

Korelirani elektronski sustavi

« Fizika čvrstog stanja »

Ivo Batistić

Fizički odsjek, PMF
Sveučilište u Zagrebu

predavanja 2014/2015 (zadnja inačica 12. travnja 2016.)

Pregled predavanja

Međudjelovanje elektrona

Jellium model

Hartreejeva aproksimacija

Hartree-Fockova aproksimacija

Račun smetnje izvan HFA

Dodatak: Proračun fizikalnih veličina u HFA

Dodatak: Razvoj po velikoj gustoći

Dodatak: Wignerova rešetka (razvoj po maloj gustoći)

Međudjelovanje elektrona

Hamiltonijan:

$$\begin{aligned}
 H = \sum_i & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 - \overbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}}^{U(\vec{r}_i)} \right] && \text{(elektroni u polju iona)} \\
 & + \left[\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] && \text{(elektron-elektron međudjelovanje)} \\
 & + \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2M_j} \vec{\nabla}_{\vec{R}_i}^2 + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right] && \text{(ionski dio hamiltonijana)}
 \end{aligned}$$

Međudjelovanje elektrona do sada smo pretežno zanemarivali!

Perturbacijski pristup elektronskom međudjelovanju

Međudjelovanje između elektrona u dosadašnjim razmatranjima je bilo zanemareno, iako se radi jakom i dugodosežnom Coulombovom međudjelovanju.

Perturbacijski pristupi Coulombovom međudjelovanju elektrona:

- ▶ Hartreejeva aproksimacija
- ▶ Hartree-Fockova aproksimacija
- ▶ Aproksimacija nasumične faze
- ▶ Wignerova rešetka
- ▶ Interpolacijska formula između gustog i rijetkog elektronskog plina
- ▶ ...

Dobiveni rezultati primijenit će se na [Jellium model](#) kao najjednostavniju nadogradnju Sommerfeldovog modela metala.

Jellium model

Žele (Jellium) model

- ▶ Elektronski plin u zatvoren je sustavu konačnog volumena V s periodičnim rubnim uvjetima. Ukupni broj elektrona N .
- ▶ Ioni ne čine periodičnu rešetku nego su **jednoliko razmazani** - čine pozitivno nabijenu pozadinsku gustoću naboja.
- ▶ Postoji kulonsko međudjelovanje između elektrona, elektrona i iona te između samih iona.
- ▶ Sustav je neutralan: ukupni naboj svih elektrona jednak je ukupnom naboju svih iona.

Kako su ioni jednoliko razmazani, potencijal u kojem se gibaju elektroni je konstantan. Elektronske valne funkcije su ravni valovi:

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{r}\cdot\vec{k}}$$

Gustoća čestica koju stvaraju elektroni je konstantna:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_s \sum_{\vec{k}_i} |\phi_{\vec{k}_i}(\vec{r})|^2 \rightarrow \frac{2V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \underbrace{\frac{1}{V}}_{|\phi|^2} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} = \frac{N}{V}$$

Žele (Jellium) model

Kulonsko međudjelovanje:

$$H_{Coulomb} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{i,j} \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ j \neq i}} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right]$$

Kulonsko međudjelovanje prikazat ćemo preko Fourierovog razvoja.

$$\frac{1}{|\vec{r}|} = \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \frac{4\pi}{q^2}$$

Elektronska gustoća naboja:

$$\underbrace{(-e) \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)}_{(-e)\rho(\vec{r})} = \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \underbrace{(-e) \sum_i e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_i}}_{(-e)\rho_{\vec{q}}}$$

Energija samomeđudjelovanja

Kod izračuna energije kulonskog međudjelovanja potrebno je isključiti energiju međudjelovanja elektrona sa samim sobom.

