

## § 4. ЭКРАНИРОВАНИЕ

В большей части наших рассуждений мы считали заданными потенциалы, которые должны использоваться при расчете электронных состояний и поведения электронов. При рассмотрении зонных структур мы говорили о суперпозиции простых атомных потенциалов. Вместе с тем, мы отмечали, что такой подход является лишь приближенным. Для построения более точного потенциала необходимо провести самосогласованные расчеты: мы должны найти потенциал, дающий такие электронные состояния, которые соответствуют плотности заряда, в свою очередь приводящий к исходному потенциалу.

Когда мы делим донорный потенциал  $-Zelr$  на диэлектрическую проницаемость, это в некотором смысле означает введение такого самосогласования. Поляризацию диэлектрика также можно определить самосогласованно, при этом мы найдем диэлектрическую проницаемость, которая и использовалась в наших рассуждениях. Подобным же образом, говоря о полупроводниковых системах, мы отмечали, что повышение и понижение зон по обе стороны  $p-n$ -перехода должно согласовываться с ожидаемыми плотностями заряда.

В настоящем параграфе мы рассмотрим это самосогласование более систематически. Для этого воспользуемся сначала подходом, основанным на теории переноса. Уравнения переноса дают нам распределение заряда, которое следует ожидать в присутствии заданных полей. Уравнение Пуассона определяет потенциал, который создается данным распределением зарядов. Эти уравнения можно решить самосогласованно. Затем мы приступим к квантовомеханическому рассмотрению того же эффекта. В обоих случаях мы будем искать линейный отклик системы на малые приложенные поля, что в классическом случае соответствует использованию линеаризованного уравнения Больцмана. Важной чертой линейной теории является то, что мы можем провести разложение Фурье совершенно произвольного поля, зависящего от координаты и времени, и вычислить отклик системы на каждую компоненту Фурье отдельно. Таким образом, расчет отклика на потенциал  $V_0 \exp [i(q \cdot r - \omega t)]$  (где  $V_0$  есть постоянная амплитуда), зависящий от  $q$  и  $\omega$ , фактически позволяет найти отклик на слабый внешний потенциал совершенно общего вида.

Более того, задачу о линейном отклике можно сформулировать и для однородной системы общего вида. Слабый внешний потенциал

$$V_0 e^{i(q \cdot r - \omega t)}$$

вызывает флуктуации электронной плотности с той же зависимостью от координаты и времени, т. е.

$$n_0 e^{i(q \cdot r - \omega t)}.$$

Для достаточно малого  $V_0$  этот отклик будет линейным:

$$n_s = F(q, \omega) V_0. \quad (3.26)$$

Здесь  $F(q, \omega)$  есть *функция отклика*<sup>1)</sup>, которая хорошо определена для любой однородной системы электронов. Даже в случае точного описания взаимодействия между электронами существует некоторая функция  $F(q, \omega)$ ; ее вычисление мы обсудим в п. 5 настоящего параграфа. Там же мы установим и ее связь с величиной точной энергии системы взаимодействующих электронов.

Заметим, что флуктуации плотности отвечает неоднородная плотность заряда, которая вызывает дополнительный потенциал, действующий на электроны. Он называется *экранирующим потенциалом*,

$$V_s e^{i(q \cdot r - \omega t)},$$

и его можно вычислить непосредственно из уравнения Пуассона:

$$\nabla^2 V_s e^{i(q \cdot r - \omega t)} = -4\pi e^2 n_s e^{i(q \cdot r - \omega t)},$$

или

$$V_s = \frac{4\pi e^2}{q^2} n_s = \frac{4\pi e^2}{q^2} F(q, \omega) V_0. \quad (3.27)$$

Это же можно сделать в более общем виде, используя уравнения Максвелла. Однако в большинстве задач будет достаточно уравнения Пуассона. Мы просто будем выполнять расчеты в низшем порядке по отношению скорости ( $\omega/q$ ) к скорости света. Для всех приложений, которые мы захотим рассмотреть, этого окажется достаточно. Таким образом, в рамках приближения самосогласованного поля полный потенциал, действующий на электроны, имеет амплитуду

$$V_t = V_0 + V_s = \left[ 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} F(q, \omega) \right] V_0.$$

Расчеты переноса (как классические, так и квантовомеханические) удобнее всего вести, если известен полный потенциал. Поэтому мы будем искать линейный отклик системы на полный потенциал

$$n_s = X(q, \omega) V_t. \quad (3.28)$$

Сравнивая это выражение с (3.26) и (3.27), легко найти связь  $X(q, \omega)$  с функцией отклика:

$$X(q, \omega) = \frac{F(q, \omega)}{1 + 4\pi e^2 F(q, \omega)/q^2}. \quad (3.29)$$

Таким образом, расчет  $X(q, \omega)$  есть одновременно и решение общей проблемы линейного отклика. В рамках приближения самосогла-

<sup>1)</sup> Автор использует термин «density-response function» — дословно «функция отклика по плотности». В нашей литературе нет специального термина для этой функции. В дальнейшем мы будем называть ее просто «функцией отклика». — *Прим. перев.*

сованного поля результаты удобно выражать через *диэлектрическую проницаемость*  $\epsilon(q, \omega)$ , которая связывает полный и приложенный потенциалы:

$$V_t = \frac{V_0}{\epsilon(q, \omega)}.$$

Диэлектрическая проницаемость, как видно, должна выражаться через  $X(q, \omega)$  с помощью соотношения

$$\epsilon(q, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} X(q, \omega). \quad (3.30)$$

Она позволяет нам определить результирующий потенциал Хартри в металле, если известны затравочные потенциалы.

Чтобы оценить те потенциалы, которые присутствуют в металлах и ответственные за энергетическую зонную структуру, мы можем воспользоваться диэлектрической проницаемостью для нулевой частоты. Аналогично с помощью диэлектрической проницаемости легко получить и потенциал рассеяния, создаваемый дефектами структуры; для этого необходимо знать лишь вид этого потенциала в отсутствие электронного газа. Таким образом, если известна диэлектрическая проницаемость, то это фактически решает проблему экранирования.

В дальнейшем мы увидим, что зависящую от частоты и волнового вектора проводимость также можно непосредственно выразить через диэлектрическую проницаемость. Таким образом, наши расчеты дают одновременно решение весьма общей задачи о проводимости. Так как поглощение света является в конечном итоге следствием потерь на сопротивление очень высокочастотному электрическому полю, диэлектрическая проницаемость позволяет нам построить и элементарную теорию оптических свойств.

Функция отклика может, кроме того, сообщить нам информацию о коллективных колебаниях системы. Мы увидим, что обращение в нуль диэлектрической проницаемости непосредственно связано с существованием известных плазменных колебаний в металле.

В дальнейших расчетах мы обратим внимание на то, что амплитуды экранирующего потенциала или диэлектрической проницаемости могут быть комплексными. Если же, однако, с целью получить действительный потенциал мы наложим друг на друга два внешних потенциала того вида, который мы рассматриваем, то соответствующие отклики также будут действительными, а комплексные амплитуды просто приведут к сдвигу фаз по отношению к приложенным потенциалам.

Диэлектрическая проницаемость особенно полезна в приближении Хартри, где она позволяет получить потенциал, входящий в одноэлектронное уравнение Шредингера. Если, с другой стороны, принимать во внимание и обменные эффекты (например, в прибли-

жени Хартри — Фока), то они, как оказывается, должны проявляться через некоторый нелокальный (зависящий от энергии) потенциал и их нельзя, следовательно, учесть, просто модифицируя диэлектрическую проницаемость. Можно определить зависящие от энергии диэлектрические проницаемости и диэлектрическую проницаемость для пробных зарядов, которая отличается от таковой для электронов, но, по-видимому, целесообразнее вернуться к функции отклика  $F(q, \omega)$ , которая хорошо и однозначно определена. Это мы сделаем в п. 5 настоящего параграфа, но в данный момент мы не будем учитывать никакого обмена и нам будет достаточно обычной диэлектрической проницаемости.

### 1. Классическая теория простых металлов

Давайте рассчитаем отклик системы (т. е. флуктуации электронной плотности) на потенциал, который включает в себя как приложенное поле, так и члены экранирования; этот потенциал запишем в виде

$$V_t e^{i(q \cdot r - \omega t)}.$$

Функцией распределения первого порядка будет тогда

$$f_1(\mathbf{p}) e^{i(q \cdot r - \omega t)}.$$

Ее можно сразу же подставить в линеаризованное уравнение Больцмана [уравнение (3.16)]:

$$-i\omega f_1 + \frac{\partial f_0}{\partial E} \mathbf{v} \cdot (-iqV_t) + iq \cdot \mathbf{v} f_1 = -\frac{f_1}{\tau} + \frac{\delta_n f_0}{\tau},$$

где мы положили

$$\mathbf{F} = -\nabla V_t e^{i(q \cdot r - \omega t)} = -iqV_t e^{i(q \cdot r - \omega t)}$$

и после подстановки сократили выражение на фазовый множитель  $e^{i(q \cdot r - \omega t)}$ . Отсюда сразу получаем следующее решение:

$$f_1(\mathbf{p}) = \frac{iq \cdot \mathbf{v} \tau V_t (\partial f_0 / \partial E) + \delta_n f_0}{1 - i\omega \tau + iq \cdot \mathbf{v} \tau}. \quad (3.31)$$

Теперь нам нужно вычислить флуктуацию электронной плотности  $n_s e^{i(q \cdot r - \omega t)}$ , которая определяется как

$$n_s = \frac{2}{h^3} \int d^3 p f_1(\mathbf{p}). \quad (3.32)$$

Это выражение в свою очередь необходимо для определения  $\delta_n f_0$ , однако мы можем вести интегрирование в (3.32), и не зная величины  $\delta_n f_0$ . Прежде всего усредним выражение (3.31) по углам; лишь это среднее и входит в (3.32). Мы пишем

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{v} = qv \cos \theta$$

и замечаем, что интегралы по углам имеют вид

$$\int \frac{x dx}{a+bx} \text{ и } \int \frac{dx}{a+bx}.$$

В результате для искомой средней величины находим

$$\begin{aligned} \bar{f}_i(\rho) = V_t \frac{\partial f_0}{\partial E} \left[ 1 - \frac{1-i\omega\tau}{2iqv\tau} \ln \left( \frac{1-i\omega\tau+iqv\tau}{1-i\omega\tau-iqv\tau} \right) \right] + \\ + \frac{\delta_n f_0}{2iqv\tau} \ln \left( \frac{1-i\omega\tau+iqv\tau}{1-i\omega\tau-iqv\tau} \right). \end{aligned} \quad (3.33)$$

Здесь мы должны получить более явное выражение для  $\delta_n f_0$ . Заметим, что функция  $f_0$  зависит от плотности через  $\xi$ :

$$\delta_n f_0(E) = -\frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{d\xi}{dn} \delta n(\mathbf{r}),$$

где  $\delta n(\mathbf{r})$  — флуктуация локальной плотности  $n_s \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$ , а  $d\xi/dn = 1/n(\xi)$  — обратная плотность состояний на единицу энергии при энергии, равной энергии Ферми. Таким образом, все члены в (3.33) пропорциональны  $\partial f_0/\partial E$ . До этого момента все, что мы делали, было справедливо как для невырожденного газа, так и для вырожденного. Теперь мы ограничимся случаем простых металлов, подставляя (3.33) в (3.32) и пользуясь  $\delta$ -образным видом функции  $-\partial f_0/\partial E$ . Заметим далее, что

$$n(\xi) = \frac{dn}{d\xi} = \frac{8\pi p^2}{h^3 v},$$

где  $p$  и  $v$  отвечают энергии Ферми. В результате получаем

$$\begin{aligned} n_s = -n(\xi) V_t \left[ 1 - \frac{1-i\omega\tau}{2iqv\tau} \ln \left( \frac{1-i\omega\tau+iqv\tau}{1-i\omega\tau-iqv\tau} \right) \right] + \\ + \frac{n_s}{2iqv\tau} \ln \left( \frac{1-i\omega\tau+iqv\tau}{1-i\omega\tau-iqv\tau} \right). \end{aligned}$$

Разрешая это уравнение относительно  $n_s$  и сравнивая с (3.28), находим

$$X(q, \omega) = -n(\xi) \frac{1 - \frac{1-i\omega\tau}{2iqv\tau} \ln \left( \frac{1-i\omega\tau+iqv\tau}{1-i\omega\tau-iqv\tau} \right)}{1 - \frac{1}{2iqv\tau} \ln \left( \frac{1-i\omega\tau+iqv\tau}{1-i\omega\tau-iqv\tau} \right)}. \quad (3.34)$$

