_{n_i}$, n_i не в квадрате, т.к. n_i

принимает значение 0, 1; можно оставить первую степень.

Оператор $\left(\widehat{a}_i^+ \widehat{a}_i \right)$ является диагональным по отношению к любому состоянию и собственным значением имеет $n_i \Rightarrow$ можно записать:

$$\widehat{N}_i \Psi_{n_i} \equiv \left(\widehat{a}_i^+ \widehat{a}_i \right) \Psi_{n_i} = n_i \Psi_{n_i} ; \widehat{N}_i - \text{оператор числа частиц.}$$

$$\widehat{a}_i^+ \widehat{a}_i \Psi_{n_i} = (1 - n_i) \left(\widehat{a}_i \Psi_{(1-n_i)} \right) = (1 - n_i) (1 - n_i) \Psi_{1-(1-n_i)} = (1 - n_i) \Psi_{n_i}$$

Если сложить эти два равенства, получим

$$\left\{ \widehat{a}_i \widehat{a}_i^+ \right\} \equiv \widehat{a}_i \widehat{a}_i^+ + \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_i = 1 - \text{антикоммутирует.}$$

Для баз. операторов получим коммутатор

$$\left\{ \widehat{a}_i \widehat{a}_i \right\} = \left\{ \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_i^+ \right\} = 0 ; \left\{ \widehat{a}_i \widehat{a}_i^+ \right\} = \delta_{ij}$$

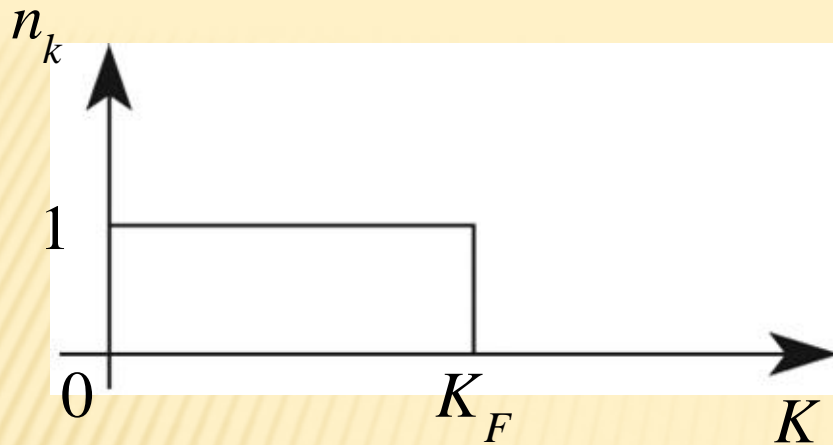
Матричный элемент:
$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} \right)_{k_1 k_2} = \sum \int d\tau \Phi_{k_1}^+ (\dots, \tau) \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m}}_{\hat{A}(\tau)} \Phi_{k_2} (\dots, \tau)$$

$$\hat{A} = \sum_{\alpha} \hat{A}(\vec{r}_{\alpha}) = \sum_{\substack{k_1 \\ k_2}} \left(\hat{A}(\vec{r}) \right)_{k_1 k_2} \hat{a}_{k_1}^+ \hat{a}_{k_2}$$

Из трех задач (одноэлектронных) нам подходит только свободный электрон в металле, хотя такой подход формально подходит для всех трех случаев.

$$n_k = \begin{cases} 1, & 0 \leq K \leq K_F \\ 0, & K > K_F \end{cases} \quad \text{Изначально подразумевается } T=0. \quad K_F \text{ - фермиевский}$$

K , определяется числом e^- (ZN).



$$\begin{aligned}
 K_1 &\rightarrow \vec{K}_1, \sigma_1 \\
 K_2 &\rightarrow \vec{K}_2, \sigma_2
 \end{aligned}$$

Волновой вектор и спин –

два квантовых числа. Тогда волновая функция $\Phi_{k_1}(\dots, \tau) \equiv \frac{e^{i\vec{k}_1 \vec{r}}}{\sqrt{\Omega}} \hat{\chi}_{\sigma_1}(\xi)$;

$$\hat{\chi}_{\sigma}(\xi) = \begin{cases} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, & \sigma = +1 \\ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, & \sigma = -1 \end{cases}$$

Спиновые волновые функции образуют полный

ортонормированный набор (т.к. они собственные функции оператора спина). Здесь σ меряется в единицах $\frac{\hbar}{2}$; поэтому пишем не $\frac{1}{2}$, а 1. ξ - номер элемента в строке или столбце.