Ukupna gustoća čestica je zbroj gustoća pojedinih elektrona:

$$\rho_{\vec{q}} = \sum_i e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_i}$$

Kulonsko međudjelovanje elektrona:

$$\begin{aligned} V &= \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \sum_{\vec{q}} \frac{e^2}{2\epsilon_0 q^2} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_i} e^{+i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \\ &= \sum_{\vec{q}} \frac{e^2}{2\epsilon_0 q^2} \left[\sum_{i,j} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_i} e^{+i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} - \sum_i |e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_i}|^2 \right] \\ &= \sum_{\vec{q}} \frac{e^2}{2\epsilon_0 q^2} [\rho_{\vec{q}}\rho_{-\vec{q}} - N] \end{aligned}$$

Žele (Jellium) model

Hamiltonijan kulonskog međudjelovanja u jellium modelu:

$$\begin{aligned} H_{Coulomb} &= \sum_{\vec{q}} \frac{e^2}{2\epsilon_0 q^2} \left\{ \left[\rho_{\vec{q}} - \rho_{\vec{q}}^{(ion)} \right] \left[\rho_{-\vec{q}} - \rho_{-\vec{q}}^{(ion)} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{samomeđudjelovanje} \\ \text{elektrona} \end{array} \right] \right\} \\ &= \sum_{\vec{q} \neq 0} \frac{e^2}{2\epsilon_0 q^2} \left[\rho_{\vec{q}} \rho_{-\vec{q}} - N \right] \end{aligned}$$

U izrazu za kulonsko međudjelovanje nema $q = 0$ komponente jer se ($q = 0$)-elektronska i ($q = 0$)-ionska gustoća naboja međusobno pokrate - zbog neutralnosti sustava.

Hartreejeva aproksimacija

Hartreejeva aproksimacija

- ▶ Hartreejeva aproksimacija je vrsta varijacijskog pristupa u kojem se pretpostavlja da se valna funkcija sustava čestica može zapisati kao **produkt jednočestičnih valnih funkcija**.
- ▶ Jednočestične valne funkcije zadovoljavaju diferencijalne jednačbe koje se dobiju variranjem ukupne energije sustava po valnim funkcijama.

Varijacijska valna funkcija:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \phi_1(\vec{r}_1) \cdot \phi_2(\vec{r}_2) \dots$$

Hamiltonijan:

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + U(\vec{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} V(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

Napomena: Ispred međudjelovanja smo stavili $\frac{1}{2}$ jer se međudjelovanje dvaju čestica u sumaciji pojavljuje dva puta, npr:

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad \text{i} \quad V(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

Hartreejeva aproksimacija

Varijacijska energija:

$$E[\phi_1, \phi_2, \dots] = \sum_i \langle \phi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + U(\vec{r}_i) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ij \\ i \neq j}} \langle \phi_i, \phi_j | V_{ij} | \phi_i, \phi_j \rangle$$

Ako bi se zanemarila energija međudjelovanje variranjem ukupne energije, uz uvjet da su valne funkcije ϕ_i normirane, dobivaju Schrödingerove jednačbe za čestice bez međudjelovanja:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta \phi_i^*} (E - e_i \langle \phi_i | \phi_i \rangle) &= 0 \\ &\Rightarrow \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + U(\vec{r}_i) \right] \phi_i - e_i \phi_i &= 0 \end{aligned}$$

Hartreejeva aproksimacija

Varijacijski dio energije koji dolazi od međudjelovanja raspisana po jednočestičnim valnim funkcijama:

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \langle \phi_i, \phi_j | \mathbf{V}_{ij} | \phi_i, \phi_j \rangle = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \int d\vec{r}_i d\vec{r}_j \frac{|\phi_i(\vec{r}_i)|^2 \cdot |\phi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Njegovim variranjem:

$$\frac{\delta}{\delta\phi_i^*} \left(\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \langle \phi_i, \phi_j | \mathbf{V}_{ij} | \phi_i, \phi_j \rangle \right) = \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} \int d\vec{r}_j \frac{|\phi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \phi_i = \mathbf{V}_H(\vec{r}_i) \phi_i$$

dobiva se dodatni član u Schrödingerovoj jednačbi:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(\vec{r}_i) + \mathbf{V}_H(\vec{r}_i) \right] \phi_i = \mathbf{e}_i \phi_i$$

Hartreejeva aproksimacija

Dodatni član ima jednostavnu fizikalnu interpretaciju - to je kulonski potencijal koji stvaraju ostale čestice.

