

Фермионные поля и приближение Хартри — Фока

Основное различие между ансамблем ферми-частиц и ансамблем бозе-частиц состоит в том, что, согласно требованиям принципа Паули, собственные функции, описывающие фермионы, должны быть антисимметричными при обмене местами любых двух частиц. Антисимметризованные собственные функции системы независимых фермионов могут быть записаны при помощи одноэлектронных волновых функций в виде детерминантов Слэтера весьма удобно, так как запись волновых функций системы проста и наглядна. Однако утомительно выписывать индексы, различающие отдельные неразличимые электроны и соответствующие операторы перестановки. Существует более изящное, гибкое и лаконичное описание, использующее метод вторичного квантования фермионных полей. Этот метод в применении к фермионным полям очень близок к тому, который применяется для бозе-полей. Теория вторичного квантования, так же как и детерминантное описание, обычно применяется к ансамблям более или менее независимых частиц, слабо взаимодействующих между собой.

Предположим, что нам известна система ортонормированных решений одночастичного волнового уравнения. Это уравнение может быть уравнением типа Хартри или Хартри — Фока, где взаимодействие между частицами учтено самосогласованным образом (в среднем), или же уравнением для свободных частиц. Обозначим через $\varphi_j(\mathbf{x})$ решение одночастичного волнового уравнения

$$H\varphi_j(\mathbf{x}) = \varepsilon_j\varphi_j(\mathbf{x}). \quad (5.1)$$

Заметим, что координате \mathbf{x} электрона не дано какого-либо индекса ν , указывающего его номер; мы не пишем \mathbf{x}_ν . Собственные функции имеют индекс j , который отражает и спиновое состояние, т. е. содержит в себе еще индекс \uparrow или \downarrow , обозначаемый иногда через α или β .

Далее введем *полевые операторы*

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_j c_j \varphi_j(\mathbf{x}); \quad \Psi^\dagger(\mathbf{x}) = \sum_j c_j^\dagger \varphi_j^*(\mathbf{x}), \quad (5.2)$$

где c_j — оператор, свойства которого будут описаны ниже. Собственная функция $\varphi_j(\mathbf{x})$ остается функцией, а не оператором, т. е. является c -числом — обычной функцией от координаты \mathbf{x} . Полевые операторы $\Psi(\mathbf{x})$ и фермионные операторы c_j действуют на *вектор состояния*, который мы обозначим через Φ . Вектор Φ является вектором в пространстве чисел заполнения одноэлектронных состояний. Таким образом,

$$\Phi_{\text{вак}} = |0\ 0\ 0\ \dots\ 0\ \dots\rangle = |\text{вак}\rangle \quad (5.3)$$

— вакуумное состояние, в котором все числа заполнений n_j одноэлектронных состояний равны нулю, т. е. в системе нет ни одной частицы. В приближении независимых частиц невозмущенное основное состояние системы N фермионов будем обозначать через Φ_0 , т. е.

$$\Phi_0 = |1_1\ 1_2\ 1_3\ \dots\ 1_N\ 0_{N+1}\ 0_{N+2}\ \dots\ 0\ \dots\rangle, \quad (5.4)$$

где состояния нумеруются в порядке возрастания энергии. Заметим (см. задачу 5.4), что $\Psi^\dagger(\mathbf{x})$ — оператор, который добавляет частицу в систему при значении координаты, равном \mathbf{x} .

Принцип Паули выполняется, если фермионные операторы c , c^\dagger удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$c_l c_m^\dagger + c_m^\dagger c_l = \delta_{lm}, \quad c_l c_m + c_m c_l = 0, \quad c_l^\dagger c_m^\dagger + c_m^\dagger c_l^\dagger = 0. \quad (5.5)$$

Эти перестановочные соотношения можно сокращенно записать в виде

$$\{c_l, c_m^\dagger\} = \delta_{lm}; \quad \{c_l, c_m\} = 0, \quad \{c_l^\dagger, c_m^\dagger\} = 0, \quad (5.6)$$

где фигурные скобки $\{, \}$ — символ антикоммутатора; для коммутаторов мы по-прежнему будем применять прямые скобки $[,]$. В литературе применяется и другое обозначение антикоммутатора, а именно $[,]_+$.

Перестановочные соотношения (5.5) удовлетворяются только операторами c в матричном представлении; это 2×2 -матрицы Иордана — Вигнера. В случае системы, обладающей единственным состоянием, операторы c и c^\dagger можно представить следующим образом:

$$c^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(\sigma_x + i\sigma_y); \quad c = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}(\sigma_x - i\sigma_y), \quad (5.7)$$

где σ_x, σ_y — матрицы Паули. Следовательно,

$$c^+c + cc^+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

Аналогично для остальных перестановочных соотношений имеем:

$$\begin{aligned} cc + cc &= 2 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ c^+c^+ + c^+c^+ &= 2 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Матрицы 2×2 следует понимать как операторы, действующие на двухкомпонентный вектор состояния в пространстве чисел заполнения, а именно

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (5.10)$$

Соответственно возможные числа заполнения состояний для фермионов — это 1 и 0. Действие оператора c^+c на функции состояния (5.10) описывается тогда следующим образом:

$$c^+c|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1|1\rangle, \quad (5.11)$$

$$c^+c|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0|0\rangle. \quad (5.12)$$

Следовательно,

$$\hat{n} = c^+c \quad (5.13)$$

— оператор числа частиц, собственные значения которого равны 1 и 0 для собственных волновых функций $|1\rangle$ и $|0\rangle$ соответственно.

Видно, что c^+ — оператор рождения частицы

$$c^+|0\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |1\rangle. \quad (5.14)$$

а c — оператор уничтожения

$$c|1\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |0\rangle, \quad c|0\rangle = 0. \quad (5.15)$$

Ни одно состояние не может быть занято более чем одним фермионом, т. е.

$$c^+ |1\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0. \quad (5.16)$$

Построим состояние Φ , в котором одночастичное состояние с k занято одной частицей

$$\Phi = c_k^+ \Phi_{\text{вак}} = c_k^+ |0 \ 0 \ \dots \ 0_k \ \dots\rangle = |0 \ 0 \ \dots \ 1_k \ \dots\rangle. \quad (5.17)$$

Аналогичным путем можно записать основное состояние невозмущенного ферми-газа:

$$\Phi_0 = \left(\prod_{|k| < k_F} c_k^+ \right) \Phi_{\text{вак}} = c_1^+ c_2^+ \dots c_k^+ \dots c_{k_F}^+ \Phi_{\text{вак}}. \quad (5.18)$$

Если в наличии имеется более чем одна частица, то действие оператора $c_j^+ c_j$ ничего не изменит, тогда как в результате применения операторов c_j^+ и c_j функция может изменить знак в соответствии с числом и последовательностью расположения других занятых состояний. Лучше всего это можно разобрать на простом примере. Рассмотрим состояние

$$\Phi = c_1^+ c_2^+ \Phi_{\text{вак}} \quad (5.19)$$

и подействуем на него оператором c_2 :

$$c_2 \Phi = c_2 c_1^+ c_2^+ \Phi_{\text{вак}} = -c_1^+ c_2 c_2^+ \Phi_{\text{вак}} = -c_1^+ (1 - c_2^+ c_2) \Phi_{\text{вак}} = -c_1^+ \Phi_{\text{вак}} \quad (5.20)$$

Результат действия на (5.19) оператора c_1 записывается в виде

$$c_1 \Phi = c_1 c_1^+ c_2^+ \Phi_{\text{вак}} = (1 - c_1^+ c_1) c_2^+ \Phi_{\text{вак}} = c_2^+ \Phi_{\text{вак}}. \quad (5.21)$$

Различие знаков (5.20) и (5.21) является следствием того, что операторы c_1^+ и c_2 антикоммутируют. Можно сформулировать следующее правило: *мы должны ставить знак минус в тех случаях, когда занятое состояние i расположено слева от состояния j , на которое действует оператор c_j^+ или c_j* . Слова «слева от» подразумевают, что в последовательности операторов c в записи выражения для Φ установлен какой-то порядок расположения одночастичных состояний, т. е.

