Лекция 6.

Поправки высших порядков в энергии электрон-электронного взаимодействия. Электрон-ионное взаимодействие в неоднородном случае. Оператор смещений ионов во вторичном квантовании.

$$E_e^{(1)} = -\frac{1}{2}\sum_{\vec q \neq 0}\frac{4\pi e^2}{\Omega q^2}\sum_{\vec k_1 \sigma} n_k n_{k-q} = -e^2 \sum_{\vec k \neq \vec k_1} \underbrace{\frac{4\pi}{\Omega\left|\vec k - \vec k_1\right|^2}}_{\text{это Фурье-образ функции } \frac{1}{R}} n_k n_{k-1} = (**)$$

(Переобозначим $k - q = k_1;\quad q = k - k_1.$)

$$(**) = e^2 \sum_{\vec k \neq \vec k_1} \underbrace{\int d\vec R \frac{e^{-i\left(\vec k - \vec k_1\right)\vec R}}{\Omega R}}_{\frac{4\pi}{\Omega\left|\vec k - \vec k_1\right|^2}} \cdot n_k n_{k-1} \approx$$

(В этом интеграле $\vec k \neq \vec k_1$, иначе – расходимость. Поэтому это ограничение можно снять (и так выполняется).)

$$\approx e^2 \frac{1}{\Omega}\int \frac{d\vec R}{R}\sum_{\vec k}\sum_{\vec k_1}\left(e^{i\vec k \vec R} n_k\right)\left(e^{i\vec k_1 \vec R} n_{k_1}\right) = (***)$$

Мы перешли к таким суммам с точностью до $\dfrac{1}{N_e}$; кулоновская особенность перешла в

$\dfrac{1}{R}$ при $R \to 0.$

Ранее мы уже считали

$$\sum_{\vec{k}}\sum_{\vec{k}_1}\left(e^{i\vec{k}\vec{R}}n_k\right)\left(e^{i\vec{k}_1\vec{R}}n_{k_1}\right)=\left|\sum_{\vec{k}}e^{i\vec{k}\vec{R}}n_k\right|^2=\frac{9}{4}N_e^2\left.\left(\frac{\sin z-z\cos z}{z^3}\right)^2\right|_{z=k_F R}$$

$$(***)=-\frac{e^2}{\Omega}\frac{9}{4}N_e^2\int\frac{d\vec{R}}{R}\frac{(\sin z-z\cos z)^2}{z^6}=-\frac{e^2}{\Omega}\frac{9}{4}N_e^2\frac{1}{k_F^2}\int_0^\infty\frac{4\pi \cancel{R_{k_F}^2}\,dR_{k_F}}{\cancel{R}}\frac{(\sin z-z\cos z)^2}{z^{\cancel{6}5}}$$

(Обезразмерили R, добавив нужное количество k_F)

$$=-\frac{e^2}{\Omega}\frac{9}{4}N_e^2\frac{4\pi}{k_F^2}\underbrace{\int_0^\infty dz\frac{\left(\sin z-z\cos z\right)^2}{z^5}}_{\left(\text{обозначим}\right)\quad I}$$

$$\left(\frac{\sin z}{z}\right)'=\frac{\cos z}{z}-\frac{\sin z}{z^2}=-\frac{1}{z^2}\left(\sin z-z\cos z\right)$$

Штрих означает производную по z;

$$\left(\frac{\sin z}{z}\right)''=-\frac{\sin z}{z}\underbrace{-\frac{\cos z}{z^2}-\frac{\cos z}{z^2}}_{-\frac{2\cos z}{z^2}}+\frac{2\sin z}{z^3}=-\frac{\sin z}{z}+2\cdot\frac{1}{z^3}\left(\sin z-z\cos z\right)$$

Учитываем, что $\begin{cases} \dfrac{1}{z^2}(\sin z - z\cos z) = -\left(\dfrac{\sin z}{z}\right)' \\ \dfrac{1}{z^3}(\sin z - z\cos z) = \dfrac{1}{2}\left[\dfrac{\sin z}{z} + \left(\dfrac{\sin z}{z}\right)''\right] \end{cases}$

Перемножив эти выражения, получим:

$$I = \int_0^\infty dz \frac{(\sin z - z\cos z)^2}{z^5} = -\frac{1}{2}\int_0^\infty dz \left(\frac{\sin z}{z}\right)'\left[\left(\frac{\sin z}{z}\right) + \left(\frac{\sin z}{z}\right)''\right] =$$

$$= -\frac{1}{2}\left\{\int_0^\infty \left(dz\left(\frac{\sin z}{z}\right)'\right)\cdot\left(\frac{\sin z}{z}\right) + \int_0^\infty \left(dz\left(\frac{\sin z}{z}\right)''\right)\cdot\left(\frac{\sin z}{z}\right)'\right\} =$$

$$= -\frac{1}{2}\left\{\int_0^\infty \left(d\left(\frac{\sin z}{z}\right)\right)\cdot\left(\frac{\sin z}{z}\right) + \int_0^\infty \left(d\left(\frac{\sin z}{z}\right)'\right)\cdot\left(\frac{\sin z}{z}\right)'\right\} =$$

$$= -\frac{1}{2}\left\{\underbrace{\frac{1}{2}\left(\frac{\sin z}{z}\right)^2\Bigg|_0^\infty}_{0-1} + \underbrace{\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\sin z}{z}\right)'\right]^2\Bigg|_0^\infty}_{0-0}\right\} = \frac{1}{4}$$