Gustoća ostalih čestice:

$$\rho'(\vec{r}) = \sum_{\substack{j \\ j \neq i}} |\phi_j(\vec{r})|^2$$

te njihova potencijalna energija koju stvaraju:

$$V_H(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}' \frac{\rho'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

U Hartreejevoj aproksimaciji elektron se giba u kulonskom polju ostalih elektrona ($V_H(\vec{r})$) i kulonskom polju iona ($U(\vec{r})$).

Hartreejeva aproksimacija

Ukupna energija u Hartreejevoj aproksimaciji

$$\begin{aligned} E[\phi_1, \phi_2, \dots] &= \sum_i \langle \phi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + U(\vec{r}_i) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \langle \phi_i, \phi_j | V_{ij} | \phi_i, \phi_j \rangle \\ &= \sum_i \langle \phi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + U(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) | \phi_i \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \langle \phi_i, \phi_j | V_{ij} | \phi_i, \phi_j \rangle - \sum_i \langle \phi_i | V_H(\vec{r}_i) | \phi_i \rangle \\ &= \sum_i e_i - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \langle \phi_i, \phi_j | V_{ij} | \phi_i, \phi_j \rangle \end{aligned}$$

U Hartreejevoj aproksimaciji ukupna energija nije jednaka zbroju jednočestičnih energija čestica (e_i), nego je potrebno oduzeti energiju međudjelovanja čestica jer je ona dva puta uračunata u jednočestične energije čestica.

Jellium model u Hartreejevoj aproksimaciji

Hartreejeva aproksimacija primijenjena na jellium model vodi na trivijalni rezultat u kojem se kulonsko međudjelovanje poništava.

Naime, kulonsko međudjelovanje u Hartreejevoj aproksimaciji dano je sa srednjom vrijednošću gustoće naboja, a ona je homogena - jednoliko razmazana, te se krati s ionskom gustoćom naboja.

Ukupna energija je dana samo s kinetičkim dijelom energije:

$$\bar{E} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{2.21}{r_s^2} \text{ Ry} \quad \text{gdje je } r_s = \frac{R_s}{a_B}, \quad \frac{4\pi}{3} R_s^3 = \frac{V}{N}$$

Napomena: Hartreejeva aproksimacija ekvivalentna je računu smetnje u kojem se uzimaju u obzir **samo neki doprinosi** u svim redovima računa smetnje. To nije samo 1. red računa smetnje.

Neke korisne relacije

$$Ry = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_B} = \frac{\hbar^2}{2m a_B^2} \quad \text{Rydberg}$$

$$k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3}$$

$$R_s = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{V}{N}\right)^{1/3} = a_B r_s$$

$$(k_F a_B) = \frac{1}{r_s} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} = \frac{1.91916}{r_s}$$

$$g_F = \frac{m k_F}{\pi^2 \hbar^2}$$

$$k_{TF}^2 = g_F \frac{e^2}{\epsilon_0}$$

$$\omega_p^2 = \frac{N}{V} \frac{e^2}{m \epsilon_0} = \frac{1}{3} (v_F k_{TF})^2$$

Hartree-Fockova aproksimacija

Hartree-Fockova aproksimacija

- ▶ Hartree-Fockova aproksimacija je vrsta varijacijskog pristupa u kojem se pretpostavlja da se valna funkcija sustava čestica (fermiona) može zapisati kao **antisimetrizirani produkt jednočestičnih valnih funkcija**, odnosno kao determinanta jednočestičnih valnih funkcija.
- ▶ Jednočestične valne funkcije zadovoljavaju diferencijalne jednadžbe koje se dobiju variranjem ukupne energije sustava po valnim funkcijama.

