① Model jellium

Do tej pory rozważaliśmy na ćwiczeniach model Fermiego opisujący zachowanie N nieoddziałujących elektronów. Przyszła pora na rozważenie bardziej realistycznego modelu metalu, czyli tzw. model jednorodnego gazu elektronowego (jellium model). W modelu tym elektrony oddziałują ze sobą potencjałem kulombowskim, natomiast ~~jądr~~ ładunek jonów jest jednorodnie rozłożony w metalu. Układ jako całość jest obojętny. Oblicz poprawkę do energii gazu elektronowego w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń przyjmując, że zerowy rząd wynik uzyskany w modelu Fermiego. Przyjąć, że oddziaływanie pomiędzy elektronami można traktować jako metodą perturbacji. Przedyskutować (bez szczegółowych rachunków), co dzieje się w drugim rzędzie rachunku zaburzeń.

Rozwiązanie:

Hamiltonian w tym modelu:

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{ion} + \hat{H}_{el-ion}$$

Najpierw klasycznie:

$$H_{el} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \frac{1}{2}\tilde{e}^2 \sum_{i\neq j} \frac{e^{-\kappa|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}, \quad \text{przy czym } \kappa \to 0$$

$$H_{ion} = \frac{1}{2}\tilde{e}^2 \int d\vec{r} \int d\vec{r}\,' \frac{n(\vec{r})\, n(\vec{r}\,')\, e^{-\kappa|\vec{r}-\vec{r}\,'|}}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}$$, gdzie

$$n(\vec{r}) = \frac{N}{V}, \quad \kappa \to 0.$$

$$H_{el-ion} = -\tilde{e}^2 \sum_{i=1}^{N} \int d\vec{r}\, \frac{n(\vec{r})\, e^{-\kappa|\vec{r}-\vec{r}_i|}}{|\vec{r}-\vec{r}_i|}$$

Najpierw zajmiemy się członem H_{ion}:

$$H_{ion} = \frac{1}{2}(\tilde{e})^2 \left(\frac{N}{V}\right)^2 \int d\vec{r} \int d\vec{r}\,' \frac{e^{-\kappa|\vec{r}-\vec{r}\,'|}}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} = \left\{\vec{x} = \vec{r}-\vec{r}\,'\right\} =$$

$$= \frac{1}{2}\tilde{e}^2 \left(\frac{N}{V}\right)^2 V \int d\vec{x}\, \frac{e^{-\kappa x}}{x} \underset{d\vec{x} = 4\pi x^2}{=} \frac{1}{2}\tilde{e}^2\left(\frac{N}{V}\right)^2 V\, 4\pi \frac{1}{\kappa^2} \xrightarrow[\kappa\to 0]{} \infty$$

(bo oddziaływanie jest bardzo długozasięgowe, tj. każdy ~~ład~~ ładunek oddziałuje z każdym)

Teraz zajmiemy się członem H_{el-ion}:

$$H_{el-ion} = -\tilde{e}^2 \sum_{i=1}^{N} \frac{N}{V} \underbrace{\int d\vec{r}\, \frac{e^{-\kappa|\vec{r}-\vec{r}_i|}}{|\vec{r}-\vec{r}_i|}}_{\frac{4\pi}{\kappa^2}} = -\tilde{e}^2 \frac{4\pi}{\kappa^2}\frac{N^2}{V}$$

człony z jonami będziemy traktować klasycznie. Zatem

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\tilde{e}^2 \frac{N^2}{V}\frac{4\pi}{\kappa^2} + \hat{H}_{el}$$

$$\hat{H}_{el} = \sum_{\vec{k},\sigma} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} a^+_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma} + \cancel{\frac{1}{2V}\sum_{\sigma_1\sigma_2}\sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{q}}}$$

$$+ \frac{1}{2V} \sum_{\sigma_1\sigma_2} \sum_{\vec{k}_1\vec{k}_2\vec{q}} V_{\vec{q}}\, a^+_{\vec{k}_1+\vec{q}\sigma_1} a^+_{\vec{k}_2-\vec{q},\sigma_2} a_{\vec{k}_2\sigma_2} a_{\vec{k}_1\sigma_1}$$