$$\Phi = c_1^+ c_2^+ \dots c_j^+ \dots c_N^+ \Phi_{\text{вак}}. \quad (5.22)$$

Имея дело с произведениями операторов рождения и уничтожения, удобно записывать их в виде *нормального произведения*, в котором все операторы рождения расположены слева от операторов уничтожения (если таковые имеются). Если в нор-

мальном произведении имеется один или несколько операторов уничтожения, то сразу можно сказать, что результат действия такого произведения операторов на вакуумную волновую функцию тождественно равен нулю. В общем случае можно написать

$$c_j | \dots n_j \dots \rangle = n_j \theta^j | \dots 0_j \dots \rangle, \quad (5.23)$$

$$c_j^+ | \dots n_j \dots \rangle = (1 - n_j) \theta^j | \dots 1_j \dots \rangle, \quad (5.24)$$

где

$$\theta^j = (-1)^{p_j}. \quad (5.25)$$

Здесь p_j — число занятых состояний слева от j в выражении для вектора состояния Φ . Множитель θ^j можно было бы и не писать, если бы мы по-другому определили матрицы, описывающие операторы c_j^+ и c_j , а именно

$$c_j^+ = T_1 \dots T_{j-1} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.26)$$

$$c_j = T_1 \dots T_{j-1} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.27)$$

где

$$T = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = -\sigma_z. \quad (5.28)$$

Мы пишем множитель T в (5.26) и (5.27) для каждого состояния, расположенного слева от j , независимо от того, занято оно или нет.

Заметим, что

$$\{\Psi(\mathbf{x}), \Psi(\mathbf{x}')\} = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \quad (5.29)$$

поскольку

$$\{\Psi(\mathbf{x}), \Psi^+(\mathbf{x}')\} = \sum_{ij} \{c_j^+, c_i\} \varphi_j(\mathbf{x}) \varphi_i^*(\mathbf{x}') = \sum_j \varphi_j(\mathbf{x}) \varphi_j^*(\mathbf{x}'), \quad (5.30)$$

а по определению

$$\sum_j \varphi_j(\mathbf{x}) \varphi_j^*(\mathbf{x}') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \quad (5.31)$$

Введем еще оператор плотности частиц

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}) &= \int d^3x' \Psi^+(\mathbf{x}') \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \Psi(\mathbf{x}') = \Psi^+(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) = \\ &= \sum_{ij} c_i^+ c_j \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_j(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (5.32)$$

Это выражение известно также как одночастичный статистический оператор (матрица плотности). Заметим, что если волновая функция $|\rangle$ является собственной функцией оператора числа частиц \hat{n}_i , то

$$\langle |\rho(\mathbf{x})| \rangle = \sum n_i \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_i(\mathbf{x}) = \sum n_i \rho_i(\mathbf{x}), \quad (5.33)$$

где $\rho_i(\mathbf{x}) \equiv \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_i(\mathbf{x})$.

В представлении вторичного квантования гамильтониан задачи получают, воспользовавшись общей теоремой, согласно которой квантовые операторы можно записать по принципу соответствия сразу вместо классических величин. Например, для кинетической энергии имеем

$$H = \int d^3x \Psi^\dagger(\mathbf{x}) \frac{p^2}{2m} \Psi(\mathbf{x}) = \int d^3x \sum_{jl} c_j^\dagger c_l \varphi_j^*(\mathbf{x}) \frac{p^2}{2m} \varphi_l(\mathbf{x}), \quad (5.34)$$

где \mathbf{p} — оператор импульса. Для свободных частиц, когда $\mathbf{p} = -i \text{grad}$, имеем

$$H = \sum_j \left(\frac{k_j^2}{2m} \right) c_j^\dagger c_j, \quad (5.35)$$

где множитель $c_j^\dagger c_j$ автоматически записан в нормальном виде, поскольку энергию занятых состояний берут в том представлении, в котором оператор $c_j^\dagger c_j$ диагонален.

Метод уравнений движения для полей частиц. Уравнение Хартри — Фока

Рассмотрим систему электронов, описываемую полевым оператором

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_j c_j \varphi_j(\mathbf{x}), \quad (5.36)$$

где c_j — фермионные операторы, а $\varphi_j(\mathbf{x})$ — одночастичные собственные функции. Задача состоит в том, чтобы найти приближенные решения уравнения движения $i\dot{\Psi} = -[H, \Psi]$. Процедура нахождения гамильтониана в этом представлении сводится к записи выражения для средней энергии через волновые функции отдельных частиц и затем к замене волновых функций

полевым оператором $\Psi(\mathbf{x}')$ Итак,

$$H = \int d^3x' \Psi^\dagger(\mathbf{x}') \left[\frac{1}{2m} p^2 + v(\mathbf{x}') \right] \Psi(\mathbf{x}') + \\ + \frac{1}{2} \int d^3x' d^3y \Psi^\dagger(\mathbf{x}') \Psi^\dagger(\mathbf{y}) V(\mathbf{x}' - \mathbf{y}) \Psi(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{x}'), \quad (5.37)$$

где $V(\mathbf{x}' - \mathbf{y})$ — энергия взаимодействия двух частиц с координатами \mathbf{x}' и \mathbf{y} . Множитель $1/2$ появляется для того, чтобы энергия каждой пары не была учтена дважды. Расположение функций в данной записи существенно, так как $\Psi(\mathbf{x}') \Psi(\mathbf{y}) = -\Psi(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{x}')$.

Для удобства положим $v(\mathbf{x}') = 0$, и тогда

$$H = \int d^3x' \Psi^\dagger(\mathbf{x}') \frac{1}{2m} p^2 \Psi(\mathbf{x}') + \\ + \frac{1}{2} \int d^3x' d^3y \Psi^\dagger(\mathbf{x}') \Psi^\dagger(\mathbf{y}) V(\mathbf{x}' - \mathbf{y}) \Psi(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{x}'), \quad (5.38)$$

где

$$\int d^3x' \Psi^\dagger(\mathbf{x}') \Psi(\mathbf{x}') = \int d^3x' \sum_{j,l} c_j^\dagger c_l \phi_j^*(\mathbf{x}') \phi_l(\mathbf{x}') = \sum_j c_j^\dagger c_j = \hat{N} \quad (5.39)$$

— оператор полного числа частиц. Первый член в коммутаторе $[H, \Psi(\mathbf{x})]$ (имея в виду, что оператор p действует на $\Psi(\mathbf{x}')$), равен

$$\frac{1}{2m} \int d^3x' [\Psi^\dagger(\mathbf{x}') p^2 \Psi(\mathbf{x}'), \Psi(\mathbf{x})] = \\ = -\frac{1}{2m} \int d^3x' \{\Psi^\dagger(\mathbf{x}'), \Psi(\mathbf{x})\} p^2 \Psi(\mathbf{x}') \quad (5.40)$$

в силу того, что антикоммутатор

$$\{\Psi(\mathbf{x}'), \Psi(\mathbf{x})\} = 0. \quad (5.41)$$

Следует обратить внимание на то, что в (5.40) фигурируют и коммутаторы и антикоммутаторы. Согласно (5.29)

$$-\frac{1}{2m} \int d^3x' \{\Psi^\dagger(\mathbf{x}'), \Psi(\mathbf{x})\} p^2 \Psi(\mathbf{x}') = \\ = -\frac{1}{2m} \int d^3x' \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) p^2 \Psi(\mathbf{x}') = -\frac{1}{2m} p^2 \Psi(\mathbf{x}). \quad (5.42)$$

Второй член в коммутаторе $[H, \Psi(\mathbf{x})]$ равен

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2} \int d^3x' d^3y [\Psi^+(\mathbf{x}') \Psi^+(y) V(\mathbf{x}' - y) \Psi(y) \Psi(\mathbf{x}'), \Psi(\mathbf{x})] = \\
 & = \frac{1}{2} \int d^3x' d^3y V(\mathbf{x}' - y) \Psi^+(\mathbf{x}') \{\Psi(\mathbf{x}), \Psi^+(y)\} \Psi(y) \Psi(\mathbf{x}') - \\
 & \quad - \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \Psi^+(y) \Psi(y) \Psi(\mathbf{x}') = \\
 & = \frac{1}{2} \int d^3x' V(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) \Psi^+(\mathbf{x}') \Psi(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}') - \\
 & \quad - \frac{1}{2} \int d^3y V(\mathbf{x} - y) \Psi^+(y) \Psi(y) \Psi(\mathbf{x}) = \\
 & = - \int d^3y V(y - \mathbf{x}) \Psi^+(y) \Psi(y) \Psi(\mathbf{x}). \quad (5.43)
 \end{aligned}$$

Здесь

$$\begin{aligned}
 & - \int d^3y V(\mathbf{x} - y) \Psi^+(y) \Psi(y) \Psi(\mathbf{x}) = \\
 & = - \sum_{klm} c_k^+ c_l c_m \int d^3y V(y - \mathbf{x}) \phi_k^*(y) \phi_l(y) \phi_m(\mathbf{x}). \quad (5.44)
 \end{aligned}$$

Это выражение содержит произведение трех операторов.

