

Jellium v približku Hartree-Fockovega modela

Sara Pia Marinček

1 Jellium

Jellium je kvantnomehanski model medelektronske interakcije v trdni snovi, pri katerem predpostavimo, da pozitivna jedra niso točkasta, pač pa enakomerno razmazana po prostoru. Z njim je mogoče razložiti pojave v trdni snovi, ki so posledica tako klasične coulombske interakcije med elektroni kot tudi kvantne – fermionske narave elektronov, ki se odraža v Paulijevem izključitvenem načelu.

Obravnavamo torej elektronski plin v škatli s homogenim ozadjem iz pozitivnega naboja z gostoto $\rho_+ = N e_0/V$, pri čemer je N število elektronov, V pa prostornina škatle. Da se po nepotrebnem ne obremenjujemo z dogajanjem na robu škatle, predpostavimo periodične robne pogoje. Naša naloga je poiskati osnovno stanje sistema in njegovo energijo.

2 Večelektronski problem v Hartree-Fockovem približku

Obravnavamo večelektronski problem, torej iščemo večdelčno valovno funkcijo v Hilbertovem prostoru $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1^{\otimes N}$, pri čemer je \mathcal{H}_1 enodelčni Hilbertov prostor z ortonormirano bazo $\{|x\rangle; x\}$, posamezna bazna funkcija pa vsebuje krajevni in spinski del. Ker so elektroni fermioni, je v posameznem stanju lahko največ en delec, iskana valovna funkcija pa mora biti antisimetrična na zamenjavo (nerazločljivih) delcev. Bazno funkcijo večdelčnega Hilbertovega prostora zato lahko zapišemo z antisimetrizatorjem \hat{S}_- oz. v obliki Slaterjeve determinante kot

$$|\psi\rangle = \hat{S}_- |x_1, x_2 \dots x_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\hat{P} \in S_N} (-1)^P \hat{P} |x_1, x_2 \dots x_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |x_1\rangle_1 & |x_1\rangle_2 & \dots & |x_1\rangle_N \\ \vdots & & & \vdots \\ |x_N\rangle_1 & |x_N\rangle_2 & \dots & |x_N\rangle_N \end{vmatrix}, \quad (1)$$

pri čemer je $\{|x_i\rangle; i = 1 \dots N\}$ nabor (različnih) baznih stanj enodelčnega Hilbertovega prostora, ki jih zasedajo elektroni (zaradi nerazločljivosti ne vemo, v katerem stanju je posamezni delec), S_N je permutacijska grupa za N elementov, P pa parnost permutacije \hat{P} . Formalno bi morali osnovno stanje našega sistema nastaviti kot superpozicijo Slaterjevih determinant, v katerih bi nastopale različne kombinacije (različnih) baznih stanj enodelčnega Hilbertovega prostora. V *Hartree-Fockovem* približku pa problem poenostavimo do te mere, da vzamemo samo eno Slaterjevo determinanto, za katero iščemo najustreznejši nabor baznih stanj enodelčnega Hilbertovega prostora.

3 Hamiltonov operator

Hamiltonov operator zapišemo v obliki

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e_0^2}{4\pi \epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \int_V d^3\mathbf{r} \int_V d^3\mathbf{r}' \frac{\rho_+^2}{4\pi \epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \sum_{i=1}^N \int_V d^3\mathbf{r} \frac{\rho_+ e_0}{4\pi \epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|}, \quad (2)$$

pri čemer indeksa i in j v vsotah tečeta po elektroni. Prvi člen predstavlja kinetično energijo elektronov, drugi očitno klasično coulombsko, v resnici pa tudi kvantno spinsko interakcijo med elektroni, tretji elektrostatsko energijo pozitivnega ozadja in četrti coulombsko interakcijo elektronov s pozitivnim

ozadjem. Operatorske strešice bomo v nadaljevanju izpuščali.