Следовательно, интеграл $I = \int\limits_0^\infty dz \frac{\left(\sin z - z\cos z\right)^2}{z^5} = \frac{1}{4}$

Таким образом, обменная поправка оказалось равной:

$$E_e^{(1)} \simeq -\frac{\left(k_F e^2\right)}{\Omega}\frac{9}{4}N_e^2\frac{4\pi}{k_F k_F^2}\cdot\frac{1}{4}$$

$$N_e = \frac{2\Omega}{\left(2\pi\right)^3}\frac{4\pi}{3}k_F^3, \quad \Omega k_F^3 = N_e\frac{\left(2\pi\right)^3}{2}\frac{3}{4\pi}$$

$$E_e^{(1)} = -e^2 k_F \frac{9}{4} N_e^{\cancel{2}} 4\pi \frac{1}{\cancel{N_e}\frac{\left(2\pi\right)^3}{2}\frac{3}{4\pi}} = -N_e k_F e^2 \frac{\cancel{9}^{\,3}}{\cancel{4}}\cdot\frac{\cancel{4}\,\cancel{\pi}}{\cancel{4}}\cdot\frac{\cancel{2}\cdot\cancel{4}\,\cancel{\pi}}{\cancel{3}\cdot\cancel{8}_2\,\pi^{\cancel{3}}}$$

Итак $\boxed{E_e^{(1)} \cong -N_e\left(k_F e^2\right)\cdot\frac{3}{4\pi}}$

$$k_F e^2 = \underbrace{\left(3\pi^2\frac{1}{\Omega_e}\right)^{1/3}}_{k_F} e^2 = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3}\frac{1}{r_e}e^2 = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3}\frac{1}{r_s}\underbrace{\left(\frac{e^2}{a_б}\right)}_{2R_y}$$

$$\Omega_e = \frac{4\pi}{3}r_e^3 \quad ; \qquad \left(r_e = a_б r_s\right);$$

$$\boxed{E_e^{(1)} \simeq -N_e\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3}\frac{1}{r_s}\cdot 2Ry\frac{3}{4\pi} \simeq -\frac{0{,}916}{r_s}N_e Ry}$$

(если посчитать все численные коэффициенты.)

С формальной точки зрения, (вторая поправка по теории возмущений)

$$E_e^{(2)} = \sum_{s\neq 0} \frac{\left\langle 0|\hat{V}_{ee}|S\right\rangle\left\langle S|\hat{V}_{ee}|0\right\rangle}{E_0 - E_s}$$

$|0\rangle \equiv \left|\{n\}\right\rangle$, $\quad |S\rangle -$ промежуточное состояние системы.

$\hat{V}_{ee}$ содержит 4 оператора $\left(a^{+}a^{+}aa\right) \Rightarrow$ после действия на $|0\rangle$ имеется ферми – сфера с двумя дырками внутри и двумя рожденными электронами e^{-} над поверхностью ферми–сферы – это и есть промежуточное состояние $|S\rangle$.

Второй оператор $\hat{V}_{ee}$ должен дырки «закрыть», а электроны над поверхностью Ферми – поглотить.

$$E_e^{(2)} \sim \sum_{s\neq 0} \frac{\left\langle \dots \sum_q \frac{4\pi e^2}{\Omega q^2} \dots \right\rangle \left\langle \dots \sum_{q_1} \frac{4\pi e^2}{\Omega q_1} \dots \right\rangle}{E_0 - E_s} \sim$$

(подставили только размерные величины)

$$\sum_q \searrow$$

$$\sim \frac{\left(\cancel{\Omega} k_F^{\cancel{3}}\right) \frac{e^2}{\cancel{\Omega}\, \cancel{k_F^2}} \left(\cancel{\Omega} k_F^{\cancel{3}}\right) \frac{e^2}{\cancel{k_F^2}\, \cancel{\Omega}}}{\varepsilon_F} (\dots) \sim \frac{\left(e^2 k_F\right)^2}{\varepsilon_F} (\dots) \sim \frac{\left(e^2 k_F\right)^2}{\frac{\hbar^2}{m} k_F^2} (\dots)$$

$$\sum_q \dots = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} \dots = \left(\Omega k_F^3\right) \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{\tilde{q}} \nwarrow \text{число}$$

$$E_e^{(2)} \sim \frac{e^4}{\hbar^2 / m} (\dots) \sim \frac{e^2}{\left(\hbar^2 / me^2\right)} (\dots) \sim (\dots) \frac{e^2}{a_\delta} \sim \underbrace{(\dots)}_{\sim (r_s)^0 \quad (!)} \cdot Ry$$

Т.к. r_s - безразмерный параметр, то при вычислении может быть еще и логарифм ($\ln$ - особенность кулоновских систем).