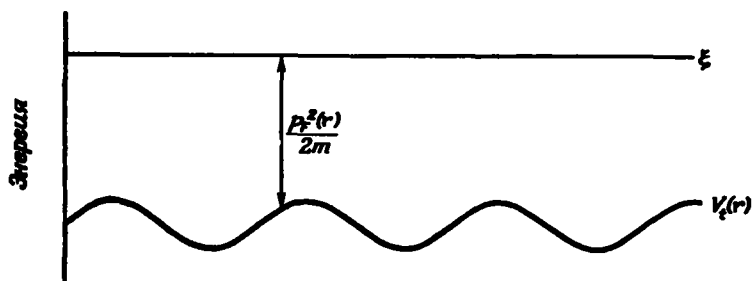
Мы довели до конца решение задачи об определении распределения электронной плотности, когда известен полный результирующий потенциал. Теперь из соотношения (3.30) мы немедленно получаем диэлектрическую проницаемость

$$\varepsilon(q, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} n(\xi) \frac{1 - \frac{1-i\omega\tau}{2iqv\tau} \ln \left( \frac{1-i\omega\tau+iqv\tau}{1-i\omega\tau-iqv\tau} \right)}{1 - \frac{1}{2iqv\tau} \ln \left( \frac{1-i\omega\tau+iqv\tau}{1-i\omega\tau-iqv\tau} \right)}.$$

Величина  $\epsilon(q, \omega)$  называется *диэлектрической проницаемостью*, зависящей от частоты и волнового вектора. Заметим, что она выполняет ту же роль, что и обычная диэлектрическая постоянная изолятора, которая связывает приложенные поля с результирующими. Таким образом, мы получили диэлектрическую проницаемость для полуклассического свободного электронного газа.

## 2. Предельные случаи и применения диэлектрической проницаемости

Простейшим применением диэлектрической проницаемости является расчет экранирования. Используя классическое уравнение переноса, мы ограничились только длинноволновыми изменениями



Фиг. 87. В приближении Томаса — Ферми фермиевская кинетическая энергия  $p_F^2(r)/2m$  считается хорошо определенной функцией координат и равна разности между термодинамической энергией Ферми  $\xi$  и полной потенциальной энергией  $V_t(r)$  в данной точке.

Локальная электронная плотность в каждой точке вычисляется затем через локальный импульс Ферми по той же формуле, что и для однородного электронного газа.

потенциалов и, следовательно, малыми значениями  $q$ . Это ограничение будет снято в следующем параграфе, однако все же интересно посмотреть, что собой представляет классический результат.

Заметим, что если частоту  $\omega$  положить равной нулю, то функция  $X(q, 0)$ , как видно из (3.34), будет просто равна  $-n(\xi)$ . Это весьма разумный физический результат; он соответствует *линеаризованному приближению Томаса — Ферми*. Такое приближение можно понять, рассмотрев статический потенциал с очень большой длиной волны, как показано на фиг. 87. (Длина волны должна быть значительно больше, чем длина волны электронов.) Так как длина волны очень велика, мы можем описать заполнение состояний локально, суммируя плотность состояний  $2/h^3$  по объему в пространстве импульсов, соответствующему занятым состояниям. Термодинамическая энергия Ферми, вычисленная в данной точке, будет суммой полного потенциала в этой точке и фермиевской кинетической энергии  $p_F^2/2m$ . Поэтому, так как потенциал в разных точках различен, а термодинамическая энергия Ферми должна быть везде в системе

одной и той же, импульс Ферми должен флуктуировать. Там, где потенциал мал, кинетическая энергия Ферми должна быть велика и, следовательно, плотность электронов должна быть выше. Ясно, что избыточное число электронов будет равно просто плотности состояний на единицу энергии при энергии Ферми, умноженной на локальное увеличение кинетической энергии Ферми, которое в свою очередь равно локальному уменьшению потенциала. Отсюда непосредственно получаем соотношение (3.28), в котором

$$X(q, 0) = -n(\xi).$$

Наши аргументы теряют силу, когда  $q$  становится большим или порядка фермиевского волнового вектора, и, как мы увидим из квантовомеханического расчета, последняя формула в этом предельном случае оказывается неточной.

Интересно применить эту простейшую аппроксимацию к описанию экранирования точечного дефекта. Мы рассмотрим, в частности, экранирование точечного заряда величиной  $Ze$  и используем зависящую от волнового вектора диэлектрическую проницаемость. Фурье-образ этого потенциала есть просто  $4\pi Ze^2/(\Omega q^2)$ . (Заметим, что при вычислении фурье-образа нам пришлось для обеспечения сходимости ввести фактор  $e^{-\mu r}$ , который впоследствии был положен равным единице.) Эта функция характеризует приложенный потенциал. Теперь нам нужно разделить ее на диэлектрическую проницаемость, которая определяется просто как

$$\varepsilon(q, 0) = 1 + \frac{4\pi e^2 n(\xi)}{q^2}.$$

Таким образом, мы получили результирующий потенциал, равный приложенному потенциалу, поделенному на диэлектрическую проницаемость; его фурье-образ имеет вид

$$\frac{4\pi Ze^2}{\Omega(q^2 + \kappa^2)},$$

где  $\kappa$  — параметр экранирования Томаса — Ферми:

$$\kappa = \sqrt{4\pi e^2 n(\xi)}.$$

Производя обратное преобразование к  $r$ -пространству, мы видим, что экранированный потенциал будет равен просто  $Ze^2 e^{-\kappa r}/r$ . Эффект экранирования в этом приближении проявляется лишь в введении затухания дальнего действующего кулоновского потенциала, как показано на фиг. 88.

Во многих приложениях статического экранирования проще использовать линейаризованный метод Томаса — Ферми непосредственно, не прибегая к предварительному разложению Фурье. Так как коэффициент пропорциональности, связывающий  $n_s$  и  $V_t$ , не зависит от  $q$ , мы сразу можем выразить отклик через потенциал,

зависящий от координаты:

$$n_s(r) = -n(\xi) V_t(r) = -n(\xi) [V_0(r) + V_s(r)].$$

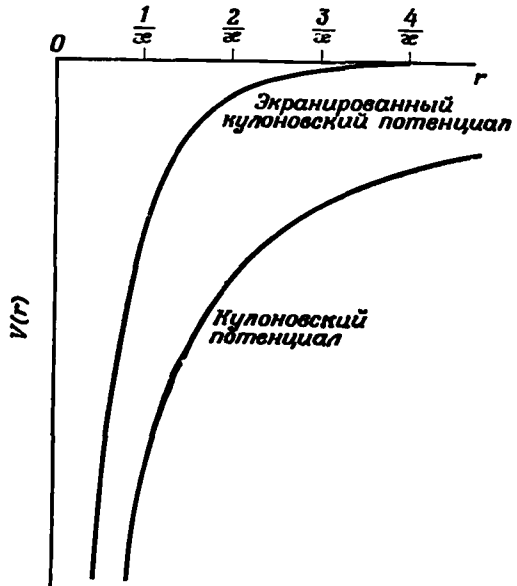
Кроме того, мы можем записать

$$n_s(r) = (-4\pi e^2)^{-1} \nabla^2 V_s(r),$$

а воспользовавшись уравнением Пуассона, получить таким образом дифференциальное уравнение для  $V_s$ :

$$\frac{1}{4\pi e^2 n(\xi)} \nabla^2 V_s(r) - V_s(r) = V_0(r).$$

В случае системы, которая первоначально считается однородной, можно ввести внешний потенциал  $V_0(r)$  и решить это уравнение



Фиг. 88. Экранирование притягивающего кулоновского потенциала в линеаризованном приближении Томаса — Ферми.

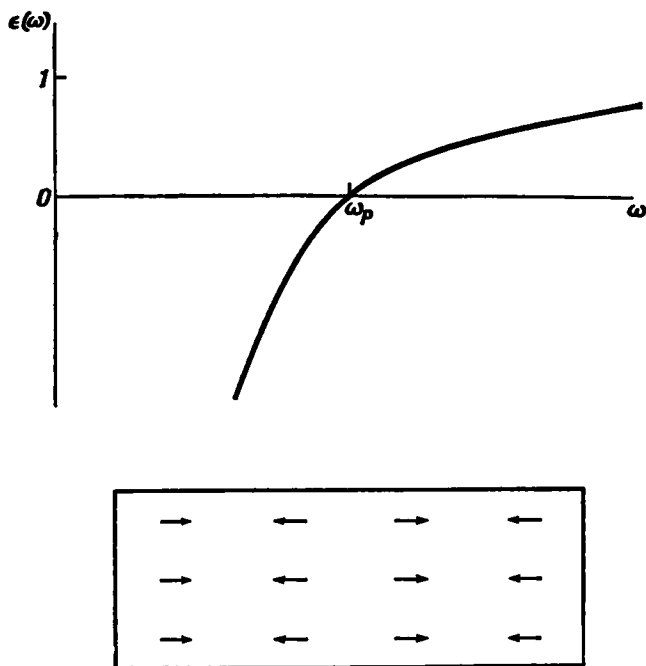
$\kappa$  — параметр экранирования.

для экранирующего потенциала. Аналогичным образом можно построить дифференциальное уравнение для экранирующей плотности  $n_s(r)$  и непосредственно рассматривать потенциалы, отвечающие распределениям внешнего заряда (см. задачу 8 настоящей главы).

Теперь рассмотрим длинноволновой предел (в котором наши результаты эквивалентны квантовому рассмотрению), но сохраним временную зависимость. Для больших длин волн имеем

$$\epsilon(q, \omega) \rightarrow 1 + \frac{4\pi i N e^2 \tau}{m\omega(1 - i\omega\tau)}. \quad (3.35)$$





Фиг. 89. Диэлектрическая проницаемость электронного газа в пределе длинных волн и больших времен релаксации проходит через нуль при частоте  $\omega_p$ , отвечающей самоподдерживающимся плазменным колебаниям, подобным тем, которые схематически изображены выше.

Если время релаксации достаточно велико, то

$$\varepsilon(\omega) \rightarrow 1 - \frac{4\pi N e^2}{m\omega^2}. \quad (3.36)$$

Эта зависимость показана на фиг. 89. Заметим, что  $\varepsilon$  обращается в нуль при такой частоте  $\omega_p$ , когда

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m}. \quad (3.37)$$

Последнее выражение означает, что электронный газ дает неопределенно большой отклик на приложенное поле этой частоты. Другими словами, в системе существуют самоподдерживающиеся осцилляции. Они как раз и представляют собой длинноволновые плазменные колебания системы, а  $\omega_p$  — *плазменная частота*. В общем случае нули диэлектрической проницаемости соответствуют возбужденным состояниям системы. Энергия таких осцилляций  $\hbar\omega_p$  обычно составляет несколько электронвольт.

Физически плазменные колебания соответствуют волнам сжатия в электронном газе, подобным звуку. Однако вследствие дально-

действующего характера кулоновского взаимодействия, которое ответственно за эти колебания, их частота не обращается в нуль в пределе длинных волн, но стремится к конечной величине. Плазменные осцилляции в металлах можно наблюдать при облучении тонких пленок электронами высоких энергий. Электроны сильно взаимодействуют с плазменными волнами; изучая пучок прошедших электронов, удастся наблюдать характерные энергетические потери.

Для тех частот, которые присущи плазменным колебаниям, величина  $\omega t$  всегда достаточно велика, поэтому переход от (3.35) к (3.36) оправдан. Небольшая мнимая часть в диэлектрической проницаемости описывает затухание плазменных колебаний, или, что то же самое, уширение энергии этих возбужденных состояний системы. При значительно более низких частотах (например,  $\omega \ll 10^{12}$ ) мнимая часть преобладает; в этом случае физически более правильным будет, по-видимому, описание отклика системы в терминах проводимости, которая, как мы увидим, непосредственно связана с диэлектрической проницаемостью.

Проводимость  $\sigma(q, \omega)$  определяется соотношением

$$\mathbf{j}(q, \omega) = \sigma(q, \omega) \mathcal{E}(q, \omega). \quad (3.38)$$

Здесь  $\mathbf{j}(q, \omega)$  и  $\mathcal{E}(q, \omega)$  — амплитуды периодически меняющихся плотностей тока и электрического поля. Строго говоря,  $\sigma(q, \omega)$  есть тензор, но для электронного газа, как мы уже говорили выше, в случае  $\mathcal{E} \parallel \mathbf{q}$  она становится скалярной функцией  $q$  и  $\omega$ .