Tretji člen v Hamiltonovem operatorju nastopa kot konstanta in ga označimo s H_0 , prvi in četrti člen sta enodelčna (delujeta na posamezno enoelektronsko stanje) in ju združimo v $H_1^{celotni} = \sum_{i=1}^N H_1(\mathbf{r}_i)$, drugi pa je dvodelčni (deluje na posamezno dvoelektronsko stanje) in ga zapišemo kot $H_2^{celotni} = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} H_2(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$. V skladu z nerazločljivostjo elektronov je simetričen na zamenjavo delcev. $H_1(\mathbf{r}_i)$ deluje na i -ti delec, torej na delec v i -tem enodelčnem Hilbertovem prostoru, $H_2(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ pa na i -ti in j -ti delec.

Pričakovano vrednost energije kot običajno izračunamo kot $\langle H \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | H_1^{celotni} | \psi \rangle + \langle \psi | H_2^{celotni} | \psi \rangle + H_0$,

$$\begin{aligned}
\langle \psi | H_1^{celotni} | \psi \rangle &= \langle \psi | \sum_{i=1}^N H_1(\mathbf{r}_i) | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi | H_1(\mathbf{r}_i) | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle x_i | H_1(\mathbf{r}) | x_i \rangle \\
&= \langle T \rangle + \langle \text{el. } \leftrightarrow \text{ ozadje} \rangle, \\
\langle \psi | H_2^{celotni} | \psi \rangle &= \langle \psi | \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} H_2(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \langle \psi | H_2(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) | \psi \rangle \\
&= \sum_{i,j=1}^N \langle x_i | \otimes \langle x_j | H_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) | x_i \rangle \otimes | x_j \rangle - \\
&\quad - \sum_{i,j=1}^N \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \langle x_i | \otimes \langle x_j | H_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) | x_j \rangle \otimes | x_i \rangle \\
&= \langle \text{Hartree} \rangle + \langle \text{Fock} \rangle.
\end{aligned} \tag{3}$$

S σ_i smo označili projekcijo spina v stanju $|x_i\rangle$. Indeksa i in j v vsotah torej ne tečeta več po elektronih, pač pa po zasedenih (različnih) baznih stanjih enodelčnega Hilbertovega prostora \mathcal{H}_1 , ki jih je zaradi fermionske narave elektronov natanko toliko kot elektronov. Prvi člen v končnem izrazu za $\langle \psi | H_2^{celotni} | \psi \rangle$ imenujemo *Hartreejev* člen, drugega pa *Fockov* člen. Obema smo dodali prispevka za $i = j$, saj se med seboj odštejeta. Dobljene izraze bomo utemeljili v naslednjem (pod)poglavju.

3.1 Izpeljava končnih izrazov pri enačbah 3

V večdelčnem stanju $|\psi\rangle$ nastopajo členi oblike

$$|x\dots\rangle_1 |x\dots\rangle_2 \dots |x_i\rangle_m \dots |x\dots\rangle_N \tag{4}$$

Operator $H_1(\mathbf{r}_m)$ v vsakem členu deluje na delec v m -tem enodelčnem Hilbertovem prostoru, ostale delce pa pusti pri miru. Ko pri izračunu pričakovane vrednosti operatorja $H_1(\mathbf{r}_m)$ člen

$$|x\dots\rangle_1 |x\dots\rangle_2 \dots H_1(\mathbf{r}_m) |x_i\rangle_m \dots |x\dots\rangle_N$$

z leve pomnožimo s $\langle \psi |$, je neničeln le produkt s členom

$$\langle x\dots |_1 \langle x\dots |_2 \dots \langle x_i |_m \dots \langle x\dots |_N,$$

saj zaradi permutacij, s katerimi generiramo $|\psi\rangle$, pri vseh ostalih členih vsaj v enem enodelčnem Hilbertovem prostoru skalarno množimo ortogonalni stanji. Posamezni člen vsote po elektronih tako vsebuje $N!$ neničelnih skalarnih produktov členov, med katerimi je $N - 1$ - toliko, kot je različnih stanj, ki jih lahko zaseda posamezni delec - različnih, vsak od njih pa se ponovi $(N - 1)!$ -krat. S seštevanjem po vseh elektronih število ponovitev posameznega različnega neničelnega skalarnega produkta členov naraste še za N -krat, torej na $N!$, kar pa se ravno pokrajša s kvadratom (absolutne vrednosti) normalizacijske konstante večdelčne valovne funkcije $|\psi\rangle$. Vsoto po elektronih tako prevedemo na vsoto po zasedenih baznih stanjih enodelčnega Hilbertovega prostora \mathcal{H}_1 .