$$V_{\vec{q}} = \frac{4\pi\tilde{e}^2}{q^2+\kappa^2}$$

Najpierw wyizolujemy wyraz o $\vec q = 0$:

$$\frac{\tilde e^2}{2V}\frac{4\pi}{\xi^2}\sum_{\sigma_1\sigma_2}\sum_{\vec k_1,\vec k_2} a^+_{\vec k_1\sigma_1} a^+_{\vec k_2\sigma_2} a_{\vec k_2\sigma_2} a_{\vec k_1\sigma_1} =$$

$$\left\{ \begin{aligned} & a^+_{k_1\sigma_1} a^+_{k_2\sigma_2} a_{k_2\sigma_2} a_{k_1\sigma_1} = - a^+_{k_2\sigma_2} a^+_{k_1\sigma_1} a_{k_2\sigma_2} a_{k_1\sigma_1} = \\ & = - a^+_{k_2\sigma_2}\left(a_{k_2\sigma_2} a^+_{k_1\sigma_1} + \delta_{k_1k_2}\delta_{\sigma_1\sigma_2}\right) a_{k_1\sigma_1} \end{aligned} \right\}$$

$$= -\frac{\tilde e^2}{2V}\frac{4\pi}{\xi^2}\sum_{\sigma_1\sigma_2}\sum_{k_1k_2}\left(-n_{\vec k_2\sigma_2} n_{\vec k_1\sigma_1} + n_{\vec k_1\sigma_1}\delta_{\vec k_1\vec k_2}\delta_{\sigma_1\sigma_2}\right) =$$

$$= -\frac{\tilde e^2}{2V}\frac{4\pi}{\xi^2}\left(-\hat N^2 + \hat N\right) \xrightarrow[\text{z określoną liczbą cząstek}]{\text{elektrony na stanach}} \underbrace{4\pi\frac{\tilde e^2}{2V}\frac{N^2}{\xi^2}}_{\text{ten wkład kasuje się z tłem}} - \underbrace{\frac{\tilde e^2}{2}\frac{N}{V}\frac{4\pi}{\xi^2}}_{\text{dąży do zera w granicy termodynamicznej}}$$

Morał: Wkłady od $\vec q = 0$ kasują te od jednorodnego tła.

Teraz ~~użyjemy~~ użyjemy rachunku zaburzeń, aby zbadać wpływ oddziaływania między elektronami na własności układu. Rachunek zaburzeń wykonujemy wokół układu bez oddziaływań (model Fermiego).

Pierwsze pytanie: w jakich warunkach nieoddziałujący gaz elektronowy może służyć jako punkt wyjścia?

Wiemy, że dla gazu nieoddziałującego:

$$E_{kin} \sim n^{2/3}$$

natomiast oddziaływanie wchodzi jako:

$$E_{pot} \sim \frac{\tilde{e}^2}{\bar{d}} \sim n^{1/3}, \text{ bo}$$

$$\bar{d} \sim \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} = n^{-1/3}$$

↑ średnia odległość między cząstkami

Oznacza to, że:

$$\frac{E_{pot}}{E_{kin}} \sim \frac{n^{1/3}}{n^{2/3}} \xrightarrow[n \to \infty]{} 0,$$

czyli rachunek zaburzeń lepiej działa dla dużych gęstości.