Чтобы найти связь между  $\sigma(q, \omega)$  и  $\mathcal{E}(q, \omega)$ , мы можем записать  $\mathbf{j}$  и  $\mathcal{E}$  через экранирующий и полный потенциалы. Такая процедура не ограничена какими бы то ни было предельными значениями  $q$  и  $\omega$ . Уравнение непрерывности имеет вид

$$\nabla \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0,$$

или

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{j}(q, \omega) = (-e) \omega n_s(q, \omega).$$

Электрическое поле задается в виде

$$(-e) \mathcal{E} = -\nabla V_t,$$

или

$$-e \mathcal{E}(q, \omega) = -iqV_t.$$

Воспользовавшись теперь соотношением (3.38), имеем

$$n_s = \left[ -\frac{iq^2 \sigma(q, \omega)}{\omega e^2} \right] V_t.$$

Выражение в квадратных скобках можно сопоставить с  $X(q, \omega)$  из (3.28). Тогда получим

$$\sigma(q, \omega) = \frac{i\omega e^2}{q^2} X(q, \omega).$$

Сравнивая это выражение с (3.30), мы можем теперь заметить, что

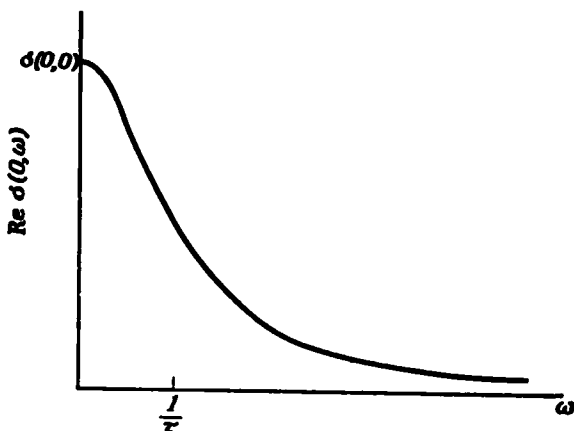
$$\sigma(q, \omega) = \frac{i\omega}{4\pi} [1 - \varepsilon(q, \omega)]. \quad (3.39)$$

Этот результат весьма общий и зависит лишь от определений  $\varepsilon(q, \omega)$  и  $\sigma(q, \omega)$ .

Интересно рассмотреть это выражение в длинноволновом пределе; из (3.35) и (3.39) легко находим

$$\sigma(q, \omega) \rightarrow \frac{Ne^2\tau}{m(1 - i\omega\tau)}.$$

При низких частотах мы получаем отсюда статическую проводимость, которая уже вычислялась ранее. В пределе высоких частот



Фиг. 90. Оптическое поглощение в простых металлах в основном пропорционально действительной части проводимости в пределе длинных волн, зависимость которой от частоты показана на этой фигуре.

это выражение дает просто  $iNe^2/m\omega$ , т. е. как раз классический отклик системы  $N$  свободных зарядов с отношением заряда к массе  $e/m$ . Действительная часть проводимости при произвольной частоте есть

$$\text{Re } \sigma(q, \omega) \rightarrow \frac{Ne^2\tau}{m(1 + \omega^2\tau^2)}.$$

Эта функция изображена на фиг. 90. Зная энергетические потери  $j \cdot \mathcal{E}$ , которые определяются действительной частью проводимости, мы можем вычислить поглощение света (так как мы положили  $q \rightarrow 0$ , проводимость оказывается одинаковой как для поперечных, так и для продольных полей). Эти энергетические потери изменяются с частотой как  $(1 + \omega\tau)^{-2}$ , что соответствует теории оптического поглощения Друде. Большая часть экспериментально наблюдаемого в металлах поглощения связана именно с этими потерями. Другие причины поглощения мы рассмотрим позднее.

### 3. Квантовая теория экранирования

Проблема, которую мы только что изучали классически, теперь будет переформулирована в рамках квантовой механики. Это снимет ограничение рассматривать только малые  $q$ , которое лежит в основе классического рассмотрения. Мы теперь интересуемся откликом квантовомеханической системы на приложенное периодическое поле. Наиболее непосредственным образом можно провести этот расчет, используя метод матрицы плотности, который легко сопоставим с классическим описанием. Действительно, мы увидим, что в классическом пределе соответствующие матричные элементы матрицы плотности переходят в фурье-компоненты функции распределения, появляющейся в классических расчетах. Из этого сопоставления будет ясно видно, какие приближения делаются при использовании полуклассических методов и уравнения Больцмана.

Мы начнем с описания системы  $N$  электронов с помощью единственного детерминанта Слэтера

$$\Psi_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$$

и затем обобщим его на более сложный случай. В дальнейшем нам потребуется вычислять одноэлектронные операторы, которые можно записать в виде

$$O = \sum_i o(\mathbf{r}_i).$$

Соответствующее среднее значение будет

$$\langle O \rangle = \sum_i \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \Psi_N^* o(\mathbf{r}_i) \Psi_N.$$

Чтобы его вычислить, мы разложим каждый из слэтеровских детерминантов по элементам, отвечающим  $i$ -му электрону, т. е. запишем

$$\Psi_N = \frac{1}{\sqrt{N}} [\psi_1(\mathbf{r}_i) \Psi_{N-1}^{(1)} - \psi_2(\mathbf{r}_i) \Psi_{N-1}^{(2)} + \dots],$$

где  $\psi_j(\mathbf{r}_i)$  — ортонормированные одноэлектронные функции, входящие в слэтеровский детерминант. Заметим, что эти функции могут и не быть собственными функциями оператора энергии. Множитель  $N^{-1/2}$  вынесен специально, чтобы слэтеровские детерминанты  $\Psi_{N-1}^{(j)}$  для  $N-1$  электронов оставались ортонормированными [см. выражение (2.13) гл. II]. Для каждого  $\mathbf{r}_i$  мы можем проинтегрировать по оставшимся координатам и в результате получим

$$\langle O \rangle = \frac{i}{N} \sum_i \int d\mathbf{r}_i [\psi_1^*(\mathbf{r}_i) o(\mathbf{r}_i) \psi_1(\mathbf{r}_i) + \psi_2^*(\mathbf{r}_i) o(\mathbf{r}_i) \psi_2(\mathbf{r}_i) + \dots].$$

Теперь координата  $\mathbf{r}_i$  превратилась в «немую» переменную и из-за  $N$  одинаковых членов множитель  $N^{-1}$  перед интегралом сокращается.

Таким образом, мы видим, что среднее значение некоторого одноэлектронного оператора можно получить с помощью единственной функции двух координат — *одноэлектронной матрицы плотности*, которая определяется выражением

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \sum_n \psi_n(\mathbf{r}, t) \psi_n^*(\mathbf{r}', t), \quad (3.40)$$

где суммирование идет по занятым состояниям. В терминах матрицы плотности среднее значение одночастичного оператора равно

$$\langle O \rangle = \int d\mathbf{r} [O(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}}. \quad (3.41)$$

Здесь мы должны были явно ввести зависимость от двух пространственных переменных, так как  $O$  действует только на одну волновую функцию; среднее нельзя вычислить без указанного выделения переменных. Такая процедура пока намного проще, чем описание состояния системы с помощью детерминанта Слэтера. Простота ее обусловлена тем, что мы ограничились вычислением одноэлектронных операторов; по сути же дела оба описания совершенно эквивалентны.

Кроме того, использование матрицы плотности допускает большую общность, чем использование детерминантов Слэтера. Мы можем, например, рассмотреть электронный газ, взаимодействующий с внешней средой. Волновая функция системы тогда содержит не только координаты электронного газа, но и все координаты, описывающие его окружение. Из-за взаимодействия с окружением волновая функция собственно электронного газа не существует. Тем не менее мы можем проинтегрировать по всем координатам внешней среды и получить матрицу плотности, описывающую электронный газ, или одночастичную матрицу плотности. Подобным же образом довольно просто обобщить одноэлектронные матрицы плотности, которые мы только что определили. Систему можно описать линейной комбинацией детерминантов Слэтера; тогда матрица плотности оказывается равной сумме матриц плотности, соответствующих каждому из детерминантов, и перекрестных членов, построенных из всех этих детерминантов с соответствующими весовыми множителями. Таким образом, мы получаем *статистическую одноэлектронную матрицу плотности*, которую мы будем использовать в дальнейшем. В наиболее общем виде эту матрицу плотности можно выразить через ортонормированную базисную систему функций  $\psi_n$  следующим образом:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \sum_{n, n'} \psi_n(\mathbf{r}, t) f(n, n') \psi_n^*(\mathbf{r}', t). \quad (3.42)$$

Тогда  $f(n, n')$  имеет смысл вероятности того, что одноэлектронное состояние  $\psi_n(\mathbf{r}, t)$  занято. Мы могли бы ввести временную зависи-

мость в  $f$ , а не в  $\psi$ , однако запись, которой мы пользуемся, более удобна.

Формализм матрицы плотности немедленно можно распространить и на вычисление двухэлектронных операторов. Поступая точно так же, как и выше, мы должны теперь проинтегрировать по всем координатам, кроме двух. Среднее значение двухэлектронного оператора тогда будет

$$\langle O(r_1, r_2) \rangle = \int dr_1 dr_2 [O(r_1, r_2) \rho(r_1, r_2, r'_1, r'_2)]_{r'_1=r_1, r'_2=r_2} \quad (3.43)$$

Без операторов такого вида не обойтись при строгом вычислении электрон-электронного взаимодействия, однако в рамках приближения самосогласованного поля, которое мы используем, достаточно и одноэлектронных операторов.

Таким образом, мы теперь умеем находить с помощью матрицы плотности необходимые нам квантовомеханические средние. Осталось только научиться определять саму матрицу плотности, т. е. нам нужно найти уравнение, описывающее ее временную зависимость, иначе говоря, аналог уравнения Шредингера, и метод задания начальных условий. Что касается временной зависимости, то ее можно получить из выражения (3.42), так как нам известна временная зависимость каждой одноэлектронной функции, если, конечно, мы можем записать гамильтониан в виде одноэлектронного оператора:

$$\sum_i H(r_i, t).$$

Эта зависимость определяется уравнением

$$i\hbar \frac{\partial \psi_n(r, t)}{\partial t} = H(r, t) \psi_n(r, t).$$

В результате для матрицы плотности мы сразу получаем временную зависимость:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(r, r', t)}{\partial t} = & \sum_{n, n'} \left\{ \left[ \frac{1}{i\hbar} H \psi_n(r, t) \right] \psi_n^*(r', t) + \right. \\ & \left. + \psi_n(r, t) \left[ \frac{1}{i\hbar} H \psi_{n'}(r', t) \right]^* \right\} f(n, n'). \end{aligned}$$

Это выражение удобнее переписать в виде

$$i\hbar \frac{\partial \rho(r, r', t)}{\partial t} = H(r, t) \rho(r, r', t) - \rho(r, r', t) H(r', t). \quad (3.44)$$

Уравнение (3.44) есть *уравнение Лиувилля*. Оператор  $H(r', t)$ , конечно, действует на функции, стоящие слева от него. Это уравнение и дает нам необходимую временную зависимость.

Начальные условия обычно требуют, чтобы система в далеком прошлом находилась в равновесии. В этот давно прошедший момент

мы можем вычислить одноэлектронные собственные состояния  $\psi_n(\mathbf{r}, -\infty)$ . Вероятность заполнения некоторого состояния дается тогда просто функцией распределения Ферми, которую мы обозначим  $f_0(n)$ . Таким образом, мы считаем, что матрицу плотности, описывающую состояние системы в отдаленном прошлом, можно получить, если в (3.42) приравнять  $f(n, n')$  к  $f_0(n) \delta_{n, n'}$ , причем возмущение, нарушающее равновесие, например внешнее электрическое поле, включается медленно (адиабатически). Последнее означает, что мы должны записать статический потенциал  $V(\mathbf{r})$  в виде

$$V(\mathbf{r}, t) = V(\mathbf{r}) e^{\alpha t},$$

где  $\alpha$  полагается сколь угодно малой величиной, а свойства вычисляются в момент  $t = 0$ . Такое адиабатическое включение потенциала исключает все переходные эффекты и делает задачу хорошо определенной.

