

### § 5. Метод самосогласованного поля

Обратимся к вопросу о возможности свести многоэлектронную задачу к одноэлектронной. Для определенности ограничимся валентным приближением, рассматривая явно только электроны валентных оболочек.

В адиабатическом приближении гамильтониан рассматриваемой системы многих электронов есть не что иное, как оператор  $H_e$ , действующий на  $\chi$  в правой части уравнения (2.5а). Перепишем его для краткости в виде

$$H_e = \sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_i^2 + U_0(\mathbf{r}_i) \right\} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_1(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j). \quad (5.1)$$

Здесь через

$$U_0(\mathbf{r}_i) = \sum_a U_1(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a)$$

обозначена потенциальная энергия взаимодействия  $i$ -го электрона со всеми тяжелыми частицами, расположенными в узлах идеальной решетки данного кристалла.

Последнее слагаемое в правой части (5.1), описывающее взаимодействие между электронами, строго говоря, не позволяет свести уравнение Шредингера с гамильтонианом  $H_e$  к одноэлектронному. Можно, однако, попытаться заменить взаимодействие между электронами взаимодействием их с некоторым эффективным внешним полем, подобрав последнее наиболее выгодным образом. Откладывая пока вопрос о подборе эффективного поля, заменим гамильтониан  $H_e$  на

$$H'_e = \sum_i H_i, \quad H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_i^2 + U_0(\mathbf{r}_i) + U'(\mathbf{r}_i), \quad (5.2)$$

где  $U'(\mathbf{r}_i)$  — энергия взаимодействия  $i$ -го электрона с эффективным полем. Тогда уравнение Шредингера (2.5а) принимает вид

$$\sum_i H_i(\mathbf{r}_i) \chi = E(R) \chi. \quad (5.3)$$

В уравнении (5.3) можно произвести разделение переменных. Положим

$$\chi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{j=1}^N \psi(\mathbf{r}_j), \quad (5.4)$$

где  $N$  — полное число (валентных) электронов,  $\psi$  — пока неизвестные функции, каждая из которых зависит от координат (пространственных и спиновой) только одного из электронов.

Подставляя (5.4) в (5.3) и замечая, что оператор  $H_i(\mathbf{r})$  действует только на координаты  $i$ -го электрона, получим

$$\sum_i H_i(\mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_i) \prod_{j \neq i} \psi(\mathbf{r}_j) = E \prod_{j \neq i} \psi(\mathbf{r}_j) \psi(\mathbf{r}_i).$$

Это уравнение удовлетворяется, лишь если

$$H_i \psi(\mathbf{r}_i) = E_i \psi(\mathbf{r}_i), \quad (5.5)$$

где  $E_i$  — величины, не зависящие от  $\mathbf{r}$ , причем

$$\sum_i E_i = E. \quad (5.6)$$

Равенство (5.5) есть не что иное, как одноэлектронное уравнение Шредингера. Из дальнейшего будет видно, что в идеальной решетке эффективную потенциальную энергию  $U'(\mathbf{r}_i)$  можно определить как периодическую функцию координат. Поскольку функция  $U_0(\mathbf{r}_i)$  также периодична, мы получили уравнение (III. 2.4), в котором лишь опущен индекс  $i$ . При этом  $U = U_0 + U'$ , а величины  $\psi(\mathbf{r}_i)$  имеют смысл волновых функций отдельных электронов. Как и волновые функции  $\psi_i$ , величины  $E_i$  зависят от квантовых чисел отдельных электронов  $\lambda_i$ . Как мы знаем, в зонной теории роль этих квантовых чисел играют три компонента квазиимпульса и номер зоны.

Конечно, это еще не есть полное обоснование зонной теории с последовательно многоэлектронной точки зрения. Действительно, возможность перейти к одноэлектронной постановке задачи здесь не доказана, а навязана заранее заменой  $H_e$  на  $H'_e$ . Смысл метода, излагаемого в настоящем параграфе, состоит лишь в том, чтобы наиболее точно выбрать эффективную потенциальную энергию  $U'$ , получив тем самым наилучшую аппроксимацию в рамках одноэлектронного приближения.

Обратимся теперь к подбору эффективного поля  $U'$ . Равенство

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_1(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \sum_i U'(\mathbf{r}_i)$$

в точности не может удовлетворяться. Действительно, в левой его части стоит сумма функций двух переменных, а в правой каждое из слагаемых зависит только от одной переменной. Можно, однако, потребовать, чтобы оно удовлетворялось в среднем. Для этой цели определим  $U'(\mathbf{r}_i)$  как потенциальную энергию  $i$ -го электрона в поле, создаваемом средней плотностью заряда всех остальных электронов:

$$U'(\mathbf{r}_i) = e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{|\psi_{\lambda_j}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (5.7)$$

В отличие от внешних полей, потенциальная энергия  $U'_i(\mathbf{r}_i)$  а priori не задана: она зависит от вида волновых функций  $\psi_{\lambda_j}$ , которые в

свою очередь сами определяются через  $U'$  из уравнений (5.5). Такое поле называется *самосогласованным* \*). Подставляя в (5.7) в качестве  $\psi_{\lambda_j}(\mathbf{r}')$  функции Блоха, можно убедиться, что функция  $U'(\mathbf{r}_j)$  действительно периодична с периодом решетки.