Wprowadzamy istotne skale długości i energii dla naszego modelu używając jako prototypu atomu wodoru; wtedy w stanie podstawowym (1s) skala długości jest dana przez promień Bohra, natomiast ~~energia~~ skalą energii jest energia stanu podstawowego:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m\tilde{e}^2} \approx 0{,}053\,\text{nm} \qquad E_0 \sim \frac{p^2}{2m} - \frac{\tilde{e}^2}{a_0}$$

$$E_0 = -\frac{\tilde{e}^2}{2a_0} = -13{,}6\,\text{eV} = -1\,\text{Ry}.$$

Niech r_s będzie typową bezwymiarową skalą długości w naszym problemie, tj.

$$N = \frac{V}{\frac{4}{3}\pi (r_s a_0)^3}$$

↑ parametr charakteryzujący gęstość

$$\frac{4}{3}\pi(r_s a_0)^3 = \frac{V}{N} = \frac{1}{n} \quad , \qquad n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$$

czyli

$$a_0 k_F = \left(\frac{9\pi^2}{4}\right)^{1/3}\frac{1}{r_s} \Rightarrow r_s = \left(\frac{9\pi^2}{4}\right)^{1/3}\frac{1}{a_0 k_F} ,$$

czyli

$$\frac{E^{(0)}}{N} = \frac{3}{5} = \frac{3}{5}\,\frac{1}{2}\,\underbrace{\frac{\hbar^2}{2m}}_{a_0 \tilde{e}^2} k_F^2 = \frac{2{,}21}{r_s^2}\,Ry.$$

Pierwszy rząd rachunku zaburzeń w

$$V'_{e-e} = \frac{1}{2V}\sum_{\sigma_1\sigma_2}\underbrace{\sum_{k_1k_2q}{}'}_{\text{bez } \vec{q}=0} \underbrace{V_{\vec{q}}}_{\frac{4\pi\tilde{e}^2}{q^2+k^2}} \, a^+_{k_1+q\sigma_1} a^+_{k_2-q,\sigma_2} a_{k_2\sigma_2} a_{k_1\sigma_1}$$

dla $T=0$.

$$\frac{E^{(1)}}{N} = \frac{1}{2}\langle FS|V'_{el-el}|FS\rangle =$$

$$= \frac{1}{2VN}\sum_{\vec{q}}{}'\sum_{k_1k_2}\sum_{\sigma_1\sigma_2}\underbrace{\langle FS|a^+_{k_1+q,\sigma_1} a^+_{k_2-q,\sigma_2} a_{k_2\sigma_2} a_{k_1\sigma_1}|FS\rangle}_{(*)}$$

- $a_{k_2\sigma_2} a_{k_1\sigma_1}|FS\rangle$ daje niezerowy wynik tylko wtedy, gdy $\vec{k}_1$ i $\vec{k}_2$ są poniżej poziomu ~~Fer~~ Fermiego

- $\langle FS|a^+_{\vec{k}_1+\vec{q}\sigma_1} a^+_{\vec{k}_2-\vec{q},\sigma_2}|\ldots\rangle$ muszą sprowadzić stan znowu do stanu podstawowego, czyli
  - $\vec{q}=0$, ale to już zostało uwzględnione
  - $\vec{k}_2 = \vec{k}_1 + \vec{q}_1$, $\sigma_1 = \sigma_2$

$$\circledast = +\delta_{\sigma_1\sigma_2}\,\delta_{\vec{k}_2,\vec{k}_1+\vec{q}}\,\langle FS|\, a^{+}_{\vec{k}_1+\vec{q},\sigma_1}\, a^{+}_{\vec{k}_1,\sigma_1}\, a_{\vec{k}_1+\vec{q},\sigma_1}\, a_{\vec{k}_1,\sigma_1}\,|FS\rangle =$$

$$= -\delta_{\sigma_1\sigma_2}\,\delta_{k_2,\vec{k}_1+\vec{q}}\,\langle FS|\,\hat{n}_{\vec{k}+\vec{q},\sigma_1}\, n_{\vec{k}_1\sigma_1}\,|FS\rangle =$$