В наинизшем приближении, т. е. в приближении Хартри — Фока, мы рассмотрим только члены, содержащие один оператор, умноженный на оператор числа частиц $c_k^+ c_k$. Таким образом, мы сохраним члены $c_k^+ c_k c_m$ и $c_k^+ c_l c_k = -c_l c_k^+ c_k$, откуда следует, что

$$\begin{aligned}
 & - \int d^3y V(y - \mathbf{x}) \Psi^+(y) \Psi(y) \Psi(\mathbf{x}) \approx \\
 & \approx - \int d^3y V(y - \mathbf{x}) \langle \Psi^+(y) \Psi(y) \rangle \Psi(\mathbf{x}) + \\
 & \quad + \int d^3y \Psi(y) V(y - \mathbf{x}) \langle \Psi^+(y) \Psi(\mathbf{x}) \rangle, \quad (5.45)
 \end{aligned}$$

где суммирование для $\Psi(\mathbf{x})$ и $\Psi(y)$ уже выполнено. Угловые скобки означают среднее значение стоящей внутри величины, вычисленное для основного состояния. Видно, что внутрь угловых скобок попадают только члены вида $c_k^+ c_k$, причем величина $c_k^+ c_k$ вычисляется для основного состояния. Первый член в правой части (5.45) является чисто кулоновским, второй — обменным.

Объединяя (5.42) и (5.45), получим

$$[H, \Psi(\mathbf{x})] \approx \left[-\frac{1}{2m} p^2 - \int d^3y V(\mathbf{y} - \mathbf{x}) \langle \Psi^+(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{y}) \rangle \right] \Psi(\mathbf{x}) + \\ + \int d^3y \Psi(\mathbf{y}) V(\mathbf{y} - \mathbf{x}) \langle \Psi^+(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{x}) \rangle, \quad (5.46)$$

или

$$[H, \Psi(\mathbf{x})] \approx - \sum c_j \left[\left(\frac{1}{2m} p^2 + \int d^3y V(\mathbf{y} - \mathbf{x}) \langle \Psi^+(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{y}) \rangle \right) \varphi_j(\mathbf{x}) - \right. \\ \left. - \int d^3y \varphi_j(\mathbf{y}) V(\mathbf{y} - \mathbf{x}) \langle \Psi^+(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{x}) \rangle \right]. \quad (5.47)$$

Предположим теперь, что $\varphi_j(\mathbf{x})$ — собственные функции оператора, стоящего в квадратных скобках в правой части (5.47), а соответствующие собственные значения пусть равны ε_j . Тогда уравнение движения запишется в виде

$$[H, \Psi(\mathbf{x})] = i \sum_j \dot{c}_j \varphi_j(\mathbf{x}) = - \sum_j \varepsilon_j c_j \varphi_j(\mathbf{x}), \quad (5.48)$$

где

$$\varepsilon_j \varphi_j(\mathbf{x}) = \left(\frac{p^2}{2m} + \int d^3y V(\mathbf{y} - \mathbf{x}) \langle \Psi^+(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{y}) \rangle \right) \varphi_j(\mathbf{x}) - \\ - \int d^3y \varphi_j(\mathbf{y}) V(\mathbf{y} - \mathbf{x}) \langle \Psi^+(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{x}) \rangle. \quad (5.49)$$

Это и есть уравнение Хартри — Фока. Если переписать его в обычной форме, то будет видно, что $\varphi_j(\mathbf{x})$ определяется некоторым *усредненным* потенциалом, т. е.

$$\varepsilon_j \varphi_j(\mathbf{x}) = \left(\frac{p^2}{2m} + \int d^3y V(\mathbf{y} - \mathbf{x}) \sum_i n_i \varphi_i^*(\mathbf{y}) \varphi_i(\mathbf{y}) \right) \varphi_j(\mathbf{x}) - \\ - \int d^3y \varphi_j(\mathbf{y}) V(\mathbf{y} - \mathbf{x}) \sum_i n_i \varphi_i^*(\mathbf{y}) \varphi_i(\mathbf{x}), \quad (5.50)$$

где n_i — числа заполнения состояния i , принимающие значения 0 или 1. Интегрирование включает в себя суммирование по спиновым переменным. Член с $i=j$ может быть включен в обе суммы в (5.50), поскольку для него вклады прямого и обменного взаимодействия взаимно компенсируются. Во втором члене правой части (5.50) сумма берется по всем состояниям и всем спиновым ориентациям; в третьем (обменном) члене остаются только члены, соответствующие состояниям i , в которых спин

параллелен спину в состоянии j , поскольку при интегрировании по d^3y мы берем скалярное произведение спинов.

Теорема Купмана. Эта важная теорема утверждает, что параметр энергии ε_l в уравнении Хартри—Фока отрицателен и равен энергии, необходимой для удаления из твердого тела электрона, находящегося там в состоянии $\varphi_l(\mathbf{x})$, при условии, что функции φ — обобщенные функции Блоха, и что электронная система очень велика.

Поскольку электронный заряд «размазан» по всему кристаллу, функции φ будут фактически одинаковы как в задаче с электроном в состоянии l , так и в его отсутствие. Это — наше главное предположение. Работа, которую необходимо затратить для удаления электрона из состояния $\varphi_l(\mathbf{x})$, равна разности

$$\langle \Phi_l | H | \Phi_l \rangle - \langle \Phi | H | \Phi \rangle,$$

где Φ_l — волновая функция, соответствующая случаю, когда в состоянии l электрона нет. В остальном функция Φ_l идентична функции Φ .

Если функции $\varphi_m(\mathbf{x})$, используемые в разложении $\Psi(\mathbf{x}) = \sum c_m \varphi_m(\mathbf{x})$, являются решениями уравнения Хартри—Фока, то, умножив скалярно (5.50) на φ_j^* и заменив j на l , получим (для энергии, относящейся к основному состоянию)

$$\varepsilon_l = \langle l | \frac{p^2}{2m} | l \rangle - \sum_n n_m (\langle lm | V | lm \rangle - \langle lm | V | ml \rangle), \quad (5.51)$$

где

$$\langle lm | V | lm \rangle \equiv \int d^3x d^3y \varphi_l^*(\mathbf{x}) \varphi_m^*(\mathbf{y}) V \varphi_l(\mathbf{x}) \varphi_m(\mathbf{y})$$

и

$$\langle lm | V | ml \rangle \equiv \int d^3x d^3y \varphi_l^*(\mathbf{x}) \varphi_m^*(\mathbf{y}) V \varphi_m(\mathbf{x}) \varphi_l(\mathbf{y}).$$

Далее, из (5.37) получим

$$\begin{aligned} \langle \Phi | H | \Phi \rangle = & \left\langle \int d^3x \Psi^+(\mathbf{x}) \frac{p^2}{2m} \Psi(\mathbf{x}) \right\rangle + \\ & + \left\langle \frac{1}{2} \int d^3x d^3y \Psi^+(\mathbf{x}) \Psi^+(\mathbf{y}) V(\mathbf{y} - \mathbf{x}) \Psi(\mathbf{y}) \Psi(\mathbf{x}) \right\rangle; \quad (5.52) \end{aligned}$$

в правой части этого равенства угловые скобки означают диагональные матричные элементы для состояния Φ в представлении Хартри — Фока. Тогда

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = \sum_m n_m \langle m | \frac{p^2}{2m} | m \rangle + \frac{1}{2} \sum_{m,p} n_m n_p (\langle mp | V | mp \rangle - \langle mp | V | pm \rangle) \quad (5.53)$$

и, таким образом, изменение энергии, обусловленное удалением частицы, находящейся в состоянии l , равно разности

$$\langle l | \frac{p^2}{2m} | l \rangle - \sum_m n_m (\langle lm | V | lm \rangle - \langle lm | V | ml \rangle),$$

которая совпадает с величиной ϵ_l , приведенной выше в виде (5.51). Заметим, что при выводе этого результата предполагается инвариантность $\varphi_m(x)$ относительно операции удаления частицы из состояния l , и следовательно, теорему Купмана нельзя применять к малым системам.