$$\Phi_{k_2}(\dots, \tau) \equiv \frac{e^{i\vec{k}_2 \vec{r}}}{\sqrt{\Omega}} \hat{\chi}_{\sigma_2}(\xi)$$

$$\hat{T}_e = \sum_{\substack{\vec{k}_1 \vec{k}_2 \\ \sigma_1 \sigma_2}} \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} \right)_{\substack{\vec{k}_1 \sigma_1 \\ \vec{k}_2 \sigma_2}} \hat{a}_{\vec{k}_1}^+ \hat{a}_{\vec{k}_2} ;$$

Вычислим матричный элемент кинетической энергии

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} \right)_{\substack{\vec{k}_1 \sigma_1 \\ \vec{k}_2 \sigma_2}} \equiv \sum_{\xi} \int d\vec{r} \frac{e^{-i\vec{k}_1 \vec{r}}}{\sqrt{\Omega}} \hat{\chi}_{\sigma_1}^+(\xi) \frac{\hat{p}^2}{2m} \cdot \frac{e^{-i\vec{k}_1 \vec{r}}}{\sqrt{\Omega}} \hat{\chi}_{\sigma_1}(\xi)$$

$$\hat{\chi}_{\sigma}^+(\xi) = \{(1,0) \text{ или } (0,1)\}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} \right)_{\substack{\vec{k}_1 \sigma_1 \\ \vec{k}_2 \sigma_2}} &= \underbrace{\left\{ \sum_{\xi} \hat{\chi}_{\sigma_1}^+(\xi) \hat{\chi}_{\sigma_2}^+(\xi) \right\}}_{\delta_{\sigma_1 \sigma_2}} \cdot \frac{1}{\Omega} \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}_1 \vec{r}} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right) e^{i\vec{k}_1 \vec{r}} = \\
&= \delta_{\sigma_1 \sigma_2} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{1}{\Omega} \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}_1 \vec{r}} \left(\Delta e^{i\vec{k}_2 \vec{r}} \right) = \delta_{\sigma_1 \sigma_2} \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m} \underbrace{\int d\vec{r} e^{-i(-\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \vec{r}}}_{\delta_{\vec{k}_2, \vec{k}_1}} \\
& \left(i\vec{k}_2 \right)^2 e^{i\vec{k}_2 \vec{r}} = -\vec{k}_2^2 e^{i\vec{k}_2 \vec{r}}
\end{aligned}$$

Таким образом, для оператора кинетической энергии во вторичном квантовании получаем:

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} \right)_{\substack{\vec{k}_1 \sigma_1 \\ \vec{k}_2 \sigma_2}} = \delta_{\sigma_2 \sigma_1} \delta_{\vec{k}_1 \vec{k}_2} \left(\frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} \right) \equiv \delta_{\sigma_1 \sigma_2} \delta_{\vec{k}_1 \vec{k}_2} \varepsilon_{k_1},$$

где $\varepsilon_{k_1} \equiv \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m}$.

$$\sum_{\xi} \hat{\chi}_{\sigma_1}^+(\xi) \hat{\chi}_{\sigma_2}(\xi) = \begin{pmatrix} a^* & b^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix} = a^*c + b^*d = \begin{cases} (1,0) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1+0=1, \\ (1,0) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0+0=0, \\ (0,1) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0+0=0, \\ (0,1) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0+1=1, \end{cases}$$

при

$$\begin{aligned} \sigma_1 = \sigma_2 = +1 \\ \sigma_1 = +1, \sigma_2 = -1 \\ \sigma_1 = -1, \sigma_2 = +1 \\ \sigma_1 = \sigma_2 = -1 \end{aligned}, \text{соответственно.}$$

Продолжим вычисление кинетической энергии.

$$\hat{T}_e = \sum_{\alpha} \dots = \sum_{\substack{\vec{k}_1, \vec{k}_2 \\ \sigma_1, \sigma_2}} \delta_{\sigma_1 \sigma_2} \delta_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \varepsilon_{k_1} \hat{a}_{\vec{k}_1}^+ \hat{a}_{\vec{k}_2} = \sum_{\vec{k}, \sigma} \varepsilon_k \hat{a}_{\vec{k}}^+ \hat{a}_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k}, \sigma} \varepsilon_k \hat{N}_{\vec{k}}^{\sigma}$$