Волновая функция (5.4) имеет мультипликативный вид. Поэтому такой же оказывается и вероятность обнаружить электроны, соответственно, в элементах объема  $d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N$ :

$$|\chi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \prod_{i=1}^N |\psi_{\lambda_i}(\mathbf{r}_i)|^2 d\mathbf{r}_i. \quad (5.8)$$

По известной теореме теории вероятностей это означает, что в приближении самосогласованного поля попадания электронов в элементы объема  $d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2, \dots$  суть независимые события. Иначе говоря, волновая функция (5.4) не учитывает корреляции в поведении электронов. Фактически такая корреляция имеет место. Она обусловлена двумя причинами — принципом Паули и взаимодействием между электронами. Согласно принципу Паули волновая функция системы электронов  $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  должна быть антисимметричной относительно перестановки координат и спинов любых двух электронов (что исключает возможность пребывания двух электронов в одном и том же стационарном состоянии). Волновая функция (5.4) не удовлетворяет этому требованию антисимметрии. Как известно из квантовой механики, для учета принципа Паули надо произведение функций  $\psi(\mathbf{r}_j)$  в правой части (5.4) заменить детерминантом

$$\chi = (N!)^{-1/2} \text{Det} |\psi_{\lambda_i}(\mathbf{r}_j)|. \quad (5.4')$$

Множитель  $(N!)^{-1/2}$  здесь введен для нормировки  $\chi$  на единицу, индексы  $i$  и  $j$  нумеруют, соответственно, строки и столбцы детерминанта. При этом в правой части (5.7) появляется дополнительное («обменное») слагаемое, также содержащее интегралы от функции  $\psi_{\lambda_j}$  \*\*).

Корреляция, связанная с кулоновским отталкиванием между электронами, должна проявиться в зависимости функции  $\chi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  от расстояний между электронами: вероятность обнаружить электроны на малых расстояниях друг от друга должна убывать с уменьшением этих расстояний. В рамках метода самосогласованного поля этот эффект теряется. Роль его при определении энергии

\*) Метод самосогласованного поля в такой форме был предложен в 20-х годах. Д. Хартри в связи с теорией атома.

\*\*) Этот «метод самосогласованного поля с обменом» был предложен В. А. Фоком в 1930 г. В. А. Фок показал, что решения уравнений самосогласованного поля с обменом — наилучшие из всех одноэлектронных функций вида (5.4'): они дают самое точное значение энергии системы.

тического спектра электронов зависит от их концентрации  $n$  и от степени вырождения. В условиях сильного вырождения влияние корреляции оказывается тем меньшим, чем больше концентрация. Действительно, как мы видели в § V.6, для полностью вырожденного идеального газа электронов

$$\zeta = F - E_c \sim \frac{\hbar^2 n^{2/3}}{2m}. \quad (5.9)$$

Средняя энергия, приходящаяся на один электрон, отличается от этого выражения лишь несущественным постоянным множителем и, следовательно, также растет как  $n^{2/3}$ . Это есть следствие принципа Паули: при увеличении концентрации электронов должны заполняться состояния со все большей и большей энергией. С другой стороны, средняя энергия кулоновского взаимодействия  $U_{кул}$  должна быть порядка  $e^2/\epsilon\tilde{r}$ , где  $\tilde{r} \sim n^{-1/3}$  — среднее расстояние между электронами (диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  здесь следует писать, лишь если  $\tilde{r}$  гораздо больше постоянной решетки; в противном случае  $\epsilon$  надо заменить единицей):

$$U_{кул} \sim \frac{e^2}{\epsilon} n^{1/3}. \quad (5.10)$$

Таким образом, в полностью вырожденном электронном газе

$$\frac{U_{кул}}{\zeta} \sim \left( \frac{\epsilon \hbar^2}{me^2} n^{1/3} \right)^{-1}. \quad (5.11)$$

При увеличении  $n$  относительная роль взаимодействия между электронами, а потому и роль корреляции уменьшается — сильно вырожденный газ ферми-частиц тем ближе к идеальному, чем больше его концентрация \*).

С другой стороны, в невырожденном газе относительная роль взаимодействия между электронами и, следовательно, роль корреляции убывает с уменьшением концентрации электронов.

Как видно из формулы (5.7), система уравнений (5.5) оказывается нелинейной интегро-дифференциальной. Решения ее удастся получить лишь численными методами.

Тем не менее метод самосогласованного поля (с обменом) широко применяется в настоящее время для расчета зонного энергетического спектра твердых тел \*\*).

\*) Современные методы теории многих тел позволяют рассчитать влияние корреляции в пространственном расположении электронов на среднюю энергию и другие термодинамические свойства электронной жидкости. Результаты описываются в согласии с оценкой (5.11) [3].

\*\*\*) Обзор работ на эту тему можно найти в книге [4].