Podobno je pri izračunu pričakovane vrednosti operatorja $H_2(|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n|)$, ko člen

$$H_2(|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n|) |x_{\dots}\rangle_1 \dots |x_i\rangle_m \dots |x_j\rangle_n \dots |x_{\dots}\rangle_N$$

z leve pomnožimo s $\langle\psi|$, ničeln produkt s členom

$$\langle x_{\dots}|_1 \dots \langle x_i|_m \dots \langle x_j|_n \dots \langle x_{\dots}|_N,$$

poleg tega pa tudi produkt s transponiranim – glede na netrasponirani člen v skladu z lihostjo traspozicije pridemo negativni predznak – členom

$$\langle x_{\dots}|_1 \dots \langle x_j|_m \dots \langle x_i|_n \dots \langle x_{\dots}|_N,$$

vendar le v primeru, da $\sigma_m = \sigma_n$, saj operator $H_2(|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n|)$ deluje le na krajevni del dvodelčnega stanja $|x_m\rangle \otimes |x_n\rangle$.

3.2 Osnovno stanje sistema

Naša naloga je torej poiskati nabor takih baznih stanj $\{|x_i\rangle; i = 1 \dots N\}$ enodelčnega Hilbertovega prostora \mathcal{H}_1 , da bo pričakovana vrednost Hamiltonovega operatorja v večdelčnem stanju $|\psi\rangle$ najmanjša. Ker tega na roke ne moremo narediti¹, za krajevni del baznih stanj enodelčnega Hilbertovega prostora v prvem približku vzamemo kar ravne valove oblike

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (5)$$

pri čemer ustreznost glede na predpostavljene periodične robne pogoje zagotovimo s primerno izbiro valovnih vektorjev \mathbf{k} . Stanja indeksiramo s \mathbf{k}_σ ; \mathbf{k} predstavlja valovni vektor ravnega vala, σ pa projekcijo spina.

4 Pričakovana vrednost Hamiltonovega operatorja

Začnemo z izračunom pričakovane vrednosti Hartreejevega člena, elektrostatske energije pozitivnega ozadja in coulombske interakcije elektronov s pozitivnim ozadjem:

$$\begin{aligned} \langle \text{Hartree} \rangle &= \frac{1}{2} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{k}_\sigma, \mathbf{k}'_\sigma} \int_V d^3\mathbf{r} \int_V d^3\mathbf{r}' \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \frac{e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}'}}{\sqrt{V}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \frac{e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}'}}{\sqrt{V}} \\ &= \frac{1}{2} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} N^2 \frac{1}{V^2} \int_V d^3\mathbf{r} \int_V d^3\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{1}{2} \frac{\rho_+^2}{4\pi\epsilon_0} \int_V d^3\mathbf{r} \int_V d^3\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \\ H_0 &= \frac{1}{2} \frac{\rho_+^2}{4\pi\epsilon_0} \int_V d^3\mathbf{r} \int_V d^3\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \\ \langle \text{el.} \leftrightarrow \text{ozadje} \rangle &= -\frac{\rho_+ e_0}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{k}_\sigma} \int_V d^3\mathbf{r} \int_V d^3\mathbf{r}' \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}}{\sqrt{V}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}}{\sqrt{V}} \\ &= -\frac{\rho_+ e_0}{4\pi\epsilon_0} N \frac{1}{V} \int_V d^3\mathbf{r} \int_V d^3\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{\rho_+ \rho_-}{4\pi\epsilon_0} \int_V d^3\mathbf{r} \int_V d^3\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \end{aligned} \quad (6)$$

Iz predpostavljene nevtralnosti sledi $\rho_- = -\rho_+$, tako da se členi pri 6 med seboj odštejejo. Ravni valovi kot krajevni del baznih stanj enodelčnega Hilbertovega prostora se odražajo v enakomerni gostoti negativnega naboja, kar si lahko predstavljamo tudi tako, da enakomerno razmazani pozitivni naboj enakomerno premažemo z negativnim nabojem in ga tako izničimo.