Заметим, что матрицу плотности, относящуюся к далекому *прошлому*, мы считаем диагональной (члены с  $n' \neq n$  отсутствуют). Это весьма деликатный момент. Диагональная матрица плотности соответствует системе с очень низкой энтропией. Выбирая такой вид начальных условий, мы уже определенным образом упорядочиваем эволюцию системы во времени. На первый взгляд может показаться разумным альтернативный подход, при котором мы бы адиабатически выключали потенциал и считали, что матрица плотности должна быть диагональной при бесконечных положительных временах. Однако такого рода расчет привел бы, например, к ситуации, когда токи текут против приложенных полей, а не вдоль. Требуя, чтобы конечное состояние системы было состоянием с низкой энтропией, мы эффективно обращаем направление времени. Очевидно, адиабатическое включение возмущения, которое мы здесь используем, является довольно разумным подходом.

Для наших целей оказывается удобным провести фурье-преобразование матрицы плотности по обоим пространственным переменным. Тогда матрицу плотности можно записать в виде

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \frac{1}{\Omega} \sum_{k, k'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \rho_{k, k'}(t) e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} \equiv \sum_{k, k'} |\mathbf{k}\rangle \rho_{k, k'}(t) \langle \mathbf{k}'|,$$

где

$$\rho_{k, k'}(t) = \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} \equiv \langle \mathbf{k} | \rho | \mathbf{k}' \rangle.$$

Отсюда, переписывая выражения (3.41) и (3.44), сразу получаем

$$\langle O \rangle = \sum_{k, k'} o_{kk'} \rho_{k'k} = \text{Sp}(o\rho), \quad (3.45)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_{k'k} = \sum_{k''} [H_{k'k''} \rho_{k''k} - \rho_{k'k''} H_{k''k}]. \quad (3.46)$$

Мы видим здесь, что  $\rho_{k'k}$  есть матричный элемент матрицы, состоящей из стольких строк и столбцов, сколько имеется волновых векторов. Умножив матрицу

$$\rho_{kk'} = \langle k | \rho | k' \rangle$$

на матрицу плотности и вычислив след, получим среднее значение. Далее мы видим также, что временная зависимость определяется коммутатором матрицы гамильтониана и матрицы плотности.

Исходя из соотношений (3.45) и (3.46), мы очень легко можем вычислить отклик электронного газа на приложенный потенциал в приближении самосогласованного поля. Мы следуем здесь процедуре, впервые предложенной Эренрайхом и Коэном [12]. Рассмотрим бесконечно удаленный отрицательный момент времени, когда электронный газ имеет равновесную конфигурацию. Приложим к системе потенциал, изменяющийся в пространстве и времени как  $e^{i(k \cdot r - \omega t) + \alpha t}$ , и вычислим матрицу плотности в момент времени  $t = 0$ . С помощью этой матрицы плотности мы затем рассчитаем плотность электронов, которая непосредственно даст нам функцию  $X(q, \omega)$ , определяющую диэлектрическую проницаемость.

Первый шаг состоит в линеаризации уравнения Лиувилля; подобным же образом мы линеаризовывали и уравнение Больцмана. Наш гамильтониан содержит член нулевого порядка  $H_0$ , который описывает просто кинетическую энергию, и член первого порядка  $H_1$ , содержащий приложенный потенциал. Матрица плотности тогда также содержит член нулевого порядка  $\rho_0$  — равновесное распределение и член первого порядка — линейный отклик. Члены высших порядков мы опустим. Подставляя соответствующие величины в уравнение Лиувилля (3.46), получаем уравнения нулевого и первого порядков:

$$i\hbar \frac{\partial \rho_0}{\partial t} = H_0 \rho_0 - \rho_0 H_0$$

и

$$i\hbar \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = H_1 \rho_0 - \rho_0 H_1 + H_0 \rho_1 - \rho_1 H_0, \quad (3.47)$$

где каждый из членов  $\rho H$  и  $H \rho$  означает матричное умножение. Уравнение (3.47) есть *линеаризованное уравнение Лиувилля*.

Рассмотрим матричный элемент с индексами  $k'k$  операторного уравнения (3.47). Замечая, что

$$\rho_{0k'k} = f_0(\epsilon_k) \delta_{kk'} \quad \text{и} \quad H_{0k'h} = \epsilon_k \delta_{kk'},$$

где  $\epsilon_k$  — кинетическая энергия  $\hbar^2 k^2 / 2m$ , непосредственно вычисляем матричное произведение

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_{1k'h} = [f_0(\epsilon_k) - f_0(\epsilon_{k'})] H_{1k'h} + \rho_{1k'h} (\epsilon_{k'} - \epsilon_k). \quad (3.48)$$



Но

$$H_1 = V_1 e^{i(q \cdot r - \omega t) + \alpha t}$$

и  $\rho_1$  имеют одну и ту же зависимость от времени. Поэтому  $\partial/\partial t$  можно заменить просто множителем  $-i\omega + \alpha$ , и мы получаем следующее решение:

$$\rho_{1k'k} = \frac{f_0(e_{k'}) - f_0(e_k)}{e_{k'} - e_k - \hbar\omega - i\hbar\alpha} H_{1k'k}. \quad (3.49)$$

Окончательно, замечая, что

$$H_{1k'k} = V_1 e^{-i\omega t + \alpha t} \delta_{k', k+q},$$

приходим к выражению

$$\rho_{1k+q, k} = \frac{f_0(e_{k+q}) - f_0(e_k)}{e_{k+q} - e_k - \hbar\omega - i\hbar\alpha} V_1 e^{-i\omega t + \alpha t}, \quad (3.50)$$

а все прочие матричные элементы первого порядка исчезают.

Прежде чем идти дальше, интересно сравнить то, что мы получили с классическим результатом, в котором мы потребовали, чтобы  $q$  было мало. Разложим числитель и знаменатель в (3.50) по  $q$ ; для малых  $q$  имеем

$$\rho_{1k+q, k} \approx \frac{(\partial f_0 / \partial E) (\hbar^2 / m) k \cdot q}{(\hbar^2 / m) k \cdot q - \hbar\omega - i\hbar\alpha} V_1 e^{-i\omega t + \alpha t} = \frac{(\partial f_0 / \partial E) (iq \cdot v\tau)}{1 + iq \cdot v\tau - i\omega\tau} V_1 e^{-i\omega t};$$

в последнем выражении мы заменили  $\alpha$  на  $1/\tau$  и опустили множитель  $e^{\alpha t}$ . Величина  $1/\alpha$ , естественно, появилась бы во всех выражениях, если бы вместо адиабатического включения возмущения мы ввели в уравнение Лиувилля (3.48) член рассеяния  $-i\hbar\rho_1/\tau$  (это другой способ сделать решение хорошо определенным). Сравнивая наш результат с выражением (3.31), мы видим, что в длинноволновом пределе  $\rho_{1k+q, k}$  переходит в соответствующую фурье-компоненту  $f_1(p)$  функции распределения при стремлении  $q$  к нулю, если мы пренебрежем поправочным членом рассеяния  $\delta_n f_0/\tau$ . Немного позже, когда мы покажем, что экранирующее распределение имеет вид

$$n(r, t) = \Omega^{-1} \sum_k \rho_{k+q, k} e^{iq \cdot r},$$

мы окончательно убедимся в том, что приближение, сделанное нами при использовании уравнения Больцмана, есть в точности пренебрежение членами порядка

$$\frac{\hbar q}{\hbar k} = \frac{\hbar q}{p}.$$

Частично грехи нашего классического рассмотрения искупаются тем, что оно дает более аккуратный учет рассеяния.

Вычисление матрицы плотности первого порядка решает проблему переноса. Выразим теперь через матрицу плотности первого порядка флуктуации электронной плотности.

Если электронную плотность в любой момент времени записать в виде фурье-разложения

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_q n_q(t) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}},$$

то для  $n_q$  будем иметь

$$n_q(t) = \frac{1}{\Omega} \int n(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\tau = \int \sum_n \psi_n^*(\mathbf{r}, t) \psi_n(\mathbf{r}, t) \frac{e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}}{\Omega} d\tau.$$

Сравнивая это с выражениями (3.40) и (3.41), мы видим, что  $e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}/\Omega$  есть одноэлектронный оператор, определяющий амплитуду флуктуации плотности  $n_q$ . Можно сразу получить его матричные элементы, взятые по состояниям плоских волн:

$$\langle \mathbf{k} | \frac{e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}}{\Omega} | \mathbf{k}' \rangle = \Omega^{-1} \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k} + \mathbf{q}}.$$

Вычисляя далее в соответствии с (3.45), среднее значение  $n_q$ , мы находим и плотность  $n(\mathbf{r}, t)$ :

$$n(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\Omega} \sum_{k, q} \rho_{k+q, k} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{\Omega} \sum_{k, q} \frac{[f_0(\epsilon_{k+q}) - f_0(\epsilon_k)] V_t e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t) + \alpha t}}{\epsilon_{k+q} - \epsilon_k - \hbar\omega - i\hbar\alpha}; \quad (3.51)$$

эта плотность, как видно из выражения (3.51), имеет ту же зависимость от координат и времени, что и потенциал возмущения. Теперь уже мы можем считать  $\alpha$  очень малой величиной, и, сравнивая выражение (3.51) с

$$n(\mathbf{r}, t) = n_s e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)},$$

немедленно получаем величину  $n_s$ , которая в свою очередь равна  $X(q, \omega) V_t$ . В результате

$$X(q, \omega) = \frac{1}{\Omega} \sum_k \frac{f_0(\epsilon_{k+q}) - f_0(\epsilon_k)}{\epsilon_{k+q} - \epsilon_k - \hbar\omega - i\hbar\alpha}$$

и для диэлектрической проницаемости имеем

$$\epsilon(q, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \sum_k \frac{f_0(\epsilon_{k+q}) - f_0(\epsilon_k)}{\epsilon_{k+q} - \epsilon_k - \hbar\omega - i\hbar\alpha}.$$

Это есть формула Лундхарда для диэлектрической проницаемости Хартри в случае свободного электронного газа. При вычислении по этой формуле  $\alpha$  следует устремить к нулю. Полученная формула есть точное выражение для диэлектрической проницаемости в приближении Хартри.

Можно переписать эту диэлектрическую проницаемость в виде, который во многих случаях более удобен, если заменить в функции

$f_0(\epsilon_{k+q})$  индекс  $k+q$  на  $k$ . Заметим теперь, что вместо  $k$  можно написать  $-k$ , так как суммирование ведется по всем  $k$ . Наконец, в силу того, что функция распределения и энергия не зависят от знака волнового вектора, получаем выражение

$$\epsilon(q, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \times \\ \times \sum_k f_0(\epsilon_k) \left( \frac{1}{\epsilon_{k+q} - \epsilon_k + \hbar\omega + i\hbar\alpha} + \frac{1}{\epsilon_{k+q} - \epsilon_k - \hbar\omega - i\hbar\alpha} \right). \quad (3.52)$$

В выражении (3.52) можно положить  $\omega$  равным нулю, и мы получим статическую диэлектрическую проницаемость. Освобождаясь от мнимых величин в знаменателях и устремляя  $\alpha$  к нулю, легко заметить, что введение  $\alpha$  означает взятие главного значения при суммировании по  $k$ . Суммы можно заменить интегралами, которые вычисляются при нулевой температуре точно. Эти интегралы совершенно такого же вида, что и в п. 1 настоящего параграфа. Интегрирование дает

$$X(q) = \frac{-n(\xi)}{2} \left( \frac{1-\eta^2}{2\eta} \ln \left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right| + 1 \right), \quad (3.53)$$

где

$$\eta = \frac{q}{2k_F},$$

а  $n(\xi)$  — плотность состояний, отвечающая энергии Ферми

$$\frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^3}.$$

Зная  $X(q)$ , находим

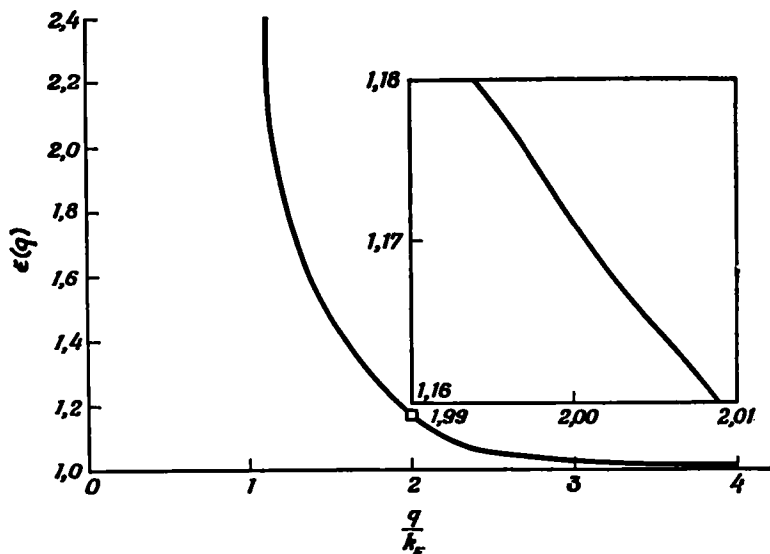
$$\epsilon(q) = 1 - 4\pi e^2 \frac{X(q)}{q^2}.$$

Это — статическая диэлектрическая проницаемость Хартри; она изображена графически на фиг. 91.