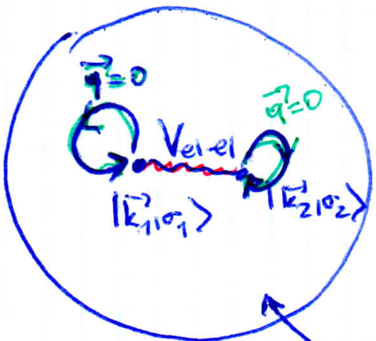
$$\left\{\begin{array}{l} \hat{n}_{k_1\sigma_1}|FS\rangle = \theta(k_F - |\vec{k}_1|)\,|FS\rangle \\ \hat{n}_{\vec{k}_1+\vec{q}}\,|FS\rangle = \theta(k_F - |\vec{k}_1+\vec{q}|)\,|FS\rangle \end{array}\right\} \Rightarrow$$

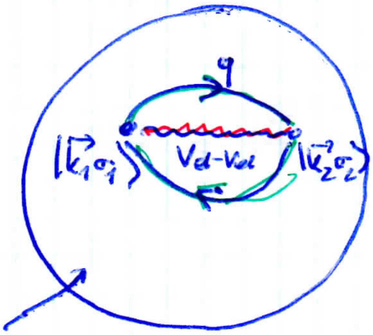
$$\langle FS|\, a^{+}_{k_1+q\sigma_1}\, a^{+}_{k_2-q,\sigma_2}\, a_{k_2\sigma_2}\, a_{k_1\sigma_1}\,|FS\rangle =$$

$$= -\delta_{\sigma_1\sigma_2}\,\delta_{\vec{k}_2,\vec{k}_1+\vec{q}}\,\theta(k_F - |\vec{k}_1|)\,\theta(k_F - |\vec{k}_1+\vec{q}|)\,\underbrace{\langle FS|FS\rangle}_{=1}$$

Wstawiamy to do wzoru na $\frac{E^{(1)}}{N}$:

$$\frac{E^{(1)}}{N} = -\frac{1}{2NV}\sum_{\sigma_1\sigma_2}\sum_{k_1k_2q}{}' \frac{4\pi\tilde{e}^2}{q^2+\kappa^2}\,\delta_{\sigma_1\sigma_2}\,\delta_{\vec{k}_2,\vec{k}_1+\vec{q}}\,\theta(k_F-|\vec{k}_1|)\,\theta(k_F-|\vec{k}_1+\vec{q}|)$$





morze Fermiego

człon bezpośredni (direct interaction)

człon wymienny (exchange interaction)

$$\frac{E^{(1)}}{N} = -\frac{1}{2NV}\sum_{\sigma}\sum_{kq}{}' \frac{4\pi\tilde{e}^2}{q^2+\kappa^2}\,\theta(k_F-|\vec{k}|)\,\theta(k_F-|\vec{q}-\vec{k}|) =$$

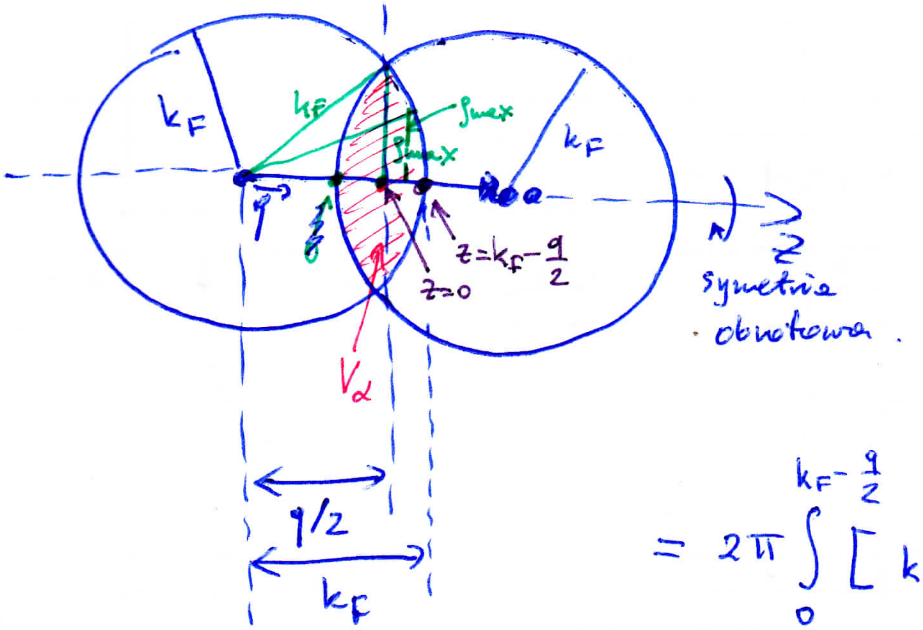
$$\underset{\kappa\to 0}{=} -\frac{1}{NV}\sum_{kq}{}' \frac{4\pi\tilde{e}^2}{q^2}\,\theta(k_F-|\vec{k}|)\,\theta(k_F-|\vec{q}+\vec{k}|) \underset{V\to\infty}{=}$$