K pričakovani vrednosti Hamiltonovega operatorja v večdelčnem stanju $|\psi\rangle$ torej prispevata le pričakovana vrednost kinetične energije elektronov in pričakovana vrednost Fockovega člena.

¹Gre za problem, ki se ga v praksi rešuje numerično z računalnikom.

4.1 Izračun pričakovane vrednosti kinetične energije elektronov

Ker so ravni valovi lastna stanja gibalne količine, računamo vsoto

$$\begin{aligned} \langle T \rangle &= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mathbf{k}_\sigma} k^2 \rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\sigma} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3/V} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(2 \int_0^{k_{F,2}} \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3/V} k^2 + \int_{k_{F,2}}^{k_{F,1}} \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3/V} k^2 \right) \\ &= \frac{\hbar^2 V}{20\pi^2 m} (k_{F,2}^5 + k_{F,1}^5) = \frac{\hbar^2 V}{20\pi^2 m} (k_{F,\uparrow}^5 + k_{F,\downarrow}^5). \end{aligned} \quad (7)$$

Prostornina kvantnega stanja v \mathbf{k} -prostoru znaša $(2\pi)^3/V$, in ker je poleg števila elektronov N tudi prostornina škatle V velika, vsoto po valovnih vektorjih \mathbf{k} prevedemo na integral po \mathbf{k} -prostoru. Čeprav bo prispevek pričakovane vrednosti kinetične energije elektronov k pričakovani vrednosti Hamiltonovega operatorja tem manjši, čim manjši bo polmer Fermijeve krogle k_F , zaradi zaenkrat neznanega prispevka pričakovane vrednosti Fockovega člana dopuščamo možnost, da bodo v osnovnem stanju sistema nekatera enodelčna stanja z valovnim vektorjem \mathbf{k} le enojno zasedena. S $k_{F,2}$ označimo radij krogle v \mathbf{k} -prostoru, do katerega so stanja z danim valovnim vektorjem \mathbf{k} dvojno zasedena, s $k_{F,1}$ pa radij krogle v \mathbf{k} -prostoru, do katerega so stanja z danim valovnim vektorjem \mathbf{k} le enojno zasedena. Ker bodo imeli elektroni, ki enojno zasedajo stanja z danim valovnim vektorjem \mathbf{k} vsi enak spin, namesto $k_{F,2}$ in $k_{F,1}$ pišemo $k_{F,\uparrow}$ in $k_{F,\downarrow}$.

4.2 Izračun pričakovane vrednosti Fockovega člana

Računamo dvojno vsoto

$$\begin{aligned} \langle \text{Fock} \rangle &= -\frac{1}{2} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{k}_\sigma, \mathbf{k}'_\sigma} \int_V d^3\mathbf{r} \int_V d^3\mathbf{r}' \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \frac{e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}'}}{\sqrt{V}} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \frac{e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}}{\sqrt{V}} \\ &= -\frac{1}{2} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{k}_\sigma, \mathbf{k}'_\sigma} \frac{1}{V^2} \int_V d^3\mathbf{r} \int_V d^3\mathbf{r}' \frac{e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = -\frac{1}{2} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{k}_\sigma, \mathbf{k}'_\sigma} \frac{1}{V} \int_V d^3\mathbf{r} \frac{e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}}{|\mathbf{r}|}. \end{aligned} \quad (8)$$