$\ln r_s$ при малых r_s отрицателен; $E_e^{(2)}$ - отрицательна.

На сегодняшний день вычислено точное значение:

$$E_e^{(2)} = \left(\alpha + \beta \ln r_s\right) Ry, \qquad \alpha = -0{,}115.$$

Поправка 3-го рядка содержит уже 12 одноэлектронных операторов; она также вычислена:

$$E_e^{(3)} \sim \left\langle \ldots V_{ee}^{3} \right\rangle = r_s\left(\gamma + \delta \ln r_s\right) Ry$$

$$\varepsilon_{corr} = E_e^{(2)} + E_e^{(3)} + \ldots$$

С формальной точки зрения, энергия (корреляционная) представляет собой функциональный ряд по степеням r_s и $\ln r_s$. Возникает вопрос, хорошо ли сходится ряд ε_{corr} как функции r_s. Для хорошей сходимости ряда необходимо, чтобы каждый следующий член был меньше предыдущего, то есть r_s.должны быть малы по сравнению с единицей.

$r_s = \frac{r_e}{a_б} \sim 2_{\searrow Li} \div 6_{\searrow Cs}$ для элементов первой группы (реальных щелочных металлов).

Истинным параметром этого ряда оказалось по числовым причинам $\frac{r_s}{4{,}5}$.

С точки зрения этого подхода металлы с большим r_s - “плохие”: чем больше размер иона, тем хуже выполняется условие “простоты” (расстояние между электронами $\ll$ расстояние между ионами, а не сравнимы).

Мы всегда можем использовать корреляционную энергию в виде ряда, ограничиваясь, в зависимости от точности, каким – то количеством первых членов.

$$\widehat{H} \cong \widehat{T}_e + \left(\widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ii} + \widehat{V}_{ei}\right)_{\vec{q}\neq 0} + \frac{b}{\Omega_0}\underbrace{z_0 N}_{N_e}$$ (с учетом электронейтральности – локальной)

$$\widehat{T}_e = +\frac{2{,}21}{r_s^2} ZNRy\,; \qquad \widehat{V}_{ee} = -\frac{0{,}916}{r_s} ZNRy + \varepsilon_{corr}\,;$$

$$\widehat{V}_{ii} = -\frac{1{,}8}{r_s} Z^{5/3} NRy\,;$$

$$\widehat{V}_{ei}\big|_{\vec{q}\neq 0} = \sum_{\alpha=1}^{N_e}\sum_{n=1}^{N}\sum_{\vec{q}\neq 0} V_{ei}(\vec{q})\, e^{i\vec{q}\left(\vec{r}_\alpha - \vec{R}_n\right)} =$$

(по слагаемым этот оператор одночастичен)

$$= \sum_{\substack{\vec{k}_1,\vec{k}_2\\ \sigma_1\sigma_2}} \left(\sum_{\vec{q}\neq 0}\sum_{n=1}^{N} V_{ei}(\vec{q})\, e^{i\vec{q}\left(\vec{r}-\vec{R}_n\right)}\right)_{\substack{\vec{k}_1,\vec{k}_2\\ \sigma_1\sigma_2}} \hat{a}^{+}_{\substack{\vec{k}_1\\ \sigma_1}} \hat{a}_{\substack{\vec{k}_2\\ \sigma_2}} =$$

(от вклада по частицам перешли к вкладу по состояниям)

$$= \sum_{\vec{q}\neq 0}\sum_{n=1}^{N} V_{ei}(\vec{q})\, e^{-i\vec{q}\vec{R}_n} \sum_{\substack{\vec{k}_1,\vec{k}_2\\ \sigma_1\sigma_2}} \left(e^{i\vec{q}\vec{r}}\right)_{\substack{\vec{k}_1,\vec{k}_2\\ \sigma_1\sigma_2}} \hat{a}^{+}_{\substack{\vec{k}_1\\ \sigma_1}} \hat{a}_{\substack{\vec{k}_2\\ \sigma_2}}\,.$$