При больших длинах волн (малые  $\eta$ )  $X(q)$  стремится к классическому значению —  $n(\xi)$ , что, как мы знаем, и должно быть. При малых длинах волн (большие  $\eta$ )  $X(q)$  стремится к нулю как  $1/q^2$ ; электроны не реагируют сколько-нибудь заметно на возмущения с длинами волн, много меньшими, чем длины волн самих электронов. Такое затухание функции отклика в пределе коротких длин волн и есть квантовомеханический эффект, который мы упустили при классическом рассмотрении.

Диэлектрическая проницаемость, которую мы здесь получили, используя квантовомеханический подход, годится для приближенного описания экранирования любого слабого потенциала в газе свободных электронов. Ситуация несколько усложняется в случае экранирования нелокального псевдопотенциала, и мы вернемся к этому в п. 4 настоящего параграфа.

Интересно отметить, что хартриевская диэлектрическая проницаемость имеет в точке  $q = 2k_F$  логарифмическую сингулярность вида  $x \ln x$ . Сама функция остается непрерывной, но ее первая производная в этой точке логарифмически расходится. В действительности, как видно из графика справа на фиг. 91, это очень слабая особенность, однако она оказывается важной для многих свойств металлов. Мы увидим, что она вызывает аналогичную сингулярность закона дисперсии (т. е. зависимости частоты от волнового



Фиг. 91. Статическая диэлектрическая проницаемость Хартри, вычисленная для электронной плотности, равной плотности валентных электронов в алюминии.

Область вблизи сингулярности при  $q = 2k_F$ , увеличенная в 50 раз, изображена справа отдельно.

вектора) колебаний решетки кристаллов. Это так называемые *кововские особенности*.

Указанная сингулярность оказывается, кроме того, важной во многих свойствах, которые зависят от фурье-образа диэлектрической проницаемости. Среди них особенно важным является экранированное поле дефекта в металле. Как мы видели, классическое экранирование ведет к экспоненциальному убыванию потенциала на больших расстояниях. Однако, рассматривая фазовые сдвиги в п. 4 § 8 гл. II, мы нашли, что предположение о локализованном потенциале рассеяния в квантовой теории ведет к фриделевским осцилляциям электронной плотности на больших расстояниях. Использование диэлектрической проницаемости позволяет

нам решить эту задачу самосогласованным образом. Такое решение невозможно в рамках формализма фазовых сдвигов, так как результирующий потенциал оказывается дальнедействующим. В то же время мы вынуждены будем ограничиться лишь случаем слабых потенциалов, тогда как фазовый анализ может быть точным. Мы увидим, что осцилляции Фриделя появляются из-за логарифмической сингулярности диэлектрической проницаемости.

Ниже мы только наметим схему вычислений, так как алгебра, если приводить ее в деталях, довольно утомительна. Мы рассматриваем экранирование сферически симметричного потенциала  $V^0(r)$ , который можно записать в виде разложения Фурье:

$$V^0(r) = \sum_q V_q^0 e^{iq \cdot r} = \sum_q V_q^0 \frac{\sin qr}{qr}.$$

Как мы указывали выше, экранированный потенциал имеет вид

$$V(r) = \sum_q \frac{V_q^0}{\epsilon(q)} \frac{\sin qr}{qr},$$

где  $\epsilon(q)$  — статическая диэлектрическая проницаемость Хартри.

Заменим теперь сумму интегралом и будем искать асимптотическое разложение для потенциала. Легче всего это сделать, последовательно интегрируя по частям, тогда каждый последующий член оказывается более высокого порядка по  $1/r$ , чем предыдущий. Переходя к интегралу, получаем

$$rV(r) = \frac{4\pi\Omega}{(2\pi)^3} \int dq \frac{qV_q^0}{\epsilon(q)} \sin qr.$$

После двукратного интегрирования по частям находим

$$rV(r) = \frac{4\pi\Omega}{(2\pi)^3} \left\{ -\frac{\cos qr}{r} \frac{qV_q^0}{\epsilon(q)} \Big| + \frac{\sin qr}{r^2} \frac{d}{dq} \left[ \frac{qV_q^0}{\epsilon(q)} \right] \Big| - \frac{1}{r^2} \int dq \sin qr \frac{d^2}{dq^2} \left[ \frac{qV_q^0}{\epsilon(q)} \right] \right\}.$$

Ввиду того что функция  $\epsilon(q)$  сингулярна при  $q = 2k_F$ , неинтегральные «поверхностные» члены следует брать в точках  $2k_F \pm \epsilon$ , а также  $q = 0$  и  $q = \infty$ . Однако, как можно видеть, члены, отвечающие обеим точкам вблизи сингулярности, сокращаются. Кроме того, мы полагаем, что  $V_q^0$  и ее производные стремятся к нулю в пределе больших  $q$ , так что из всего выражения нужно оставить лишь последний интеграл:

$$V(r) = -\frac{\Omega}{2\pi^2 r^3} \int_0^\infty dq \sin qr \frac{d^2}{dq^2} \left[ \frac{qV_q^0}{\epsilon(q)} \right]. \quad (3.54)$$

Интегралы такого типа обычно стремятся к нулю при обращении  $r$  в бесконечность из-за быстрых осцилляций  $\sin qr$ . Однако, как будет видно,  $(d^2/dq^2) \varepsilon(q)$  имеет бесконечный скачок при  $q = 2k_F$ , что дает неисчезающий вклад в интеграл. Производную  $d^2\varepsilon/dq^2$  можно получить из (3.53), и наиболее сингулярный член, который должен быть оставлен, равен

$$-\frac{me^2}{4\pi\hbar^2k_F^2(2k_F - q)}.$$

Наиболее сингулярный член в

$$\frac{d^2}{dq^2} \left( \frac{qV_q^0}{\varepsilon(q)} \right)$$

есть

$$-\frac{2k_F V_{2k_F}^0}{\varepsilon(2k_F)^2} \left( \frac{d^2\varepsilon}{dq^2} \right)$$

Все другие члены являются медленно меняющимися функциями  $q$  и дают вклады в интеграл (3.54), которые стремятся к нулю при больших  $r$ . В результате выражение (3.54) принимает вид

$$V(r) \approx -\frac{\Omega me^2 V_{2k_F}^0}{4\pi^3 \hbar^2 k_F \varepsilon (2k_F)^2 r^3} \int_0^\infty \frac{\sin qr dq}{2k_F - q}.$$

Наконец, делаем замену переменной

$$x = (q - 2k_F) r$$

и замечаем, что можно распространить пределы интегрирования от минус до плюс бесконечности. Представив, что

$$\sin qr = \sin x \cos 2k_F r + \cos x \sin 2k_F r,$$

мы видим, что только первое слагаемое дает вклад. И наконец, используя соотношение

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin x}{x} dx = \pi,$$

получаем

$$V(r) \approx \frac{\Omega me^2 V_{2k_F}^0}{4\pi^2 \hbar^2 k_F \varepsilon (2k_F)^2} \frac{\cos 2k_F r}{r^3}. \quad (3.55)$$

Результат (3.55) непосредственно связан с выражением (2.55), где рассчитывались фазы. Из этого выражения для плотности заряда легко получить фурье-образ потенциала

$$V(q) = \frac{4\pi e^2 n(q)}{q^2}.$$

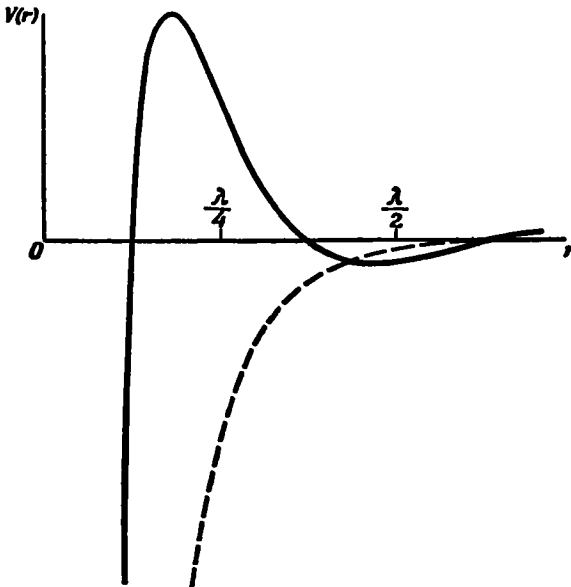
Фазовые сдвиги связаны с формфактором для рассеяния назад  $\langle k + q | \omega | k \rangle$  (для малых  $\delta_i$ ) посредством соотношения (2.58). Наконец, отождествим

$$\langle k + q | \omega | k \rangle$$

с фурье-компонентой экранированного потенциала

$$\frac{NV_{2k_F}^0}{\epsilon(2k_F)},$$

входящей в выражение (3.55). Тогда мы найдем, что (3.55) содержит дополнительный множитель  $1/\epsilon(2k_F)$ . Таким образом,



Фиг. 92. Экранированный кулоновский потенциал и фриделевские осцилляции.

$\lambda$  — длина волны электрона с энергией Ферми. В нашем масштабе и для параметров, соответствующих простому металлу, незэкранированный кулоновский потенциал находился бы на фигуре выше, в то время как экранировка Томаса — Ферми приводит к потенциалу, показанному пунктирной линией.

даже если использовать в расчетах фаз экранированный потенциал  $V_{2k_F}^0/\epsilon(2k_F)$ , предположение о локализованности потенциала приведет к ошибке в  $\epsilon(2k_F)$  раз. Эта поправка соответствует дополнительному экранированию самих осцилляций.

Экранированный кулоновский потенциал с параметрами, соответствующими алюминию, изображен на фиг. 92. На малых расстояниях потенциал изменяется как  $1/r$ , что соответствует незэкранированному потенциалу. Этот незэкранированный потенциал  $1/r$  сильно падает на больших расстояниях, как и при экранировании Томаса — Ферми, однако теперь остаются еще осциллирующие члены.

Соответствующие осцилляции плотности заряда можно наблюдать при изучении свойств, зависящих от локальной плотности электронов. Например, эксперименты по ядерному магнитному резонансу показывают сдвиг резонансной частоты, зависящий от плотности электронов на ядрах. Уширение этих резонансов в сплавах может быть вызвано осцилляциями фриделевского типа вокруг примесных атомов. Такое уширение возникает и для очень малых частиц из-за фриделевских осцилляций, возникающих у поверхностей кристалла.

Конечно, эти осцилляции не простираются непрерывно до бесконечности. Можно ожидать их экспоненциального затухания в форме  $e^{-r/l}$ , где  $l$  — средняя длина свободного пробега электронов, так как осцилляции соответствуют свободно распространяющимся электронам. Кроме того, сингулярность диэлектрической проницаемости обусловлена резкостью обрыва ферми-распределения. Можно думать, что при конечных температурах сингулярность исчезает и затухание фриделевских осцилляций, вероятно, происходит также экспоненциально и, по-видимому, как  $\exp(-k_F r K T / E_F)$ .

Осцилляции возникают также вследствие экранирования полей отдельных атомов в идеальном кристалле и, как мы увидим дальше, очень важны при изучении атомных свойств.