Фермионы как квазичастицы. Возбуждения низкой энергии в квантовомеханических системах с большим числом степеней свободы часто можно приближенно описывать, пользуясь представлением о числе элементарных возбуждений, или квазичастиц. В некоторых случаях описание системы, с использованием сумм по квазичастицам, оказывается точным; в других случаях квазичастица представляет собой волновой пакет точных собственных состояний. Интервал энергий собственных состояний, составляющих пакет, определяет время жизни пакета и, следовательно, область применимости представления о квазичастицах. В случае ионных кристаллов квазичастицами служат фононы, в случае спиновых решеток — магныоны, в случае газа свободных электронов — возбуждения, которые описываются по одноэлектронной схеме.

При рассмотрении электронной системы удобно определить заново вакуумное состояние, а именно считать его заполненным ферми-фоном, а не состоянием, в котором нет никаких частиц. Если в качестве вакуума мы берем заполненный ферми-фон, то необходимо ввести и специальные фермионные операторы, при помощи которых мы могли бы описывать процессы, происходящие выше или ниже уровня Ферми. Удаление электрона, находившегося ниже уровня Ферми, описывается в такой новой схеме, как рождение дырки. Рассмотрим систему из N свободных, не взаимодействующих фермионов, описываемую

гамильтонианом

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}}, \quad (5.54)$$

где $\epsilon_{\mathbf{k}}$ — энергия одной частицы, причем $\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{-\mathbf{k}}$. Условимся отсчитывать энергию $\epsilon_{\mathbf{k}}$ от уровня Ферми ϵ_F .

В основном состоянии системы, описываемом функцией Φ_0 , определенной соотношением (5.4), все одночастичные состоя-

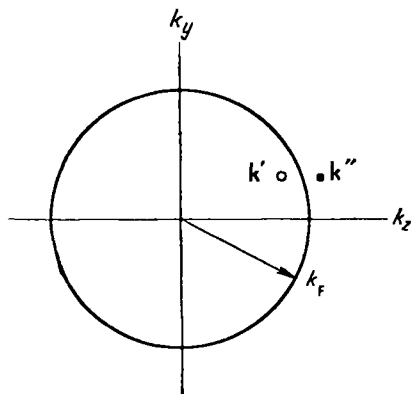


Рис. 5.1. Схема, иллюстрирующая возбуждение пары электрон — дырка, т. е. состояния $\alpha_{\mathbf{k}}^+ \beta_{\mathbf{k}}^+ \Phi_0$.

ния вплоть до уровня ϵ_F заняты, а выше этого уровня — вакантны. Состояние Φ_0 будем считать вакуумным состоянием нашей задачи. Тогда исчезновение электрона из ферми-фона удобно описывать как появление дырки. Таким образом, мы можем иметь дело только с электронами (для состояний с $k > k_F$) и с дырками (для состояний с $k < k_F$). Процесс перехода электрона с волновым вектором \mathbf{k}' (относящимся к ферми-фону) в состоянии с волновым вектором \mathbf{k}'' (относящимся к состоянию вне ферми-фона) соответствует акту рождения пары электр-

он — дырка. Используемый в этой теории язык аналогичен применяемому в теории позитрона; между частицами и дырками имеется полное формальное сходство.

Введем *электронные операторы* α^+ , α , определив их соотношениями

$$\alpha_{\mathbf{k}}^+ = c_{\mathbf{k}}^+, \quad \alpha_{\mathbf{k}} = c_{\mathbf{k}} \quad \text{для} \quad \epsilon_{\mathbf{k}} > \epsilon_F, \quad (5.55)$$

и дырочные операторы β^+ , β , определив их соотношениями

$$\beta_{\mathbf{k}}^+ = c_{-\mathbf{k}}, \quad \beta_{\mathbf{k}} = c_{-\mathbf{k}}^+ \quad \text{для} \quad \epsilon_{\mathbf{k}} < \epsilon_F. \quad (5.56)$$

Введение для дырок отрицательных значений \mathbf{k} имеет то удобство, что позволяет естественным образом описывать результирующие изменения волнового вектора, или импульса. Оператор уничтожения электрона $c_{-\mathbf{k}}$ на уровне с волновым вектором $-\mathbf{k}$ оставляет ферми-фон с импульсом \mathbf{k} . Таким образом, оператор

$\beta_k^+ \equiv c_{-k}$ порождает дырку с импульсом k . Полный импульс, отсчитываемый от импульса в состоянии Φ_0 (этот импульс принимается равным нулю), описывается тогда выражением

$$P = \sum_k k (\alpha_k^+ \alpha_k - \beta_k^+ \beta_k). \quad (5.57)$$

Оператор числа частиц для возбужденных электронов имеет вид

$$\hat{N}_e = \sum_k \alpha_k^+ \alpha_k \quad (k > k_F), \quad (5.58)$$

а для дырок —

$$\hat{N}_h = \sum_k \beta_k^+ \beta_k \quad (k < k_F). \quad (5.59)$$

При помощи операторов α и β гамильтониан для газа Ферми из невзаимодействующих частиц можно записать в виде

$$H_0 = \sum_{k > k_F} \epsilon_k \alpha_k^+ \alpha_k + \sum_{k < k_F} \epsilon_k \beta_k^+ \beta_k, \quad (5.60)$$

где ϵ_k отсчитывается от уровня ϵ_F , принимаемого за нулевой; тогда $\epsilon_k < 0$ при $k < k_F$.

Основное состояние ферми-фона, описываемое функцией Φ_0 , обладает для соответствующих значений k следующими свойствами:

$$\alpha_k \Phi_0 = 0, \quad \beta_k \Phi_0 = 0. \quad (5.61)$$

«Истинное» (ранее введенное) вакуумное состояние $\Phi_{\text{вак}}$ удовлетворяло условию $c_k \Phi_{\text{вак}} = 0$ для всех k . Состояние $\alpha_k^+ \beta_k^+ \Phi_0$ содержит пару электрон — дырка (рис. 5.1).

Электронный газ в приближениях Хартри и Хартри — Фока

Рассмотрим физические свойства свободного фермионного газа, содержащего в объеме Ω совокупность N электронов с зарядом e . Чтобы обеспечить нейтральность системы, надо ввести однородный фон положительных зарядов с плотностью заряда, равной средней плотности заряда электронов.

В приближении Хартри, когда все частицы считаются независимыми, мы ищем волновую функцию в виде произведения одночастичных функций

$$\Phi(x_1, \dots, x_N) = \prod_{j=1}^N \varphi_j(x_j). \quad (5.62)$$

Эта функция должна соответствовать минимуму энергии. Решения Хартри удовлетворяют тем же уравнениям, что и решения Хартри — Фока, но без обменного члена (последний член в правой части уравнения (5.50)). Итак, имеем уравнение для $\varphi_j(\mathbf{x})$

$$\left[\frac{p^2}{2m} + \int d^3y \frac{e^2}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} \sum'_m \varphi_m^*(\mathbf{y}) \varphi_m(\mathbf{y}) - \int d^3y \rho_0^{(+)} |\mathbf{x}-\mathbf{y}|^{-1} \right] \varphi_j(\mathbf{x}) = \varepsilon_j \varphi_j(\mathbf{x}), \quad (5.63)$$

где $\rho_0^{(+)} = \frac{N|e|}{\Omega}$ — плотность положительного фона. Это уравнение описывает движение электрона в усредненном потенциальном поле, создаваемом всеми другими частицами. Такой путь подхода к решению задачи называют самосогласованным, если все φ являются собственными функциями этого уравнения. Сумма в (5.63) берется по всем занятым состояниям, кроме j .