(granica termodynamiczna)

$$= -\frac{4\pi\tilde{e}^2}{NV}\frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3\vec{k}\,\frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3\vec{q}\,\frac{1}{q^2}\,\theta(k_F-|\vec{k}|)\,\theta(k_F-|\vec{k}+\vec{q}|) = ⓐ$$

Najpierw chcemy wykonać całkowanie po $\vec{k}$:

$$\int d^3\vec{k}\,\theta(k_F-|\vec{k}|)\,\theta(k_F-|\vec{k}+\vec{q}|) = \theta(2k_F-|\vec{q}|)\,V_\alpha$$



$$\rho_{max}^2 + \left(z+\frac{q}{2}\right)^2 = k_F^2$$

$$V_\alpha = 2\int_0^{k_F-\frac{q}{2}} dz \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\rho_{max}} \rho\, d\rho =$$

$$= 4\pi \int_0^{k_F-\frac{q}{2}} dz \int_0^{\rho_{max}} \rho\, d\rho =$$

$$= 2\pi \int_0^{k_F-\frac{q}{2}} \left[k_F^2 - \left(z+\frac{q}{2}\right)^2\right] dz =$$

$$= \frac{4}{3}\pi k_F^3\left(1 - \frac{3}{2}\frac{q}{2k_F} + \frac{1}{2}\left(\frac{q}{2k_F}\right)^3\right).$$

$$ⓐ = -\frac{1}{N}\frac{V}{(2\pi)^6}\,4\pi\tilde{e}^2\int d^3\vec{q}\,\frac{1}{q^2}\,\theta(2k_F-|\vec{q}|)\,\frac{4}{3}\pi k_F^3\left(1+\frac{3}{2}\frac{q}{2k_F} + \frac{1}{2}\left(\frac{q}{2k_F}\right)^3\right) =$$

$$= -\frac{\tilde{e}^2}{n}\frac{1}{2\pi^3}\frac{k_F^4}{2}$$

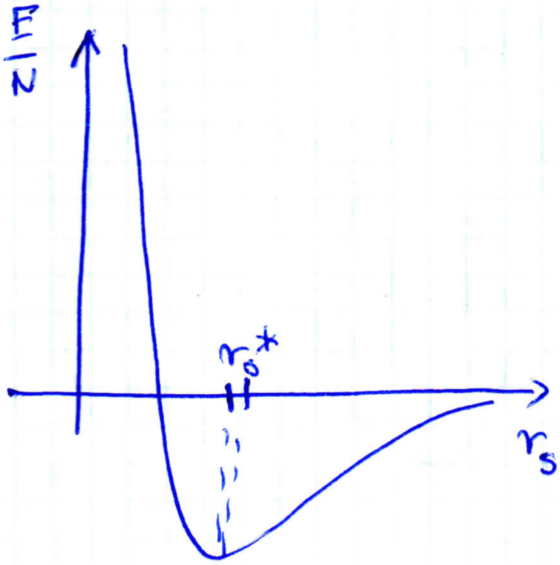
zatem

$$\frac{E^{(1)}}{N} = -\frac{\tilde{e}^2}{2a_0}\underbrace{(a_0 k_F)}_{\left(\frac{3}{4}\pi\right)^{1/3}\frac{1}{r_s}}\frac{k_F^3}{2\pi^3 n} \simeq -\frac{0{,}916}{r_s}\,Ry$$