#### 4. Экранирование псевдопотенциалов и потенциалов гибридизации

До сих пор мы рассматривали экранирование, связанное с откликом свободных электронов на слабые потенциалы. Если же соответствующее возмущение создается ионами, а именно это чаще всего и имеет место, то, как мы видели, возмущающие потенциалы оказываются отнюдь не слабыми. Фактически они достаточно сильны, чтобы привести к фазовым сдвигам, большим  $\pi$ , так что теория возмущений, которую мы использовали при выводе диэлектрической проницаемости, становится неприменимой. Эту трудность удается обойти только потому, что, как нам уже известно, истинные потенциалы можно заменить слабыми псевдопотенциалами, для которых теория возмущения применима. Было бы, однако, неправильным просто заменить в наших результатах для экранирования потенциал на псевдопотенциал. Такая замена повлечет за собой две ошибки. Во-первых, теория возмущений дает нам псевдоволновые функции, тогда как истинную плотность заряда можно найти, только если известна *истинная* волновая функция. Во-вторых, псевдопотенциал следует рассматривать как нелокальный, если матричные элементы, фигурирующие в расчете, связывают состояния, не лежащие на поверхности Ферми. При расчете реальной части диэлектрической проницаемости соответствующие матричные элементы в действительности связывают состояния, лежащие вне



ферми-поверхности, так что энергетической зависимостью псевдопотенциала пренебрегать нельзя. Однако, как мы увидим ниже, лучше пренебречь обоими этими осложнениями, чем каким-нибудь одним из них. Таким образом, построенная нами простая теория экранирования может рассматриваться как неплохая аппроксимация в рамках метода псевдопотенциала. Сейчас мы хотели бы, во-первых, посмотреть, как экранирование можно рассчитать на основе теории псевдопотенциала, и, во-вторых, исследовать применимость приближения локального псевдопотенциала.

До тех пор, пока мы интересовались лишь энергиями электронных состояний, мы могли использовать псевдопотенциал непосредственно, нам не нужно было беспокоиться о том, что соответствующие псевдоволновые функции отличаются от истинных волновых функций. Когда же мы рассматриваем свойства, зависящие от самих волновых функций, следует быть более аккуратными. В таких случаях лучше всего сначала выразить рассматриваемую величину через истинные волновые функции и истинные энергии, а уже затем подставить выражения для волновых функций, в которые входят псевдоволновые функции и ортогонализационные поправки. Систематически учитывая вклады вплоть до данного порядка, мы можем при этом снова выразить результат через псевдопотенциал. Такие результаты будут отличаться от тех, которые мы получили бы, заменив систему газом почти свободных электронов, а истинный потенциал — псевдопотенциалом.

В задаче об экранировании мы ищем фурье-компоненты плотности заряда, по которой можно рассчитать экранирующие поля. Первый шаг к решению задачи тривиален. Можно сразу записать плотность электронов в виде суммы по занятым состояниям:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.56)$$

где  $\psi_{\mathbf{k}}$  — истинные волновые функции занятых состояний. Мы принимаем, что гамильтониан статический; однако ясно, что можно было бы ввести и зависимость от времени, которая не отличалась бы существенно от той, которая могла бы быть в приближении почти свободных электронов. Легко также разложить плотность заряда в ряд Фурье:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}. \quad (3.57)$$

Величины  $n_{\mathbf{q}}$  — как раз фурье-компоненты экранированной электронной плотности, входящей в расчеты экранирования. Из выражений (3.56) и (3.57) непосредственно следует и выражение для  $n_{\mathbf{q}}$ :

$$n_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.58)$$

Мы получили таким образом строгое определение экранированной плотности заряда через истинные волновые функции. Обратимся теперь к теории псевдопотенциала и найдем собственные электронные состояния.

В § 5 гл. II мы определили псевдоволновую функцию  $\varphi$ , по которой можно вычислить истинную волновую функцию:

$$\psi_k = (1 - P) \varphi_k. \quad (3.59)$$

Здесь мы добавили к  $\varphi$  индекс, обозначающий то состояние, которому она соответствует. Проекционный оператор  $P$  выражается в виде суммы по состояниям внутренних оболочек:

$$P = \sum_{t,j} |t, j\rangle \langle t, j|. \quad (3.60)$$

Сама псевдоволновая функция должна быть получена из уравнения с псевдопотенциалом

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_k + W \varphi_k = E_k \varphi_k. \quad (3.61)$$

Можно считать, что плотность заряда состоит из двух слагаемых. Естественно определить  $\sum_k \varphi_k^* \varphi_k$  как «плотность псевдозаряда», которая включает как однородный член, так и члены экранирования. Кроме того, ортогонализация (3.59) слегка «продырявит» плотность псевдозаряда вокруг каждого иона; этот добавочный положительный заряд называется *ортогонализационной дыркой*. В обычных расчетах с псевдопотенциалом (например, см. [13]) этот вклад учитывается как дополнительный член в потенциале иона. Здесь же мы учтем его при расчете экранирования. Введение ортогонализационной дырки требует перенормировки волновой функции, так как мы рассчитываем нормированные псевдоволновые функции, а нам требуется знать нормированные истинные волновые функции. Эта перенормировка, однако, не скажется на экранированной плотности в том порядке теории возмущения, до которого мы ее вычисляем.

Известно много применимых форм псевдопотенциала. Одну из таких форм, которая оказывается здесь удобной, можно получить из выражений (2.25) и (2.26). Она определяется через свои матричные элементы, взятые по плоским волнам:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}' | W | \mathbf{k} \rangle &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}' | V | \mathbf{k} \rangle + \\ &+ \sum_{t,j} (E_k - E_t) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}' | t, j \rangle \langle t, j | \mathbf{k} \rangle, \end{aligned} \quad (3.62)$$

где энергия

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle$$

и для наших целей может рассматриваться как энергия нулевого порядка. Мы обозначаем здесь волновой вектор через  $q'$ , чтобы не спутать с волновым вектором  $q$  из (3.58). Если подставить этот псевдопотенциал в уравнение (3.61) и точно вычислить псевдоволновую функцию, то точную истинную волновую функцию можно найти из соотношения (3.59). Вместо этого мы будем вычислять здесь псевдоволновую функцию по теории возмущений. В первом порядке по псевдопотенциалу получим

$$\varphi_k = |k\rangle + \sum_{q'} \frac{|k+q'\rangle \langle k+q'|W|k\rangle}{E_k - E_{k+q'}}. \quad (3.63)$$

Это выражение первого порядка следует подставить в (3.59), и мы получим истинную волновую функцию в первом порядке теории возмущений по псевдопотенциалу.

В этом месте вопрос о порядках величин приобретает некоторые тонкости и в то же время он очень важен. Матричные элементы  $W$  в (3.62) следует считать величинами первого порядка. Однако мы замечаем, что второй член содержит множитель нулевого порядка — энергию  $E_k$ . Таким образом, различные матричные элементы псевдопотенциала будут отличаться друг от друга на разность энергий нулевого порядка, умноженную на  $\langle k+q|P|k\rangle$ . Если мы хотим быть последовательными, мы должны считать матричные элементы проекционного оператора, взятые по плоским волнам, величинами первого порядка. Численно это обычно так и есть, ибо такие матричные элементы оказываются порядка 0,1. Трудности, однако, возникают при определении порядка, которому соответствует проекционный оператор, поскольку квадрат этого оператора равен ему самому:  $P^2 = P$ . Последнее следует прямо из определения (3.60):

$$PP = \sum_{\alpha, t, \alpha', t'} |\alpha, t\rangle \langle \alpha, t | \alpha', t'\rangle \langle \alpha', t' | = \sum_{\alpha, t} |\alpha, t\rangle \langle \alpha, t | = P.$$

Здесь мы учли ортонормированность состояний внутренних оболочек. Тот же результат получается и для матричных элементов:

$$\sum_{k''} \langle k' | P | k''\rangle \langle k'' | P | k\rangle = \langle k' | PP | k\rangle = \langle k' | P | k\rangle. \quad (3.64)$$

При выводе этого соотношения мы использовали условие полноты

$$\sum_{k''} |k''\rangle \langle k''| = 1, \quad (3.65)$$

где суммирование ведется по всем  $k''$ .

Результат (3.64) нельзя было бы получить, если бы первоначальная сумма содержала энергетический знаменатель типа  $E_k - E_{k''}$ . Дело в том, что состояния внутренних оболочек сильно локализованы, и сумма в (3.64) сходится довольно медленно. Таким образом,

компактность внутренних оболочек, ведущая к малости величин  $\langle k' | P | k \rangle$ , означает, что в (3.64) должно быть много членов; такова численная причина эквивалентности исходного и окончательного выражений в (3.64). Наличие энергетического знаменателя обрешало бы сумму так, что порядок величины

$$\frac{\sum_{k''} \langle k' | P | k'' \rangle \langle k'' | P | k \rangle}{E_{k''} - E_k}$$

соответствовал бы произведению  $1/E_F$  на величину второго порядка. При этом порядок каждого члена суммы пришлось бы рассматривать отдельно, а это нельзя сделать столь систематически, как нам бы хотелось.

Теперь мы в состоянии вычислить волновую функцию через псевдолобовую функцию (3.63) первого порядка. Выпишем сначала все четыре члена, которые мы должны получить:

$$\psi_k = |k\rangle - P|k\rangle + \sum_{q'} \frac{|k+q'\rangle \langle k+q' | W | k \rangle}{E_k - E_{k+q'}} - \sum_{q'} \frac{P|k+q'\rangle \langle k+q' | W | k \rangle}{E_k - E_{k+q'}}.$$

Вследствие зависимости энергетического знаменателя от  $k+q'$  последняя сумма будет сходиться быстро и даст член второго порядка. Мы можем опустить его в наших вычислениях электронной плотности в первом порядке по псевдопотенциалу. Сохраняя только первые три члена, мы можем вычислить также  $\psi_k^*$ . При этом важно обратить внимание на незримость псевдопотенциала, которая ясно видна из (3.62), т. е. благодаря зависимости  $E_k$  во втором члене справа от волнового вектора

$$\langle k+q | W | k \rangle^* \neq \langle k | W | k+q \rangle.$$

Мы получаем

$$\psi^* = \langle k | - \langle k | P + \sum_{q''} \frac{\langle k+q'' | W | k \rangle^*}{E_k - E_{k+q''}} \langle k+q'' |.$$

Теперь можно сразу найти  $n_q$  по формуле (3.58), замечая, что, например,

$$\langle k | e^{-iq \cdot r} P | k \rangle = \langle k+q | P | k \rangle,$$

тогда

$$n_q = \frac{1}{\Omega} \sum_k \left( - \langle k+q | P | k \rangle - \langle k | P | k-q \rangle + \langle k | P e^{-iq \cdot r} P | k \rangle + \right. \\ \left. + \frac{\langle k+q | W | k \rangle}{E_k - E_{k+q}} + \frac{\langle k-q | W | k \rangle^*}{E_k - E_{k-q}} + \text{Члены второго порядка} \right). \quad (3.66)$$

Третий член нельзя свернуть, как в (3.64), хотя, проводя разложение и используя (3.65), нетрудно убедиться, что он первого порядка

$$\begin{aligned} & \langle k | P e^{-iq \cdot r} P | k \rangle = \\ & = \sum_{q' q''} \langle k | P | k + q' \rangle \langle k + q' | e^{-iq \cdot r} | k + q'' \rangle \langle k + q'' | P | k \rangle = \\ & = \sum_{q'} \langle k | P | k + q' \rangle \langle k + q' + q | P | k \rangle. \end{aligned} \quad (3.67)$$

Здесь нет множителя, ускоряющего сходимость суммы, поэтому можно ожидать, что ее величина будет первого порядка малости. Рассмотрим теперь этот член приближенно. Заметим, что  $k$  всегда будет меньше  $k_F$ , а интересующие нас  $q$  — того же порядка величины (хотя  $q'$  при суммировании оказываются большими). Таким образом, если состояния внутренних оболочек сильно локализованы, то замена  $k$  на  $k - q$  во втором сомножителе под знаком суммы в (3.67) не приведет к большой ошибке. Тогда свертка (3.64) оказывается возможной, и мы имеем

$$\langle k | P e^{-iq \cdot r} P | k \rangle \approx \langle k | P | k - q \rangle. \quad (3.68)$$

Теперь можно получить приближенное выражение для отвечающей ортогонализационным членам плотности заряда, которое применимо в случае достаточно компактных сердцевин ионов.