Prostornino škatle V smo poslali proti neskončnosti. Končni integral znaša (gl. *Dodatek*)

$$\int_V d^3\mathbf{r} \frac{e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}}{|\mathbf{r}|} = \frac{4\pi}{|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|^2}, \quad (9)$$

tako da računamo vsoto

$$\langle \text{Fock} \rangle = -\frac{1}{2} \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{V} 4\pi \left(\sum_{\mathbf{k}_\uparrow, \mathbf{k}'_\uparrow} \frac{1}{|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|^2} + \sum_{\mathbf{k}_\downarrow, \mathbf{k}'_\downarrow} \frac{1}{|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|^2} \right), \quad (10)$$

pri čemer $|\mathbf{k}_\uparrow|, |\mathbf{k}'_\uparrow| < k_{F,\uparrow}$ in $|\mathbf{k}_\downarrow|, |\mathbf{k}'_\downarrow| < k_{F,\downarrow}$.² Zanima nas torej vsota oblike

$$\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{1}{|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|^2}, \quad (11)$$

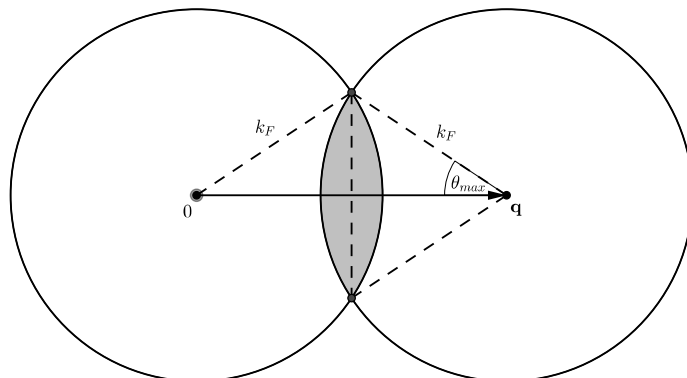
pri čemer $|\mathbf{k}|, |\mathbf{k}'| < k_F$. Da bi si lažje predstavljali, po čem seštevamo, uvedemo novo spremenljivko $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$, torej $\mathbf{k}' = \mathbf{q} - \mathbf{k}$, tako da se vsota prepiše v

$$\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \frac{1}{q^2}, \quad (12)$$

pri čemer $|\mathbf{k}|, |\mathbf{k}-\mathbf{q}| < k_F$. Pri izbranem premiku Fermijeve krogle \mathbf{q} seštevamo po tistih valovnih vektorjih \mathbf{k} , za katere hkrati velja $|\mathbf{k}| < k_F$ in $|\mathbf{k}-\mathbf{q}| < k_F$, torej po preseku Fermijeve krogle s središčem v koordinatnem izhodišču in za vektor \mathbf{q} premaknjene Fermijeve krogle. Ker je $1/q^2$, ki nastopa v vsoti, odvisen le od premika Fermijeve krogle \mathbf{q} , v vsoti pri izbranem \mathbf{q} nastopa tolikokrat, kolikor je

²Stanja polnimo dvojno do $|\mathbf{k}| = \min(k_{F,\uparrow}, k_{F,\downarrow})$ in enojno s spinom $\sigma = |\uparrow\rangle$ za $k_{F,\downarrow} < |\mathbf{k}| < k_{F,\uparrow}$ v primeru $k_{F,\uparrow} > k_{F,\downarrow}$ oz. s spinom $\sigma = |\downarrow\rangle$ za $k_{F,\uparrow} < |\mathbf{k}| < k_{F,\downarrow}$ v primeru $k_{F,\uparrow} < k_{F,\downarrow}$.

pri izbranem \mathbf{q} ustreznih valovnih vektorjev \mathbf{k} . To pa je ravno prostornina preseka Fermijevih krogel v \mathbf{k} -prostoru deljeno s prostornino enega kvantnega stanja v \mathbf{k} -prostoru, $(2\pi)^3/V$. Zato moramo najprej izračunati, koliko je pri izbranem premiku Fermijeve krogle \mathbf{q} ustreznih valovnih vektorjev \mathbf{k} . Skica je prikazana na sliki 1.