Zatem w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń:

$$\frac{E}{N} \overset{r_s\sim 0}{\simeq} \frac{E^{(0)}+E^{(1)}+\dots}{N} = \Bigg(\underbrace{\frac{2.21}{r_s^2}}_{\text{energia kinetyczna}} - \overbrace{\frac{0{,}916}{r}}^{\text{energia wymiany}} + \dots \Bigg) Ry.$$

← duże gęstości



r_s^* – położenie minimum energii

Taki kształt ~~en~~ krzywej energii tłumaczy stabilność gazu elektronowego.

$$\frac{1}{N}\frac{\partial}{\partial r_s}\left(E^{(0)}+E^{(1)}\right)\Big|_{r_s=r_s^*} = 0 \Rightarrow r_s^* = 4.8$$

$$\frac{E^*}{N} = -0{,}1\ Ry.$$

Eksperyment: dla sodu $r_s^* = 3{,}96$, $\frac{E^*}{N} = 0{,}08\ Ry$

ponadto $p = -\frac{\partial E}{\partial V} = 0$!

W drugim rzędzie rachunku zaburzeń mamy:

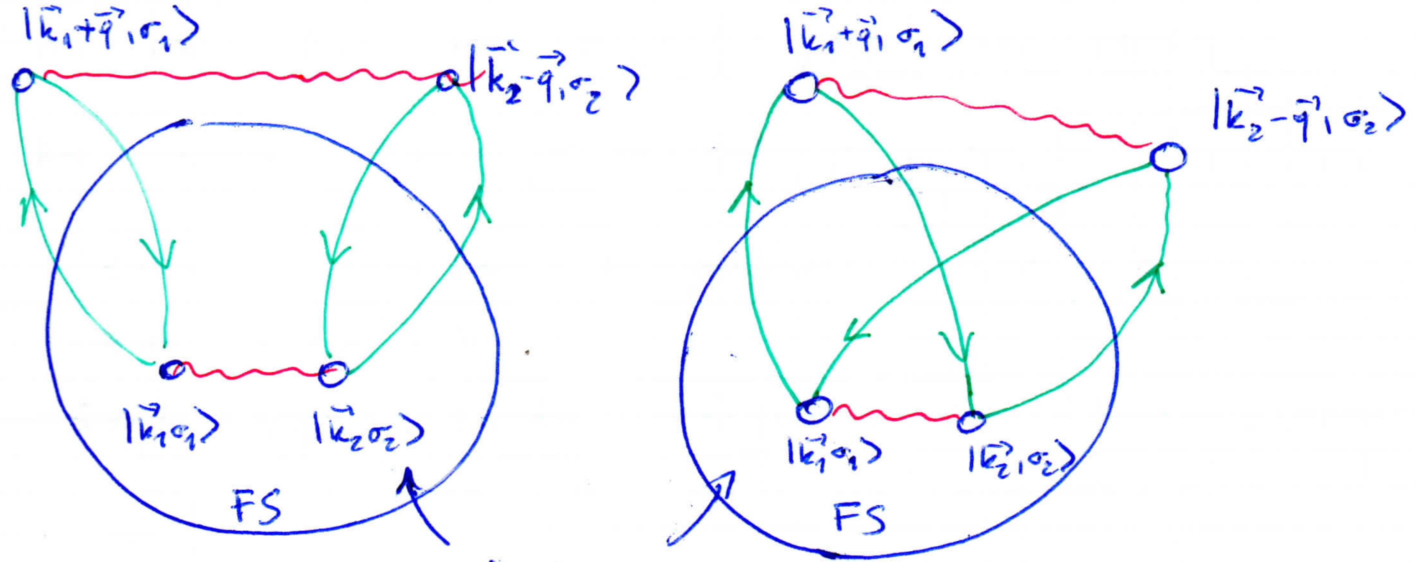
$$\frac{E^{(2)}}{N} = \frac{1}{N}\sum_{|\nu\rangle \neq |FS\rangle} \frac{\langle FS|V'_{e-e}|\nu\rangle\langle \nu|V'_{e-e}|FS\rangle}{E^{(0)}-E_\nu}$$

$$\hat{V}'_{e-e} = \frac{1}{2V}\sum_q{}' \sum_{k_1k_2}\sum_{\sigma_1\sigma_2} V_q\, a^+_{k_1+q\,\sigma_1} a^+_{k_2-q\,\sigma_2} a_{k_2\sigma_2} a_{k_1\sigma_1}$$