Используя (3.68), мы приходим от (3.66) к выражению

$$n_q \approx \frac{1}{\Omega} \sum_k \left( -\langle k + q | P | k \rangle + \frac{\langle k + q | W | k \rangle}{E_k - E_{k+q}} + \frac{\langle k - q | W | k \rangle^*}{E_k - E_{k-q}} \right). \quad (3.69)$$

Так как сумма содержит члены как  $-k$ , так и  $k$ , то в последнем члене (3.69)  $k$  можно заменить на  $-k$ , не совершив при этом ошибки, т. е.

$$\frac{\langle -k - q | W | -k \rangle^*}{E_{-k} - E_{-k-q}} = \frac{\langle k + q | W | k \rangle}{E_k - E_{k+q}}; \quad (3.70)$$

отсюда мы убеждаемся, что вклады последних двух членов в (3.69) одинаковы. Первый член в (3.69), очевидно, соответствует фурье-компонентам ортогонализационной дырки.

Для наших целей удобнее будет объединить первые два члена, приведя их к общему знаменателю, и записать [используя также (3.70)]

$$n_q = \frac{1}{\Omega} \sum_k \frac{\langle k + q | W^+ | k \rangle + \langle k + q | W | k \rangle}{E_k - E_{k+q}}, \quad (3.71)$$

где сопряженный псевдопотенциал  $W^+$  определяется как

$$\begin{aligned} \langle k + q | W^+ | k \rangle &= \langle k + q | W | k \rangle + (E_{k+q} - E_k) \langle k + q | P | k \rangle = \\ &= \langle k + q | V | k \rangle + \sum_{t, j} (E_{k+q} - E_t) \langle k + q | t, j \rangle \langle t, j | k \rangle. \end{aligned}$$

Сравнивая это выражение с (3.62), мы видим, что сопряженный псевдопотенциал оказывается таким же, как и обычный псевдопотенциал, за исключением того, что энергия  $E_{k+q}$  в последнем члене определяется по волновому вектору, стоящему в матричном элементе проекционного оператора слева, а не справа.

При экранировании обычных потенциалов нет различия между прямым и сопряженным потенциалами, так что в выражении, соответствующем (3.71), оба члена в числителе одинаковы и на самом деле их можно вынести из-под знака суммы. Из-за зависимости псевдопотенциала от  $k$  матричные элементы в (3.71) нельзя вынести из-под знака суммы, и эта сумма должна определяться численными методами. Вычислив сумму и найдя соответствующий экранированный потенциал, мы сможем определить экранированный форм-фактор, который стремится к  $-\frac{2}{3}E_F$  при  $q \rightarrow 0$ , точно так же, как и  $-4\pi Ze^2/[q^2\Omega_0\epsilon(q)]$ .

В этом месте можно при вычислении псевдопотенциала воспользоваться локальной аппроксимацией. Тогда локальный псевдопотенциал отождествляется с величиной

$$\frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathbb{W}^+ | \mathbf{k} \rangle + \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathbb{W} | \mathbf{k} \rangle}{2}$$

(для двух состояний  $|\mathbf{k}\rangle$  и  $|\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle$  с одной энергией эта сумма равна просто  $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathbb{W} | \mathbf{k} \rangle$ ), и экранированный псевдопотенциал получается из неэкранированного простым делением на диэлектрическую проницаемость Хартри. При таком подходе важно, чтобы потенциал ортогонализационной дырки не был включен в неэкранированный псевдопотенциал; учет ортогонализационной дырки в неэкранированном потенциале противоречил бы независимости псевдопотенциала от  $k$  и привел бы к неправильному предельному значению при малых  $q$ .

Расчет экранирования в переходных металлах еще более усложнен гибридизацией. Из выражения (2.84) мы видим, что истинную волновую функцию можно записать через псевдоволновую функцию, полученную по теории возмущений:

$$|\psi_k\rangle = |\varphi_k\rangle - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle - \sum_d |d\rangle \langle d | \mathbf{k} \rangle + \sum_d \frac{|d\rangle \langle d | \Delta | \mathbf{k} \rangle}{E_d - E_k}.$$

Первые три члена имеют совершенно тот же вид, что и в случае простых металлов, когда  $d$ -состояния считаются принадлежащими сердцевине иона, поэтому соответствующие вклады в поле экранирования получаются аналогичным же образом. Новым, однако, является последний член, возникающий из-за гибридизации, и он дает дополнительный вклад в экранирующий потенциал. Кроме того, мы уже раньше отмечали необходимость пересчитать состоя-

ния  $d$ -типа, учтя с помощью теории возмущений подмешивание плоских волн к атомным  $d$ -состояниям. Эти изменения также дают вклад в экранированную плотность  $n(\mathbf{r})$ .

Легко видеть, что если незэкранированный потенциал принимается в виде суперпозиции потенциалов свободных ионов (с учетом в каждом ионе атомных  $d$ -состояний), то мы получаем первый вклад в  $n_q$ , идентичный тому, который дается выражением (3.71), если  $W$  — псевдопотенциал переходного металла [см. (2.80)]:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\alpha} (E_k - E_{\alpha}) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle + \\ &+ \sum_d (E_k - E_d) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | d \rangle \langle d | \mathbf{k} \rangle + \sum_d (\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | d \rangle \langle d | \Delta | \mathbf{k} \rangle + \\ &+ \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \Delta | d \rangle \langle d | \mathbf{k} \rangle), \end{aligned} \quad (3.72)$$

причем выражение для  $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^+ | \mathbf{k} \rangle$  имеет тот же вид, что и (3.72), только вместо  $E_k$  в нем стоит  $E_{k+q}$ . Кроме того, мы получаем члены гибридизации, обусловленные как подмешиванием атомных  $d$ -состояний к состояниям с волновым вектором  $k$ , так и подмешиванием плоских волн к  $d$ -состояниям.

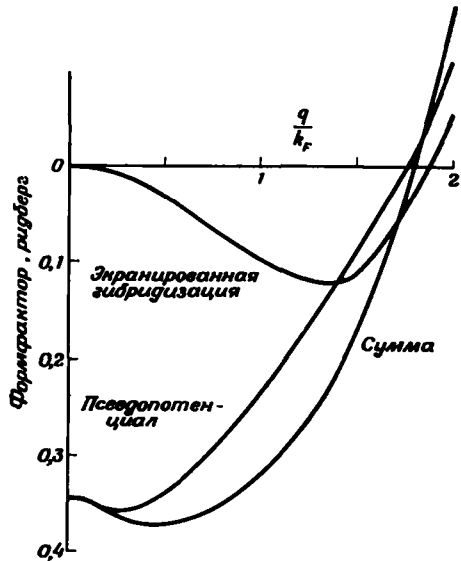
Нет ничего удивительного в том, что последние два вклада в значительной мере компенсируют друг друга. Видимо, проще всего это понять, рассматривая детерминанты Слэтера. Представим себе сначала состояния, определенные без гибридизации. Электронную плотность тогда можно найти через детерминант Слэтера, содержащий состояния  $k$ - и  $d$ -типа. Если мы теперь введем гибридизацию, то некоторые волновые функции  $d$ -типа добавятся к каждому  $k$ -состоянию (и наоборот). Это соответствует, однако, сложению одной строки детерминанта, умноженной на постоянную, с другими строками, что не меняет ни значения детерминанта, ни результирующей электронной плотности. Таким образом, если данное  $d$ -состояние занято, единственный вклад в экранирующую плотность возникает из-за подмешивания плоских волн, соответствующих незанятым  $k$ -состояниям: все другие вклады сокращаются. Окончательная поправка к экранирующей плотности [мы снова используем приближение компактных внутренних оболочек, из которого следует соотношение (3.68), и соответствующую аппроксимацию для  $d$ -состояний], как найдено в работе [14], имеет вид

$$n_q^{\text{гипр}} = \sum_{\substack{d \\ k > k_F}} \left[ \frac{2 \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | \mathbf{k} \rangle}{(E_d - E_k)(E_k - E_{k+q})} - \frac{\langle \mathbf{k} | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | \mathbf{k} \rangle}{(E_d - E_k)^2} \right]. \quad (3.73)$$

Примерно такого результата и следовало ожидать; об этом говорят и характерная область суммирования, и квадратичная зависимость от  $\Delta$ , и энергетические знаменатели, однако детальный вид выражения (3.73) угадать было бы трудно. Аналогичный анализ для системы с незанятыми  $d$ -состояниями довольно естественно

приводит к тому же выражению, но с противоположным знаком и суммированием по области  $k < k_F$  вместо суммирования по области  $k > k_F$ . Удивительно, что в обоих случаях в формулы не входит сингулярная сумма из-за резонанса, а суммирование проводится лишь по интервалу энергии, в котором, как мы ожидаем, теория возмущений должна быть применима.

Электронной плотности (3.73) отвечает дополнительный потенциал, который в принципе должен быть добавлен к потенциалу  $V$ , входящему в псевдопотенциал. Удобнее, однако, объединить этот



Фиг. 93. Вычисленный формфактор псевдопотенциала для меди, экранированный формфактор гибридизации для меди и их сумма [14].

дополнительный потенциал и его экранировку с членом гибридизации. Это легко сделать, просто разделив (3.73) на хартриевскую диэлектрическую проницаемость; получающийся экранированный член можно добавить к члену гибридизации, что дает *экранированную гибридизацию*, показанную в случае меди на фиг. 93. Заметим, что экранирование привело к полной компенсации формфактора гибридизации при больших длинах волн. Этот формфактор экранированной гибридизации можно добавить к формфактору экранированного псевдопотенциала, также показанного на фиг. 93, и в результате мы получим полный формфактор псевдопотенциала для меди, изображенный на фиг. 65. Именно этот формфактор непосредственно входит в расчеты электронных свойств.

### 5. Учет обмена и корреляции

Описанная нами теория самосогласованного поля была обобщена Коном и Шэмом [15] на случай учета обменных и корреля-



ционных эффектов. Точная формулировка проблемы приведет нас к функции отклика, которую можно выразить через параметры, фигурирующие в теории поля, по крайней мере в предельном случае высоких плотностей электронов. В этих же рамках мы сможем также наметить несколько более интуитивные подходы к той же проблеме.

Мы начнем со связи функции отклика с полной энергией системы. Как было доказано Хээнбергом и Коном [16], полную энергию основного состояния электронного газа в присутствии приложенного статического потенциала  $V^0(\mathbf{r})$  можно записать в виде функционала от локальной плотности электронов  $n(\mathbf{r})$ . Именно,

$$E = \int V^0(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\tau + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' + T[n(\mathbf{r})] + E_{\text{обм. кор}}[n(\mathbf{r})]. \quad (3.74)$$

Первый член соответствует взаимодействию между электронным газом и приложенным потенциалом, второй член представляет прямое кулоновское взаимодействие между электронами, а  $T[n(\mathbf{r})]$  определяется как кинетическая энергия системы невзаимодействующих электронов плотности  $n(\mathbf{r})$ . Последний член является универсальным функционалом электронной плотности, который зависит от приложенного потенциала только через  $n(\mathbf{r})$  и объединяет обменные и корреляционные эффекты. Выражение (3.74) можно рассматривать как точное выражение для энергии основного состояния. Однако от него весьма мало прока, пока мы не выясним, как должны вычисляться неизвестные функционалы.

Снова мы будем интересоваться слабым приложенным потенциалом и постараемся найти линейный отклик системы. Из-за наличия в (3.74) нелинейных по плотности членов желательно записать приложенный потенциал (который является действительной величиной) в виде

$$V^0(\mathbf{r}) = V_q^0 e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} + V_q^{0*} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}. \quad (3.75)$$

Тогда плотность системы будет содержать линейную реакцию и ее можно записать как

$$n(\mathbf{r}) = n_0 + n_q e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} + n_q^* e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (3.76)$$

где  $n_0$  — однородная плотность в отсутствие внешнего потенциала. Это выражение нужно подставить в (3.74). Первый член вычисляется сразу же. Выполняя интегрирование во втором члене, заменим переменные интегрирования на  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$  и  $\mathbf{r}'$ . В последних двух членах можно вычислить функциональные производные и записать эти функционалы в виде разложений по степеням  $n_q$ . Члены низшего порядка должны быть квадратичными, так как зависимости

от знака  $n_q$  быть не должно. В результате

$$E = E_0 + \Omega (n_q^* V_q^0 + n_q V_q^{0*}) + \Omega \left( \frac{4\pi e^2}{q^2} \right) n_q^* n_q + 2\Omega T_q n_q^* n_q + 2\Omega E_q n_q^* n_q, \quad (3.77)$$

где  $T_q$  и  $E_q$  — функциональные производные соответствующих членов. Они являются обыкновенными функциями  $q$ . Это выражение точно до второго порядка по  $V_q^0$ .