Slika 1: Skica, ki nam pomaga pri izračunu prostornine preseka Fermijevih krogel. Prostornina preseka bo neničelna za $q < 2k_F$.

Prostornino preseka Fermijevih krogel označimo z $V(q)$. Računamo:

$$\frac{V(q)}{2} = \int_0^{k_F} r^2 dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\theta_{max}} \sin\theta d\theta - \frac{1}{3} \pi \left(k_F^2 - \left(\frac{q}{2}\right)^2 \right) \frac{q}{2} \quad \text{in} \quad (13)$$

$$V(q) = \frac{2\pi k_F^3}{3} \left(2 - 3 \frac{q}{2k_F} + \left(\frac{q}{2k_F}\right)^3 \right)$$

in od tod

$$\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \frac{1}{q^2} \rightarrow \int_0^{2k_F} \frac{4\pi q^2 dq}{(2\pi)^3/V} \frac{V(q)}{(2\pi)^3/V} \frac{1}{q^2} = 4\pi \frac{V^2}{(2\pi)^6} \pi k_F^4. \quad (14)$$

Pričakovano vrednost Fockovega člana tako zapišemo kot

$$\langle \text{Fock} \rangle = -\frac{1}{2} \frac{e_0^2}{4\pi \epsilon_0} \frac{1}{V} 4\pi 4\pi \frac{V^2}{(2\pi)^6} \pi (k_{F,\uparrow}^4 + k_{F,\downarrow}^4) = -\frac{e_0^2 V}{32 \pi^4 \epsilon_0} (k_{F,\uparrow}^4 + k_{F,\downarrow}^4). \quad (15)$$

Prispevek pričakovane vrednosti Fockovega člana k pričakovani vrednosti Hamiltonovega operatorja bo torej tem bolj negativen, čim več enodelčnih stanj z valovnim vektorjem \mathbf{k} bo le enojno zasedenih.

4.3 Izračun pričakovane vrednosti Hamiltonovega operatorja

Izračune v (pod)poglavjih *Izračun pričakovane vrednosti kinetične energije elektronov* in *Izračun pričakovane vrednosti Fockovega člana* združimo v

$$\langle H \rangle = \frac{\hbar^2 V}{20\pi^2 m} (k_{F,\uparrow}^5 + k_{F,\downarrow}^5) - \frac{e_0^2 V}{32 \pi^4 \epsilon_0} (k_{F,\uparrow}^4 + k_{F,\downarrow}^4). \quad (16)$$

Zanima nas, kakšna je pričakovana vrednost Hamiltonovega operatorja na delec. Zaradi preglednosti vpeljemo dve brezdimenzijski količini: brezdimenzijski radij r_s – polmer krogle v prostoru, ki pripada posameznemu elektronu,

$$\frac{V}{N} = \frac{4}{3} \pi (r_s a_B)^3,$$

pri čemer smo z a_B označili Bohrov radij, in polarizacijo ξ ,

$$\xi = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}}.$$

Upoštevamo še

$$N_{\uparrow} = \frac{V k_{F,\uparrow}^3}{6\pi^2} \quad \text{in} \quad N_{\downarrow} = \frac{V k_{F,\downarrow}^3}{6\pi^2}$$

ter od tod

$$k_{F,\uparrow} = \left(\frac{9\pi}{4} (1+\xi) \right)^{1/3} \frac{1}{r_s a_B} \quad \text{in} \quad k_{F,\downarrow} = \left(\frac{9\pi}{4} (1-\xi) \right)^{1/3} \frac{1}{r_s a_B}.$$