Warunek $|\nu\rangle \neq |FS\rangle$ daje:

$$|\nu\rangle = \theta(k_F - |\vec{k}_1|)\,\theta(k_F - |\vec{k}_2|)\,\theta(|\vec{k}_1+\vec{q}| - k_F)\,\theta(|\vec{k}_2-\vec{q}| - k_F)\cdot$$

$$a^+_{k_1+q\,\sigma_1}\, a^+_{k_2-q\,\sigma_2}\, a_{k_2\sigma_2}\, a_{k_1\sigma_2}\,|FS\rangle$$



wyraz bezpośredni („direct")

morze Fermiego

wyraz wymiany („exchange")

Zajmiemy się wyrazem bezpośrednim:

$$\frac{E^{(2)}_{dir}}{N} = \frac{1}{N}\sum_q{}' \sum_{\substack{k_1k_2\\ \sigma_1\sigma_2}} \frac{1}{(2V)^2}\frac{(V_q)^2}{E_0 - E_\nu}\,\theta(|\vec{k}_1-\vec{q}| - k_F)\,\theta(|\vec{k}_2-\vec{q}| - k_F)\cdot$$

$$\theta(k_F - |\vec{k}_1|)\,\theta(k_F - |\vec{k}_2|)$$

$$V_{\vec{q}} \sim \frac{1}{\vec{q}^{\,2}}, \quad \sum_{k_1} \to \int \frac{d^3k_1}{(2\pi)^3} \quad \sum_{k^2} \to \int \frac{d^3k_2}{(2\pi)^3}$$

Liczymy potęgi q

- $V_q^2 \sim \frac{1}{q^4}$
- $E_0 - E_\nu = \mathrm{const}\,(k_1^2 + k_2^2 - (\vec{k}_1+\vec{q})^2 - (\vec{k}_2-\vec{q})^2) \sim q$
- $\sum_{k_1} \theta(|\vec{k}_1+\vec{q}| - k_F)\,\theta(k_F - |\vec{k}_1|) \sim q$
- $\sum_{k_2} \dots \sim q$

czyli

$$\frac{E_{dir}^{(2)}}{N} \sim \int dq\, q^2 \underset{\underset{V_q^2}{\uparrow}}{\frac{1}{q^2}} \underset{\underset{\frac{1}{E_0 - E_\nu}}{\uparrow}}{\frac{1}{q}} \overset{\overset{\sum_{k_1}}{\downarrow}}{q} \overset{\overset{\sum_{k_2}}{\downarrow}}{q} \sim \int dq \frac{1}{q} \xrightarrow[q \to 0]{} \infty,$$ czyli

ten wkład jest osobliwy.

A jak jest dla $E_{ex}^{(2)}$? Jest tak samo, ze wyjątkiem $V_q^2 \to V_q V_{\vec{k}_2 - \vec{k}_1 - \vec{q}} \sim \frac{1}{q^2}$, zatem w tym przypadku całka jest skończona.

Gdybyśmy mieli ekranowanie ($k_s > 0$), wtedy

$$E_{dir}^{(2)} \sim \ln k_s$$

W rzeczywistości:

$$\frac{E}{N} \xrightarrow[r_s \to 0]{} \left(\frac{2{,}21}{r_s^2} - \frac{0{,}916}{r_s} + \underbrace{0{,}0622 \ln r_s - 0{,}096}_{\text{wkład od korelacji}} \right) Ry$$