Покажем теперь, что система плоских волн

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \quad (5.64)$$

представляет собой самосогласованное решение уравнения (5.63). Плотность электронного заряда в (5.63) для произведения (5.62), составленного из волновых функций плоских волн, является константой; действительно,

$$e \sum'_m \varphi_m^* \varphi_m = e \rho_0^{(-)} = \sum'_m \Omega^{-1} e \cdot 1_m = \frac{(N-1)e}{\Omega}. \quad (5.65)$$

Эта величина компенсирует величину $e \rho_0^{(+)}$ с точностью до тривиального члена, обусловленного разностью между N и $N-1$. Связанная с ним энергия (при $\Omega \sim 1 \text{ см}^3$) равна по порядку величины

$$\frac{e^2}{\sqrt{\Omega}} \sim 10^{-19} \text{ эрг.}$$

Если мы можем пренебречь величинами такого порядка, то член кулоновского взаимодействия в (5.63) можно отбросить и задача Хартри точно совпадает с задачей для системы свободных электронов:

$$\frac{1}{2m} p^2 \varphi_j = \varepsilon_j \varphi_j. \quad (5.66)$$

Энергия электронного газа в приближении Хартри является чисто кинетической и, следовательно, точно та же, что и для свободных частиц. При абсолютном нуле эта энергия (на одну

частицу) равна

$$\langle \epsilon_F \rangle = \frac{3}{5} \frac{1}{2m} k_F^2, \quad (5.67)$$

где множитель $3/5$ получается при усреднении k^2 по объему сферы. Импульс, соответствующий уровню Ферми, т. е. k_F , определяется из равенства

$$\frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4\pi}{3} k_F^2 = N, \quad (5.68)$$

где множитель 2 появляется за счет спина. Если средний радиус частицы r_0 определить соотношением

$$\Omega = N \frac{4\pi}{3} r_0^3, \quad (5.69)$$

то вместо (5.68) получим

$$\frac{2}{(2\pi)^3} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^2 (k_F r_0)^3 = 1 \quad (5.70)$$

или

$$\boxed{k_F = \frac{1}{\alpha r_0}, \quad \alpha = \left(\frac{4}{9} \pi \right)^{1/3} = 0,52} \quad (5.71)$$

и, наконец,

$$\langle \epsilon_F \rangle = \frac{3}{10\alpha^2 m r_0^2}. \quad (5.72)$$

Часто оказывается полезным выразить r_0 через боровский радиус $a_H = 0,529$ А. Введем безразмерный параметр r_s , как отношение r_0 к a_H :

$$\boxed{r_s = \frac{r_0}{a_H} = \frac{m e^2}{\hbar^2} r_0.} \quad (5.73)$$

Область реальных плотностей металлов соответствует значениям r_s в интервале $2 < r_s < 5$. Вводя (5.73) в (5.72), получим

$$\langle \epsilon_F \rangle = \frac{3}{10} \frac{m e^4}{\hbar^2} \frac{1}{\alpha^2 r_s^2}, \quad (5.74)$$

или, если выразить $\langle \epsilon_F \rangle$ в ридбергах (Ry):

$$1 \text{ Ry} = \frac{1}{2} \frac{m e^4}{\hbar^2} = 13,60 \text{ эв},$$

то

$$\langle \epsilon_F \rangle = \frac{3}{5\alpha^2 r_s^2} \text{ Ry} = \frac{2,21}{r_s^2} \text{ Ry}. \quad (5.75)$$

Эта величина есть полная энергия (на электрон) в приближении Хартри. Отсюда следует, что приближение Хартри не позволяет объяснить энергию сцепления (связи) в металлах: электроны слишком много времени находятся в области потенциала отталкивания. Нетрудно заметить, что в приближении Хартри собственная кулоновская энергия положительного фона вместе с собственной энергией электронного газа точно компенсируют энергию взаимодействия электронов с положительным фоном.

Модифицированная модель Хартри. Мы установили, что для решений Хартри кулоновская энергия электронов исчезает при наличии однородного фона положительных зарядов. Теперь мы несколько модифицируем модель. Распределение электронов будем полагать по-прежнему однородным, а фон положительных зарядов будем считать состоящим из точечных зарядов величиной $|e|$. Пусть на объем атома Ω/N приходится один точечный положительный заряд. В хорошем приближении кулоновская энергия в этой модели (без обмена) равна вычисленной энергии точечного заряда $|e|$, электростатически взаимодействующего с однородно распределенными отрицательными зарядами внутри сферы радиусом r_0 . Можно также рассмотреть электростатическое взаимодействие электронного распределения с самим собой, однако такой член будет отсутствовать, если в рассматриваемой сфере находится всего один электрон (а не $(1/N)$ -я доля от всех N электронов). Иначе говоря, собственная энергия взаимодействия электрона с самим собой отсутствует и, имея в виду дальнейшие расчеты, нам надо лишь решить, считать ли электроны локализованными по ячейкам или «размазанными». Ниже мы будем выполнять расчеты в предположении, что каждый электрон распределен по всему образцу.

Первый вклад в энергию равен

$$\epsilon_1 = -e^2 \left(\frac{3}{4\pi r_0^3} \right) \int_0^{r_0} 4\pi r dr = -\frac{3}{2} \frac{e^2}{r_0}, \quad (5.76)$$

а вклад собственной энергии взаимодействия электронного распределения с самим собой —

$$\epsilon_2 = e^2 \left(\frac{3}{4\pi r_0^3} \right)^2 \int_0^{r_0} d\xi \xi \frac{1}{3} (4\pi)^2 \xi^4 = \frac{3}{5} \frac{e^2}{r_0}. \quad (5.77)$$

Итак, согласно (5.72) и (5.75), в рассматриваемой модели полная энергия равна

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \langle \epsilon_F \rangle = -\frac{9e^2}{10r_0} + \frac{3}{10\alpha^2 m r_0^2} = -\frac{1,80}{r_s} + \frac{2,21}{r_s^2} \text{ Ry}. \quad (5.78)$$

Равновесное значение r_s равно 2,45 боровской единицы длины, т. е. 1,30 Å. Равновесное значение получается из (5.78), если приравнять нулю производную от энергии: $d\varepsilon/dr_s=0$.

Приближение Хартри — Фока. Уравнение Хартри — Фока было ранее получено в виде (5.50). Введем в явном виде спино-вые переменные s и s' . Тогда

$$\begin{aligned} \varepsilon_j \varphi_{js}(\mathbf{x}) = & \left(\frac{p^2}{2m} + v(\mathbf{x}) + \sum_{l s'} n_{l s'} \int d^3 y \varphi_{l s'}^*(\mathbf{y}) \varphi_{l s'}(\mathbf{y}) V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \right) \varphi_{js}(\mathbf{x}) - \\ & - \sum_l n_{l s} \left(\int d^3 y \varphi_{l s}^*(\mathbf{y}) \varphi_{js}(\mathbf{y}) V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \right) \varphi_{l s}(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (5.79)$$

Выше было установлено, что в приближении Хартри, если функции φ — плоские волны, то второй и третий члены в правой части уравнения (5.79) дают в сумме нуль. Попробуем взять в качестве решения (5.79), т. е. в качестве собственных волновых функций плоские волны. Оказывается, это можно сделать. Обменный член (на единицу объема) равен

$$\begin{aligned} - \sum_l' \left(\int d^3 y \exp[i(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l) \cdot (\mathbf{y} - \mathbf{x})] V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \right) \times \\ \times \exp[i(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l) \cdot \mathbf{x}] \varphi_l(\mathbf{x}) = - \sum_l' G(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l) \varphi_j(\mathbf{x}); \end{aligned} \quad (5.80)$$

положив $\xi = \mathbf{x} - \mathbf{y}$, получим для функции $G(\mathbf{k})$ выражение

$$G(\mathbf{k}) = \int d^3 \xi e^{-i\mathbf{k}\xi} V(\xi). \quad (5.81)$$

Оно представляет собой фурье-образ $V(\mathbf{x} - \mathbf{y})$. Таким образом, уравнение Хартри — Фока удовлетворяется волновыми функциями в виде плоских волн, которые служат его собственными функциями; соответствующие собственные значения имеют вид

$$\varepsilon_j = \frac{k_j^2}{2m} - \sum_l' G(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l), \quad (5.82)$$

где сумма берется по всем занятым состояниям l , за исключением j . Следующей задачей является вычисление величины $\sum_l' G(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l)$, т. е. энергии обмена.