Pričakovana vrednost Hamiltonovega operatorja na delec se v enotah Rydbergove konstante,

$$1 \text{ Ry} = \frac{e_0^2}{8\pi\epsilon_0 a_B},$$

tako z brezdimenzijskim radijem r_s in s polarizacijo ξ izraža kot

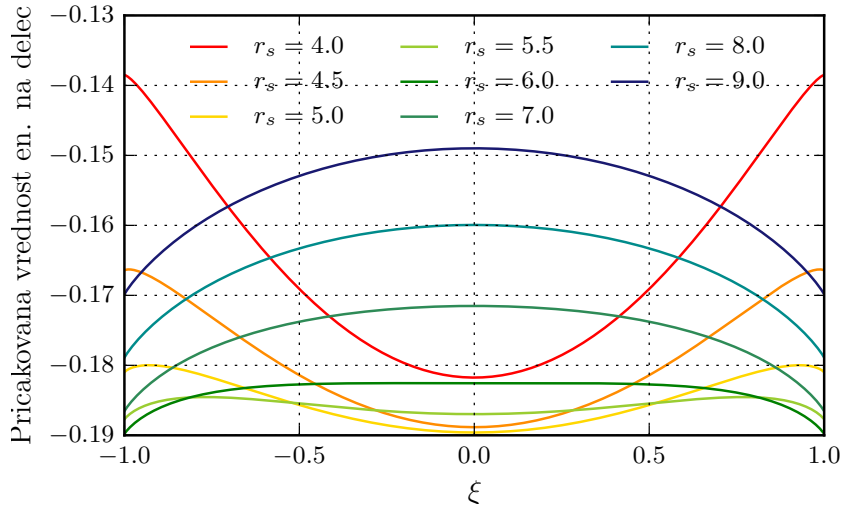
$$\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{N \text{ Ry}} = \frac{2,21}{r_s^2} \frac{(1+\xi)^{5/3} + (1-\xi)^{5/3}}{2} - \frac{0,916}{r_s} \frac{(1+\xi)^{4/3} + (1-\xi)^{4/3}}{2}. \quad (17)$$

Odvisnosti pričakovane vrednosti Hamiltonovega operatorja na delec v enotah Rydbergove konstante od polarizacije so za različne vrednosti brezdimenzijskega radija prikazane na sliki 2.

Opazimo, da imajo za dovolj majhne vrednosti r_s odvisnosti minimum pri polarizaciji $\xi = 0$, kar pomeni, da je za velike številske gostote elektronov energijsko najugodnejše, da so najnižja enodelčna stanja z valovnim vektorjem \mathbf{k} dvojno zasedena. Pri večjih vrednostih r_s pa imajo odvisnosti minimum pri polarizaciji $\xi = \pm 1$, kar pomeni, da je za dovolj majhne številske gostote elektronov energijsko najugodnejše, da so najnižja enodelčna stanja z valovnim vektorjem \mathbf{k} enojno zasedena. Zanima nas, kateri je tisti mejni r_s , pri katerem je s stališča energije vseeno, ali je snov napolarizirana ali polarizirana. Postavimo

$$\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{N \text{ Ry}}(\xi = 0) = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{N \text{ Ry}}(\xi = \pm 1) \quad (18)$$

in od tod $r_{s,\text{mejni}} = 5,46$.



Slika 2: Odvisnosti pričakovane vrednosti Hamiltonovega operatorja na delec v enotah Rydbergove konstante od polarizacije za različne vrednosti brezdimenzijskega radija.

Dodatek

Na tem mestu bomo razložili izračun Fourierjeve transformacije coulombskega potenciala v enačbi 9. Integral je dobro definiran le za zasenčen, t. i. Yukavov potencial oblike

$$\frac{e^{-ur}}{r}; \quad u > 0. \quad (19)$$

Fourierjevo transformacijo coulombskega potenciala zato izračunamo tako, da integrand pomnožimo z e^{-ur} , na koncu pa v dobljenem izrazu limitiramo $u \rightarrow 0$,

$$\lim_{u \rightarrow 0} 2\pi \int_0^\infty r^2 dr \int_{-1}^1 d\cos\theta \frac{e^{-ur}}{r} e^{i|\mathbf{k}' - \mathbf{k}| r \cos\theta} . \quad (20)$$

Integral računamo za veliko škatlo, $V \rightarrow \infty$, z -os smo usmerili vzdolž vektorja $(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$.