Матричный элемент в этой формуле

$$\left(e^{i\vec{q}\vec{r}}\right)_{\substack{\vec{k}_1,\vec{k}_2\\ \sigma_1\sigma_2}}=\sum_{\xi}\int d\vec{r}\,\frac{e^{-i\vec{k}_1\vec{r}}}{\sqrt{\Omega}}\hat{\chi}^{+}_{\sigma_1}(\xi)e^{i\vec{q}\vec{r}}\frac{e^{i\vec{k}_2\vec{r}}}{\sqrt{\Omega}}\hat{\chi}_{\sigma_2}(\xi)=$$

$$=\underbrace{\left\{\sum_{\xi}\hat{\chi}^{+}_{\sigma_1}(\xi)\hat{\chi}_{\sigma_2}(\xi)\right\}}_{\delta_{\sigma_1\sigma_2}}\cdot\underbrace{\frac{1}{\Omega}\int d\vec{r}e^{i\left(-\vec{k}_1+\vec{q}+\vec{k}_2\right)\vec{r}}}_{\delta_{\vec{k}_2,\vec{k}_1-\vec{q}}}.$$

Следовательно, мы можем записать

$$\hat{V}_{ei}\Big|_{\vec{q}\neq 0}=\sum_{\vec{q}\neq 0}\sum_{n=1}^{N}V_{ei}(\vec{q})e^{-i\vec{q}\vec{R}_n}\sum_{\vec{k},\sigma}\hat{a}^{+}_{\substack{\vec{k}\\ \sigma}}\hat{a}_{\substack{\vec{k}-\vec{q}\\ \sigma}}.$$

Вычислим теперь энергию электрон-ионного взаимодействия.

$$E_{ei}^{(1)} = \left\langle \{n\} | \hat{V}_{ei} |_{\vec{q}\neq 0} | \{n\} \right\rangle \sim \sum_{\vec{q}\neq 0} \ldots \left\langle \{n\} | \hat{a}^{+}_{\substack{\vec{k}\\ \sigma}} \hat{a}_{\substack{\vec{k}-\vec{q}\\ \sigma}} | \{n\} \right\rangle \equiv 0$$

$$\vec{k} = \vec{k} - \vec{q} \quad \Rightarrow \quad \vec{q} = 0$$

$$\sigma = \sigma$$

Но у нас $\vec{q} \neq 0$, следовательно, $E_{ei}^{(1)} \equiv 0$ - первая поправка к энергии электрон-ионного взаимодействия есть ноль.

Чтобы понять, как решетка влияет на электронные состояния, необходимо вычислять вторую поправку: $E_{ei}^{(2)} = ?$

$\vec{R}_n = \vec{n} + \hat{u}_n$ такой величиной задается мгновенное положение иона вблизи узла n;

$$e^{-i\vec{q}\vec{R}_n} = e^{-i\vec{q}\vec{n}} e^{-i\vec{q}\vec{u}_n} = (*)$$

$$\hat{\vec{u}}_n = \sum_{\xi} \hat{\vec{u}}_{\xi n} \;, \quad \hat{\vec{u}}_{\xi n} = \sqrt{\frac{\hbar}{2NM\omega_{\xi}}} \left(\vec{l}_{\xi} e^{i\vec{f}\vec{n}} \hat{b}_{\xi} + \textit{эрмит} \quad \textit{сопр.} \right)$$

$\hat{\vec{u}}_{\xi n} \sim \dfrac{1}{\sqrt{N}}$, эта величина макроскопически мала всегда;

$\vec{q}\hat{\vec{u}}_{\xi n}$ - мало, можно разложить экспоненту в ряд.

$$(*) = e^{-i\vec{q}\vec{n}} \left\{ \prod_{\xi} \underbrace{e^{-i\vec{q}\vec{u}_{\xi n}}}_{1 - i\widehat{\vec{q}\vec{u}_{\xi n}} + \bar{\bar{0}}(u^2)} \right\} \approx$$

равновесное положение (ион сидит в узле).

равновесное положение (ион сидит в узле).

$$\approx e^{-i\vec{q}\vec{n}}\left\{1-i\vec{q}\sum_{\xi}\vec{u}_{\xi n}+\bar{\bar{0}}\left(u^2\right)\right\}\approx e^{-i\vec{q}\vec{n}}\left\{1-i\vec{q}\vec{u}_n+\bar{\bar{0}}\left(u^2\right)\right\}\approx$$

Результат такой, будто $\vec{q}\vec{u}_{\xi n}\ll 1$, хотя этого нигде заложено не было. Это связано с тем что мы учли только линейный вклад; в линейной приближении из – за того, что $u_n=\sum_{\xi}u_{\xi n}$, мы это и получили; для квадратичного слагаемого не сработало бы.

$$\vec{q}\hat{\vec{u}}_n\sim\frac{\sqrt{\vec{u}^2}}{a}$$

$$\approx e^{-i\vec{q}\vec{n}}-i\vec{q}e^{-i\vec{q}\vec{n}}\vec{u}_{\xi n}+\ldots$$