Полагая, согласно (1.24),

$$V(\mathbf{x}-\mathbf{y}) = \frac{e^2}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} = \sum_{\mathbf{K}} \frac{4\pi e^2}{K^2} \exp[i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{x}-\mathbf{y})], \quad (5.83)$$

получим

$$G(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l) = \int d^3x \frac{e^2}{|\mathbf{x}|} \exp[i(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l) \cdot \mathbf{x}] = \frac{4\pi e^2}{(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l)^2}. \quad (5.84)$$

Теперь вычислим сумму $\sum_l' G(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l)$, которая появляется в выражении для одноэлектронной энергии. Сумма берется по

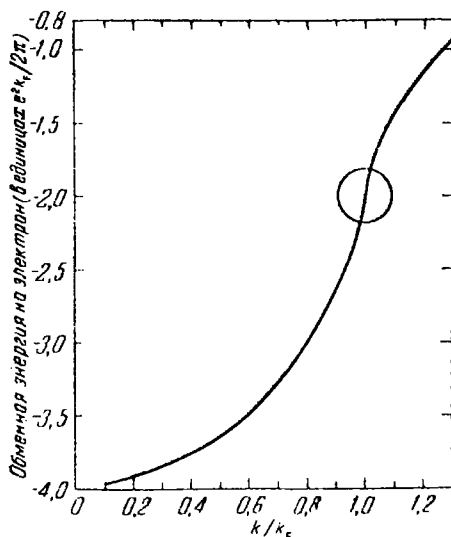


Рис. 5.2. График зависимости обменной энергии от волнового вектора (точнее, от отношения k/k_F) для свободного электронного газа.

Участок кривой внутри окружности показан не очень точно — наклон сознательно утрирован. Производная вблизи $k = k_F$ дается выражением $-0,614 = 2 \log(x-1)$, где $x = k/k_F$, т. е. для $|x-1| = 3,3 \cdot 10^{-5}$ наклон уменьшится до 20:1.

всем тем состояниям $|ls\rangle$, в которых спин параллелен спину в состоянии $|js\rangle$. В обменных интегралах Хартри—Фока антипараллельные пары не появляются. Тогда для основного состояния

путем элементарного интегрирования получим

$$\begin{aligned} \sum' G(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l) &= 4\pi e^2 \sum' \frac{1}{(k_j - k_l)^2} = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \cdot \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{k < k_F} d^3k \frac{1}{(k_j - k)^2} = \\ &= \frac{e^2}{2\pi^2} 2\pi \int_0^{k_F} k^2 dk \int_{-1}^{+1} d\mu \frac{1}{k_j^2 + k^2 - 2kk_j\mu} = \frac{e^2}{\pi k_j} \int_0^{k_F} k dk \ln \frac{k + k_j}{|k - k_j|} = \\ &= \frac{e^2}{\pi} \left(\frac{k_F^2 - k_j^2}{2k_j} \ln \left| \frac{k_F + k_j}{k_F - k_j} \right| + k_F \right). \quad (5.85) \end{aligned}$$

Теперь, воспользовавшись (5.82), легко найти энергетический параметр Хартри — Фока:

$$\boxed{\varepsilon_j = \frac{k_j^2}{2m} - \frac{e^2}{2\pi} \left(\frac{k_F^2 - k_j^2}{k_j} \ln \left| \frac{k_F + k_j}{k_F - k_j} \right| + 2k_F \right)}. \quad (5.86)$$

Среднюю обменную энергию, приходящуюся на одну частицу, легче всего получить непосредственным суммированием (5.86) по всем занятым состояниям (см. ниже). Зависимость обменной части энергии от отношения k/k_F изображена графически на рис. 5.2.

Оценка обменного интеграла для электронного газа. Нам требуется найти величину $G(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l)$, просуммированную по всем занятым состояниям j, l . Задача в сущности сводится к нахождению величины интеграла

$$\mathcal{J} = \int \int_{k_1, k_2 < k_F} d^3k_1 d^3k_2 \frac{1}{|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|^2}. \quad (5.87)$$

Положим $\mu = \cos \theta$, $s = k_2/k_1$; тогда

$$\frac{1}{|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|^2} = \frac{1}{k_1^2 + k_2^2 - k_1 k_2 \mu} = \frac{1}{k_1^2} \cdot \frac{1}{1 + s^2 - 2s\mu}. \quad (5.88)$$

Однако для полупространства $s < 1$ мы имеем хорошо известные разложения, а именно

$$\frac{1}{1 + s^2 - 2s\mu} = \left[\sum_L s^L P_L(\mu) \right]^2 = \sum_{L, \lambda} s^{L+\lambda} P_L(\mu) P_\lambda(\mu), \quad (5.89)$$

где $P_L(\mu)$ — полиномы Лежандра. Итак,

$$\mathcal{J} = 2 \int_{k_1 < k_F} d^3k_1 \int_{k_2 < k_1} 2\pi k_2^2 dk_2 d\mu \sum_{L, \lambda} \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{L+\lambda} \frac{1}{k_1^2} P_L(\mu) P_\lambda(\mu). \quad (5.90)$$

ывавшись соотношением

$$\int_{-1}^{+1} P_L(\mu) P_\lambda(\mu) d\mu = \frac{2}{2L+1} \delta_{L\lambda} \quad (5.91)$$

ив интегрирование как по пространству $k_2 < k_1$, так и анству $k_1 < k_2$, получим

$$\begin{aligned} \int_{< k_F} d^3 k_1 \int_0^{k_1} dk_2 \sum \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{2L+2} \frac{1}{2L+1} = \\ \int_{< k_F} d^3 k_1 k_1 \sum_L \frac{1}{(2L+1)(2L+3)} = 8\pi^2 k_F^4 \sum_0^\infty \frac{1}{(2L+1)(2L+3)}. \end{aligned} \quad (5.92)$$

ю сумму вычислить легко; она равна

$$\frac{1}{2+1} - \frac{1}{2L+3} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sum_0^\infty \left(\frac{1}{2L+3} - \frac{1}{2L+3} \right) = \frac{1}{2} \quad (5.93)$$

ательно,

$$\mathcal{G} = 4\pi^2 k_F^4. \quad (5.94)$$

дняя обменная энергия равна

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{N} \sum_{jl}' G(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_l) = -\frac{4\pi e^2}{n} \sum_{jl} \frac{1}{(k_j - k_l)^2} = \\ = -\frac{4\pi e^2}{(2\pi)^3 n} \mathcal{G} = -\frac{2e^2 k_F^4}{(2\pi)^3 n} = -\frac{3e^2}{4\pi a r_0}. \end{aligned} \quad (5.95)$$

и раньше, $\alpha = \left(\frac{4}{9} \pi \right)^{1/2}$. Далее имеем

$$\epsilon_{\text{обм}} = \frac{3}{2\pi} \frac{1}{a r_s} \text{Ry} = -\frac{0,916}{r_s} \text{Ry}. \quad (5.96)$$

ия Хартри — Фока $\epsilon_{\text{HF}} = \langle \epsilon_F \rangle + \epsilon_{\text{обм}}$ (на одну частицу) асывается в виде

$$\boxed{\epsilon_{\text{HF}} = \left(\frac{2,21}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s} \right) \text{Ry}.} \quad (5.97)$$

ние энергии лучше, чем значение, вычисленное в при- Хартри, но обменная связь получается все же слиш- ой. Недостаток описанного метода расчета состоит

мы пренебрегли корреляциями в положениях обусловленными их кулоновским взаимодействием. Особенно существенна для пар электронов с анти-спином, для которых антисимметризация не-ия того, чтобы поддерживать электроны пары на руг от друга. (Влияние антисимметризации на льных спинов рассматривается в следующем раз-

рреляции ϵ_c определяется как разность $\epsilon_{\text{точн}} - \epsilon_{\text{HF}}$, юсть между точным значением $\epsilon_{\text{точн}}$ и значением исленным в приближении Хартри — Фока. Можно допустимо считать кулоновское взаимодействие цением и вычислять энергию ϵ_c при помощи теории Это возможно при высокой плотности электронов гда следует обращать особое внимание на расхо-ы (об этом пойдет речь в гл. 6).