Обозначим,

$$|\{n\}\rangle \equiv |n_1, n_2, \dots, n_{N_e}\rangle$$

Окончательно выражение для кинетической энергии электронов примет вид

$$\begin{aligned}
 E_e^{(0)} &\equiv \langle \{n\} | \sum_{\vec{k}} \varepsilon_k \widehat{N}_{\vec{k}\sigma} | \{n\} \rangle = \sum_{\vec{k}_1\sigma} \varepsilon_k \underbrace{\langle \{n\} | \widehat{N}_{\vec{k}\sigma} | \{n\} \rangle}_{\langle n_1, n_2, \dots, n_{k-1}, n_k, n_{k+1}, \dots |} = \\
 &= \sum_{\vec{k}\sigma} \varepsilon_k \underbrace{\langle \{n\}^k, \{n\}^k \rangle}_{\text{произвед.1}} \underbrace{\langle n_k | \widehat{N}_{\vec{k}\sigma} | n_k \rangle}_{n_k \langle n_k | n_k \rangle = 1} = \sum_{\vec{k}_1\sigma} \varepsilon_k n_k = \\
 &= \underbrace{\left(\sum_{\sigma} 1 \right)}_2 \left(\underbrace{\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d\vec{k}}_{\sum_{\vec{k}} ; d\vec{k} = k^2 dk d\Omega_{\vec{k}}} \cdot \varepsilon_k \cdot n_k \right) = 2 \cdot \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \left(\int d\Omega_{\vec{k}} \right) \int dk k^2 \varepsilon_k n_k = \\
 &= \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{k_F} dk \cdot k^2 \cdot \frac{\pi^2 k^2}{2m} \cdot 1 = 2 \cdot \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \cdot 4\pi \cdot \frac{\pi^2}{2m} \cdot \frac{k_F^5}{5} = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{5} \frac{\pi^2 k_F^5}{2m}
 \end{aligned}$$

Итак,

$$E_e^{(0)} = \langle \{n\} | \sum_{\vec{k}, \sigma} \widehat{N}_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} | \{n\} \rangle = 2 \cdot \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \cdot 4\pi \cdot \frac{1}{5} \cdot \frac{\pi^2 k_F^5}{2m}$$

Введем теперь оператор числа электронов

$$\widehat{N}_e = \sum_{\alpha=1}^{N_e} \delta(\vec{r} - \vec{r}_\alpha) = \sum_{\substack{\vec{k}_1 \sigma_1 \\ \vec{k}_2 \sigma_2}} (\delta(\vec{r} - \vec{r}_1))^{\vec{k}_1 \sigma_1} \hat{a}_{\vec{k}_1}^+ \hat{a}_{\vec{k}_2} ;$$

При этом мы опять воспользовались вторичным квантованием.

$\widehat{N}_e = ZN$ - оператор числа электронов.

Вычислим, как и раньше, матричный элемент:

$$\begin{aligned} (\delta(\vec{r} - \vec{r}_1))^{\vec{k}_1 \sigma_1} &= \sum_{\xi} \int d\vec{r}_1 \frac{e^{-i\vec{k}_1 \vec{r}_1}}{\sqrt{\Omega}} \hat{\chi}_{\sigma_1}(\xi) \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) \frac{e^{i\vec{k}_2 \vec{r}_1}}{\sqrt{\Omega}} \hat{\chi}_{\sigma_2}(\xi) = \\ &= \left[\sum_{\xi} \hat{\chi}_{\sigma_1}^+(\xi) \hat{\chi}_{\sigma_2}(\xi) \right] \underbrace{\frac{1}{\Omega} \int d\vec{r}_1 e^{i(-\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \vec{r}_1} \delta(\vec{r} - \vec{r}_1)}_{\frac{e^{i(-\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \vec{r}}}{\Omega}} \end{aligned}$$

Действуя оператором \widehat{a}_{k_2} на набор состояний, мы можем уменьшать n_{k_2} на 1 только

внутри ферми-сферы; Затем с помощью оператора $\widehat{a}_{k_1}^+$ можем увеличить n_{k_1} на 1 только

если k_1 - снаружи сферы или единственное уменьшенное состояние внутри, то есть k_2 .

Если электрон «родится» вновь внутри сферы, получим исходное состояние.

Чтобы матричный элемент не равнялся нулю, $\widehat{a}_{k_1}^+$ должен действовать на состояния k_2 ,

т.е. «исправлять» результат действия \widehat{a}_{k_2} .

Таким образом,

$$\langle \{n\} | \widehat{a}_{\vec{k}_1 \sigma}^+ \widehat{a}_{\vec{k}_2 \sigma} | \{n\} \rangle = \delta_{\vec{k}_1 \vec{k}_2} \langle \{n\} | \widehat{a}_{\vec{k}_1 \sigma}^+ \widehat{a}_{\vec{k}_2 \sigma} | \{n\} \rangle = \delta_{\vec{k}_1 \vec{k}_2} \widehat{N}_{\vec{k} \sigma}$$

продолжим вычисления,

$$\left(= \right) \sum_{\substack{\vec{k}_1 \vec{k}_2 \\ \sigma}} \frac{e^{i(-\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \vec{r}}}{\Omega} \delta_{\vec{k}_1 \vec{k}_2} \langle \{n\} | \widehat{N}_{\vec{k} \sigma} | \{n\} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_{\sigma} \sum_{\vec{k}} \langle \{n\} | \widehat{N}_{\vec{k} \sigma} | \{n\} \rangle$$