Теперь мы можем непосредственно связать флуктуацию плотности с приложенным потенциалом. Заметим, что в состоянии равновесия полная энергия стационарна относительно изменений  $n_q$ , т. е.

$$\frac{\partial E}{\partial n_q} = \frac{\partial E}{\partial n_q^*} = 0.$$

Дифференцируя энергию по  $n_q^*$  и разрешая уравнение относительно  $n_q$ , находим

$$n_q = F(q) V_q^0,$$

где

$$F(q) = - \frac{1}{4\pi e^2/q^2 + 2T_q + 2E_q}. \quad (3.78)$$

Таким образом, мы выразили функцию отклика через параметры  $T_q$  и  $E_q$ , т. е. параметры, описывающие электронный газ.

Заметим, что величину  $T_q$  можно найти сразу же. Действительно, если мы повторим тот же анализ, но без учета вкладов обмена и корреляции, то выражение (3.78) с  $E_q = 0$  можно отождествить с функцией отклика в приближении Хартри. Сравнивая ее с величинами (3.29) и (3.53), находим

$$T_q = \left[ \frac{1-\eta^2}{2\eta} \ln \left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right| + 1 \right]^{-1} \frac{1}{n(\xi)}, \quad (3.79)$$

где снова

$$\eta = \frac{q}{2k_F},$$

$n(\xi)$  — плотность состояний для энергии Ферми. Таким образом, мы вернулись к функции отклика в приближении Хартри, однако теперь мы можем улучшить этот результат, оценив вклад  $E_q$ . Кон и Шэм показали, что, если возмущающий потенциал меняется достаточно медленно (т. е. если  $q$  достаточно мало), правильные значения для обменной и корреляционной энергий можно вычислить локально, как для свободного электронного газа:

$$E_{\text{обм. кор}} [n(r)] \approx \int n(r) \varepsilon_{\text{обм. кор}}(n(r)) d\tau,$$

где  $\varepsilon_{\text{обм. кор}}(n)$  — обменная и корреляционная энергии на электрон в однородном электронном газе плотностью  $n$ . Разлагая  $n \varepsilon_{\text{обм. кор}}$

вблизи  $n_0$ , можно вычислить интеграл и определить  $E_q$ . В этом случае

$$\lim_{q \rightarrow 0} E_q = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dn^2} [n \varepsilon_{\text{обм. кор}}(n)] |_{n=n_0}.$$

Энергия  $\varepsilon_{\text{обм. кор}}$  была вычислена для электронного газа высокой плотности [42]. Хотя плотность электронного газа в металле недостаточно высока, чтобы это предельное выражение для  $\varepsilon_{\text{обм. кор}}$  было справедливо, однако его можно использовать как приближение. В частности, для одного только обмена находим просто (см. § 1 гл. V)

$$\lim_{q \rightarrow 0} E_q (\text{обмен}) = -\frac{\pi e^2}{2k_F^3}. \quad (3.80)$$

Таким образом, используя в (3.78) выражения (3.79) и (3.80), получаем функцию отклика, учитывающую обмен для длинноволновых возмущений.

Кон и Шэм сопоставили такой подход с методом самосогласованного поля. Заметим, что если мы снова проведем вывод (3.74)—(3.77) в приближении Хартри, заменив, однако, кулоновский потенциал, действующий на электрон со стороны других электронов, эффективным потенциалом

$$e\varphi(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}') d\tau'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rightarrow V_{\text{эфф}}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}') d\tau}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + 2E_{q \rightarrow 0} n(\mathbf{r}), \quad (3.81)$$

то придем (с точностью до константы) как раз к выражению (3.77), из которого была получена функция отклика при малых  $q$ . Таким образом, введя эффективный потенциал в виде (3.81), мы можем дальше пользоваться приближением самосогласованного поля. Мы можем вычислить одноэлектронные собственные функции, которые дадут нам правильные выражения для флуктуаций плотности и изменения энергии системы, вызванного введением возмущающего потенциала.

Мы, однако, не получим аналога теоремы Купмэнса, который позволил бы нам понять, что означают индивидуальные одноэлектронные собственные энергии. Таким образом, смысл расчета зонной структуры, основанного на приближении самосогласованного поля, для обмена далеко не ясен, и в этом месте возможны недоразумения. Недавно были выполнены расчеты зонной структуры с использованием потенциала, который получается из (3.80) и (3.81). Этот потенциал называется *обменным потенциалом Кона — Шэма*. Значительно раньше Слэтер [17] предложил обменный потенциал, который больше полученного здесь в  $2/3$  раза. В рамках формализма функции плотности отклика, которую мы здесь получили, подход Слэтера должен давать неточное распределение плотности; однако, когда вычисляется полная энергия каким-либо другим методом, в выражении (3.77) следует брать  $E_q$ , определяемое по формуле

Кона — Шэма, но с несколько отличным значением  $n_q$ . Таким образом, метод Слэтера требует дополнительной поправки (подобной поправке на электрон-электронные взаимодействия, учитываемые дважды), когда полная энергия вычисляется с помощью параметров типа параметров Хартри. Подход Слэтера эквивалентен усреднению истинного обменного потенциала (который зависит от энергии) по занятым состояниям, тогда как Кон и Шэм берут потенциал, отвечающий энергии Ферми. Таким образом, можно утверждать, что параметры Хартри, полученные по методу Слэтера, дают лучшее описание истинной зонной структуры в целом, тогда как метод Кона и Шэма более подходит для описания зон вблизи энергии Ферми. В любом случае интерпретация параметров типа Хартри как одноэлектронных энергий плохо обоснована.

Эффективный потенциал обмена и корреляции имеет смысл также и при рассмотрении атомных систем. Оригинальный подход Кона — Шэма в отличие от рассмотрения, проведенного здесь, не был основан на теории линейного отклика (на этой теории не основывался фактически и метод Слэтера). Однако предположение о медленном изменении, т. е. о малых  $q$ , привело после минимизации энергии к обменному потенциалу, пропорциональному  $[n(\mathbf{r})]^{1/3}$ , где  $n(\mathbf{r})$  — полная плотность. С таким обменным потенциалом энергии основного состояния атома можно расчитать столь же просто, как и в методе Хартри, однако теперь будет учтен и обмен. Единственной аппроксимацией здесь является предположение о медленном изменении плотности как функции координат. Для свободного атома это предположение, однако, довольно серьезно. Кон и Шэм распространили свою теорию также и на возбужденные состояния, в частности, использовали ее для определения теплоемкости газа свободных электронов. Этот расчет потребовал введения дополнительных параметров, и в настоящее время ценность его не вполне ясна.

Кон и Шэм отмечали, что более точный расчет по сравнению с рассмотренным выше методом Хартри можно сделать в рамках теории Хартри — Фока. Они указали, что в  $E_{\text{обм. кор}}$   $[n(\mathbf{r})]$  можно было бы выделить обменный член и член корреляции. Корреляционный член можно было бы разложить по малым флуктуациям так же, как мы разлагали выше обменный и корреляционный члены. Это привело бы к эффективному потенциалу для корреляций, который мог бы быть включен в метод Хартри — Фока. В рамках такого подхода как кинетическую энергию, так и обменную можно рассчитать точно. Разлагать в ряд приходится только корреляционную энергию. Ма и Бракнер [18] использовали недавно такой подход с целью попытаться улучшить значения рассчитанных энергий для свободных атомов. Они разложили величину  $E_q$  (корреляционную ее часть) по  $q$ . Результат для члена нулевого порядка они взяли из более раннего рассмотрения однородного свободного

электронного газа, а член, пропорциональный  $q^2$ , вычислили с помощью методов теории поля для электронного газа высокой плотности. Это не привело к улучшению согласия с экспериментальными данными для свободных атомов, вероятно, в силу того, что флуктуации плотности слишком велики.

Можно, однако, включить член с  $q^2$ , который они нашли в (3.78), если учесть также в  $E_q$  (обмен) член, квадратичный по  $q$ . Этот обменный вклад в  $E_q$  был получен Ортенбургер<sup>1)</sup>. Если сложить его с членом в (3.80) при  $q = 0$ , мы получим

$$E_q \text{ (обмен)} = -\frac{\pi e^2}{2k_F^3} - 0,154 \frac{e^2}{k_F^2} \left(\frac{q}{k_F}\right)^2 + \dots \quad (3.82)$$

Вклад корреляций, найденный Ма и Бракнером, в наших обозначениях можно записать в виде

$$E_q \text{ (корреляции)} = -0,154 \frac{m e^4}{\hbar^2 k_F^3} + 0,338 \frac{e^2}{k_F^2} \left(\frac{q}{k_F}\right)^2 + \dots \quad (3.83)$$

Если подставить выражения (3.82) и (3.83), а также (3.79) в (3.78), мы получим функцию отклика до члена  $q^2$  в знаменателе. Этот результат точно содержит первые члены разложения по  $e^2$ , т. е. как раз соответствует пределу высокой плотности.

В духе самосогласованного разложения для описания обмена и корреляции такой подход должен показаться наиболее точным из всех, которые можно использовать в настоящее время. Однако ни разложение в пределе высокой плотности, ни разложение по  $q/k_F$  не годится для металла, так что может оказаться предпочтительным пользоваться приближением низшего порядка — приближением Хартри, а не разложениями (3.82) и (3.83).

Возвращаясь снова к точному выражению для  $E_q$ , которое можно было бы использовать, будь оно известно, мы видим, что для определения диэлектрической проницаемости системы есть два пути. Вероятно, простейший из них состоял бы в том, чтобы искать такую функцию  $\varepsilon(q)$ , для которой величина  $V_q^0/\varepsilon(q)$  оказалась бы полным потенциалом, включающим эффективный потенциал обмена и корреляции; именно этот потенциал должен был бы «видеть» электрон в приближении самосогласованного поля. После несложных преобразований получаем, что эта диэлектрическая проницаемость должна иметь вид

$$\varepsilon(q)_{\text{обм. кор}} = 1 - \left(\frac{4\pi e^2}{q^2} + 2E_q\right) X(q), \quad (3.84)$$

где  $X$  определяется выражением (3.53). Выражение (3.84) не слишком отличается от выражения для диэлектрической проницаемости Хартри. Если включен лишь один обмен согласно (3.80) или (3.82), то легко видеть, что поправка, обусловленная  $E_q$ , мала при малых  $q$ ,

<sup>1)</sup> Частное сообщение.

но становится существенной, когда  $q \approx 2k_F$ . Однако для столь больших  $q$  истинная диэлектрическая проницаемость должна быть в любом случае близка к единице. Таким образом, включение самоогласованного поля для обмена не слишком изменяет расчет энергетических зон и вследствие неопределенности в значениях параметров типа параметров Хартри успех от введения этих поправок не очевиден.

Вместо этого можно определить диэлектрическую проницаемость через потенциал, действующий на пробный заряд, помещенный в электронный газ в присутствии слабого внешнего потенциала. Тогда мы учтем лишь прямое кулоновское взаимодействие, а не эффективный потенциал обмена и корреляции. Такая диэлектрическая константа очень заметно отличается от диэлектрической проницаемости Хартри, однако соответствующий потенциал никак не входит в расчет зонной структуры. Возможно, что именно сходство между (3.84) и диэлектрической проницаемостью Хартри как раз и делает обычные расчеты энергетических зон столь точными.

## § 5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Мы начнем с рассмотрения оптических свойств металлов. Затем будут получены результаты, касающиеся межзонного оптического поглощения и в равной мере пригодные для полупроводников и изоляторов.

### 1. Проникновение света в металл

Вычисление отклика металла на прохождение световых волн представляет собой трудную кинетическую задачу, что связано в основном с геометрическими сложностями. Даже когда мы рассматриваем плоскополяризованную волну, отражающуюся от полубесконечного металла, распределение полей в металле не так уж просто и правильное вычисление самосогласованного отклика довольно сложно. Мы воспользуемся простой геометрией, показанной на фиг. 94, и обсудим распределение полей и токов внутри металла.

Примем, что в простом металле отклик описывается проводимостью, которая может зависеть от частоты, но не зависит от волнового вектора. Сделав это предположение, мы фактически утверждаем, что поле мало изменяется на средней длине свободного пробега электрона. В конце мы проверим наш результат и увидим, при каких условиях это действительно справедливо. В соответствии с таким предположением ток в некоторой точке можно записать как

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}.$$