трудность, возникающая при использовании ре-и — Фока (5.86), состоит в том, что плотность со-зержности Ферми (при $k \rightarrow k_F$) стремится к нулю, $\epsilon_j \rightarrow \infty$. Эта производная появляется как раз на ипе расчета (5.85). Плотность состояний содержит- $dk/d\epsilon$). Низкая плотность состояний вблизи поверх- в модели Хартри — Фока приводит к важным ри нахождении тепловых и магнитных характери-ного газа. Ни одно из этих следствий не согла- том. Уточнения модели Хартри — Фока в теории к частиц приводят к экранированию кулоновского и поэтому плотность состояний не обращается в хности Ферми.

нении Хартри — Фока мы вычислили энергию ос-яния системы электронов при наличии однородного фона положительных зарядов. В результате рас-ановили, что кулоновская энергия в основном со-дывается из трех частей: а) собственной энергии газа; б) собственной энергии положительного ги взаимодействия электронов с однородным по-фоном.

их трех величин равна нулю. Обе собственные (б) положительны и каждая входит в выражение кой энергии с множителем $1/2$; вместе они компен-ательную энергию взаимодействия (в). Читателю мать над вопросом: как же это получается, если что энергия системы определяется как произведе-лектронов на среднюю энергию Хартри — Фока

на один электрон), даже если она взята с поправкой
ляцию.

ь перейдем к вопросу о том, как эта энергия позво
еделить энергию сцепления реальных металлов. Даж
тейшего металла — натрия, для которого хорошо под
дель свободных электронов, имеется четыре основны
ы, которые мы должны проделать, чтобы дойти до
реальном металле положительные заряды локализо
узлам дискретной ионной решетки. Чтобы учесть эт
льство в нашей «бухгалтерии», мы должны выполнить
ие операции:

ключить собственную энергию E_1 положительного

ключить энергию взаимодействия электронов с одно
положительным фоном E_2 , имея в виду, что $E_2 = -2E_1$
есть кулоновскую энергию E_3 дискретной решетки.

есть энергию взаимодействия электронов с дискретной
(E_4).

оде Вигнера и Зейтца, изложенном в гл. 13, металл
ивается как совокупность многогранников, приче
ждого совпадает с каждым узлом решетки. Многогран
ктрически нейтральны, и кулоновское взаимодействие
их многогранников очень мало. Поэтому сумма пере
х выше четырех энергий для n атомов как раз равна
многогранников Вигнера и Зейтца. Сумма членов 1 и 2
ад в энергию металла, равный $0,6 e^2/r_0$ (или $1,2/r_s$)
вствии с расчетом, который привел нас к выражению
умма членов 3 и 4 как раз равна собственному значе
гии при $k=0$, т. е. граничному значению в задаче Виг
ейтца, рассмотренной в гл. 13. В энергию связи входит
ергий, т. е.

ергия Хартри — Фока + энергия Вигнера — Зейтца
(при $k=0$) + $1,2/r_s$ + энергии корреляции.

умма отрицательна и для обычных металлов имее
ю величину, но для металлов, особенно устойчивых по
ю к разделению их на нейтральные атомы, эта сумма
с абсолютной величине и превышает первый потенциал
и нейтрального атома, если считать последний отрица

Разность между энергией ионизации и нашей суммой
ергия сцепления, или энергия связи. Заметим, что член
можно объединить с обменным вкладом в энергию Харт
а, равным $-0,916/r_s$, тогда мы получим коэффициент
равный $+0,284$. Конкретные значения отдельных чле
случая натрия мы обсудим в следующей главе.

электронная корреляционная функция. Вычислим для в приближении Хартри — Фока вероятность y того, что в элементе объема d^3x с координатой x находится частица и при этом в элементе d^3y с координатой y находится другая частица. Даже если в качестве волновых функций возьмем плоские волны, плотность вероятности не будет константой. Если спины этих двух частиц параллельны, плотность вероятности постоянна; дей-

$$\varphi(x, y) = \langle \exp[-i(k_1 \cdot x + k_2 \cdot y)] \rangle = 1. \quad (5.98)$$

Если спины параллельны, принцип Паули приводит к тому, что плотность вероятности; действительно,

$$\langle \exp[-i(k_1 \cdot x + k_2 \cdot y)] \rangle = \langle \exp[-i(k_1 \cdot x + k_2 \cdot y)] \rangle \langle \exp[i(k_1 \cdot x + k_2 \cdot y)] \rangle = \frac{1}{2} (2 - \exp[i(k_1 - k_2) \cdot (y - x)] - \exp[-i(k_1 - k_2) \cdot (y - x)]) = 1 - \cos(k_1 - k_2) \cdot (y - x). \quad (5.99)$$

(5.99) по основному состоянию ферми-фона. Если мы рассмотрим различные занятые состояния k , то для среднего значения параллельных пар (полагая $r = y - x$) по-

$$\sum_{ij} (1 - \exp[i(k_i - k_j) \cdot r]) = \frac{1}{N^2 (2\pi)^6} \int d^3k_i \int d^3k_j (1 - \exp[i(k_i - k_j) \cdot r]). \quad (5.100)$$

это представляет собой вероятность нахождения электрона со спином s , антипараллельным спином электрона с противоположным в начале координат. Можно написать

$$\langle g(r) \rangle = [1 - F^2(k_F r)]. \quad (5.101)$$

$$F(k_F r) = \frac{1}{N (2\pi)^3} \int d^3k e^{ik \cdot r}. \quad (5.102)$$

(5.102) мы уже вычисляли (см. (1.68)); итак, имеем

$$F(k_F r) = 3 \left(\frac{\sin k_F r - k_F r \cos k_F r}{k_F^3 r^3} \right) \delta_{ss'}, \quad (5.103)$$

использовано условие

$$\frac{4\pi}{3(2\pi)^3} k_F^3 = N. \quad (5.10)$$

Получим, что $F(k_F r) \rightarrow 1$, $\langle g(r) \rangle \rightarrow 0$ при $r \rightarrow 0$ и $F(k_F r) \rightarrow 0$, $\langle g(r) \rangle \rightarrow 1$ при $r \rightarrow \infty$. В качестве индексов дельта-функции мы взяли проекции спина s, s' на ось z , желая подчеркнуть равенство нулю функции $F(k_F r)$ для антипараллельных спинов. В (5.104) величина N равна $n/2$, где n — концентрация электронов с обеих спиновых ориентаций. Незанятые электронами внутри сферы Ферми называют иногда *ферми-дырками*. Взаимодействие и формализм вторичного квантования

Используя фурье-образ для энергии кулоновского взаимодействия (5.83), гамильтониан системы (на единицу объема) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \sum_j p_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij}' \frac{e^2}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} + v(\mathbf{x}) = \\ = \frac{1}{2m} \sum_j p_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij}' \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \frac{4\pi e^2}{K^2} \exp[i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)], \end{aligned} \quad (5.105)$$

где член с $\mathbf{K} = 0$ компенсируется положительным фоном, а штрих на суммах означает, что члены с $i=j$ исключены. Если же переписать выражение для потенциальной энергии в операторе флуктуаций плотности частиц $\rho_{\mathbf{K}}$, который мы определим следующим образом:

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}}; \quad (5.106)$$

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{K}' \cdot \mathbf{x}} &= \int d^3x \sum_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} \exp[i(\mathbf{K} - \mathbf{K}') \cdot \mathbf{x}] = \\ &= \sum_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} \Delta(\mathbf{K} - \mathbf{K}') = \rho_{\mathbf{K}'}. \end{aligned} \quad (5.107)$$

Следовательно,

$$\rho_{\mathbf{K}} = \int d^3x \rho(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}}. \quad (5.108)$$

Если $\rho(\mathbf{x})$ — однородная функция (константа), равная n , то $\rho_{\mathbf{K}} = n \delta_{\mathbf{K}, 0}$. Для точечных зарядов

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_j \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) \quad (5.109)$$

$$\rho_{\mathbf{k}} = \int d^3x \sum_j \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_j) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j} = \sum_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_j} \quad (5.110)$$

дует, что

$$\rho_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rho_{\mathbf{k}} = \sum_{ij} \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)] \quad (5.111)$$

$$\langle \rho_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rho_{\mathbf{k}} \rangle = \sum_{ij} \langle \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)] \rangle - n = \rho_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rho_{\mathbf{k}} - n, \quad (5.112)$$

центрация электронов.

Гамильтониан (5.105) можно переписать при помощи плотности $\rho_{\mathbf{k}}$ в виде

$$H = \frac{1}{2m} \sum_j p_j^2 + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{2\pi e^2}{K^2} (\rho_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rho_{\mathbf{k}} - n). \quad (5.113)$$

можно еще выразить гамильтониан через фермионные операторы. Пусть в приближении плоских волн

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}s} c_{\mathbf{k}s} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} |s\rangle, \quad (5.114)$$

кинетическая часть одноэлектронной волновой функции. Кинетическая энергия равна

$$\int d^3x \Psi^{\dagger}(\mathbf{x}) \frac{p^2}{2m} \Psi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}s}^{\dagger} c_{\mathbf{k}s}, \quad \varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (5.115)$$

по определению (5.32),

$$\int d^3x \Psi^{\dagger}(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'s} c_{\mathbf{k}s}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'s} \exp [i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}], \quad (5.116)$$

и (5.108)

$$\int d^3x \exp [i(\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{K}) \cdot \mathbf{x}] = \sum_{\mathbf{k}s} c_{\mathbf{k}s}^{\dagger} c_{\mathbf{k}+\mathbf{K},s}. \quad (5.117)$$

и

$$\rho_{\mathbf{k}}^{\dagger} = \sum_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} = \rho_{-\mathbf{k}}. \quad (5.118)$$

кинетическая энергия равна

$$\langle \rho_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rho_{\mathbf{k}} - n \rangle \rightarrow \sum_{\mathbf{k}}' \left(\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{2\pi e^2}{K^2} c_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}'}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}} - n \right), \quad (5.119)$$

тогиан окончательно принимает вид

$$\sum_{k_s} \varepsilon_{k_s} c_{k_s}^+ c_{k_s} + \sum_K \left(\sum_{\substack{kk' \\ ss'}} \frac{2\pi e^2}{K^2} c_{k+K, s}^+ c_{k_s} c_{k', -K, s'}^+ c_{k', s'} - n \right). \quad (5.12)$$

чное выражение. Диагональные элементы кулоновско получают из членов, для которых $k+K=k'$, $s=s'$, множитель, содержащий четыре оператора, в этом слут вид

$$c_{k'}^+ c_k c_k^+ c_{k'} = c_{k'}^+ c_{k'} (1 - c_k^+ c_k) \quad (5.12)$$

ательно,

$$E(\text{диаг}) = \sum_{k_s} n_{k_s} \varepsilon_{k_s} - \sum_{kk's} \frac{2\pi e^2}{|k-k'|^2} n_{k_s} n_{k's} \quad (5.12)$$

использовали условие $\sum n_{k_s} = n$. Ранее мы уже оценили (22) — это как раз энергия Хартри — Фока (5.97). Там где выше не утверждали (и это важно подчеркнуть), решения уравнения Хартри и Хартри — Фока в виде плоских волн соответствуют наиминимизированной энергии. Оверхаузер [2] показал, что оба уравнения имеют решения, соответствующие энергиям меньшим, чем те, которые отвечают плоским волнам. Эти новые решения имеют вид волн с ненулевой плотностью, т. е. какие-либо изменения в пространственном распределении плотности заряда отсутствуют, хотя из-за волновой функции спиновой плотности существуют. Волновым функциям спиновой плотности соответствует более низкая энергия, потому что величина энергии возрастает вследствие локального увеличения параллельности спинов. Трудно сказать, что если учитывать более сложные корреляционные эффекты вплоть до настоящего времени все поправки к энергии Хартри — Фока вычисляли в рамках теории возмущений, считая, что основным, невозмущенным, состоянием является основное состояние системы в указанной модели. Экспериментальные данные подсказывают, что с волнами спиновой плотности мы можем встретиться в хроме при низких температурах. Основное состояние большинства металлов, по-видимому, описывается волновой функцией спиновой плотности

ЗАДАЧИ

дятся в том, что соотношения антикоммутации (5.6) удовлетворяют операторов (5.26) и (5.27). Полезно иметь в виду, что

$$T^2 = 1, \quad \{c^+, T\} = 0, \quad \{c, T\} = 0. \quad (5.123)$$

т, что операторы (5.26) и (5.27) эквивалентны операторам, дающим результирующий дефицит электронов в ферми-дырке, т. е. ал

$$\int d^3x F^2(k_F r),$$

определяется соотношением (5.102).

аналог уравнения Хартри — Фока (5.50) для случая бозонов. Пусть, что функция $\Psi^+(\mathbf{x}')|vak\rangle$ описывает состояние, в котором электрон локализован в точке \mathbf{x}' .

Пусть на волновую функцию действует оператор плотности $\Psi^+(\mathbf{x}'')\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'')\Psi(\mathbf{x}'')$. Показать, что

$$\begin{aligned} \text{зак} &= \int d^3x'' \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'') \delta(\mathbf{x}'' - \mathbf{x}') \Psi^+(\mathbf{x}'')|vak\rangle = \\ &= \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \Psi^+(\mathbf{x}')|vak\rangle, \end{aligned} \quad (5.124)$$

но, $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ является собственным значением матрицы плотности $\Psi^+(\mathbf{x}')|vak\rangle$ — собственным вектором.

Пользуясь моделью, приводящей к (5.78), вычислить энергию основного состояния. Сравнить полученное значение с энергией металлического разреженного газа из ионных остовов и электронов. Экспериментальное значение энергии связи металлического натрия равно примерно 10 эВ, что соответствует энергии, необходимой для разделения кристалла на нейтральные атомы.

Выразить оператор N через оператор полного числа частиц

$$\int d^2x' \Psi^+(\mathbf{x}')\Psi(\mathbf{x}').$$

что для бозонных или фермионных полей

$$\Psi(\mathbf{x})N = (N + 1)\Psi(\mathbf{x}). \quad (5.125)$$

в гамильтониане (5.37) $v(\mathbf{x}') = 0$, $V(\mathbf{x}' - \mathbf{y}) = g\delta(\mathbf{x}' - \mathbf{y})$, где g — константа. Показать, что точные уравнения движения имеют вид

$$i\dot{\Psi}_\alpha(\mathbf{x}) = \frac{1}{2m} p^2 \Psi_\alpha(\mathbf{x}) + g \Psi_\beta^\dagger(\mathbf{x}) \Psi_\beta(\mathbf{x}) \Psi_\alpha(\mathbf{x}). \quad (5.126)$$

$$i\dot{\Psi}_\alpha^\dagger(\mathbf{x}) = -\frac{1}{2m} \Psi_\alpha^\dagger(\mathbf{x}) p^2 - g \Psi_\alpha^\dagger(\mathbf{x}) \Psi_\beta^\dagger(\mathbf{x}) \Psi_\beta(\mathbf{x}). \quad (5.127)$$

спиновые индексы. Когда в одном и том же члене встречаются под ним подразумевается суммирование. Предположим, что запись в виде $\Psi_\uparrow + \Psi_\downarrow$ или, по крайней мере, как сумму соответствующего ему поля, обращенного по времени (см. гл. 9).

В магнитном поле, описываемом векторным потенциалом \mathbf{A} , имеем

$$p^2 \Psi(\mathbf{x}) \rightarrow \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \Psi \rightarrow \left(-i \operatorname{grad} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \Psi. \quad (5.128)$$

$$\Psi^+(\mathbf{x}) p^2 \rightarrow \Psi^+(\mathbf{x}) \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \rightarrow \left(i \operatorname{grad} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \Psi^+ \quad (5.129)$$

Решение этой задачи используется в теории сверхпроводимости, излагаемой в гл. 21.

Литература

1. Overhauser A. W., Phys. Rev. Letts 4, 462 (1960); Phys. Rev. 128, 1437 (1962).
2. Kohn W., Nettel S. J., Phys. Rev. Letts 5, 8 (1960).