Varijacijska valna funkcija:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_1(\vec{r}_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \phi_N(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

Hartree-Fockova aproksimacija

Proračunavanje matičnih elemenata s antisimetriziranom valnom funkcijom je puno složenije od onoga u Hartreejevoj aproksimaciji.

Srednja vrijednost **jednočestičnog dijela hamiltonijana** daje isti rezultat kao i Hartreejeva aproksimacija:

$$\left\langle \psi \left| \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(\vec{r}_i) \right| \psi \right\rangle = \sum_i \langle \phi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(\vec{r}_i) \right| \phi_i \rangle$$

Prilikom proračuna srednje vrijednosti dvočestičnog međudjelovanja, osim Hartreejevog člana pojavljuje se još jedan dodatni član:

$$\left\langle \psi \left| \frac{1}{2} \sum_{\substack{ij \\ i \neq j}} v_{ij} \right| \psi \right\rangle = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{\substack{ij \\ i \neq j}} \left[\overbrace{|\phi_i(\vec{r})|^2 |\phi_j(\vec{r}')|^2}^{\text{Hartreejev član}} - (\phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}')) (\phi_j(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}')) \right]$$

Hartree-Fockova aproksimacija

- ▶ Ovaj dodatni član poznat je kao **energija izmjene**.
- ▶ Energija izmjene dolazi od antisimetričnosti valne funkcije.
- ▶ Energija izmjene nema svoju klasičnu interpretaciju kao Hartreejev član.
- ▶ U izrazu za energiju međudjelovanja moguće je dopustiti da je ($i=j$)-član jer se Hartreejev ($i=j$)-član i ($i=j$)-član izmjene međusobno se krata.

Varijacija člana izmjene u ukupnoj energiji dovodi do pojave **nelokalnog potencijala** u Schrödingerovoj jednačini:

$$\frac{\delta}{\delta \phi_i^*} (E - \mathbf{e}_i \langle \phi_i | \phi_i \rangle) = 0 \quad \Rightarrow$$

Schrödingerova jednačina:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \phi_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}', \vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \phi_i(\vec{r}') = \mathbf{e}_i \phi_i$$

Hartree-Fockova aproksimacija

U Hartree-Fockovoj aproksimaciji pojavljuje se nelokalni potencijal koji je zadan s **matricom gustoće** definiranom kao:

$$\rho(\vec{r}', \vec{r}) = \sum_j \phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r})$$

Dijagonalni član matrice je gustoća čestica $\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}, \vec{r})$.

Srednja vrijednost energije međudjelovanja je zapisana preko gustoće čestica i matrice gustoće:

$$\left\langle \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} V_{ij} \right\rangle = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left[\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') - |\rho(\vec{r}, \vec{r}')|^2 \right]$$

Kulonsko međudjelovanje

Rezultat koji smo dobili je za čestice **istog spina**. Pribrajajući doprinose različitog spina:

$$\langle H_{int}^{(1)} \rangle = \sum_s \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left[\rho_s(\vec{r}) \rho_s(\vec{r}') - |\rho_s(\vec{r}, \vec{r}')|^2 \right]$$

Matrica gustoće između čestica različitog spina je jednaka nuli:

$$\rho_{s,s'}(\vec{r}, \vec{r}') = \delta_{s,s'} \rho_s(\vec{r}, \vec{r}')$$

U ukupnu energiju treba uračunati energiju međudjelovanja čestica različitog spina:

$$\langle H_{int}^{(2)} \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left[\rho_{\uparrow}(\vec{r}) \rho_{\downarrow}(\vec{r}') \right]$$

što je od prije poznati Hartreejev izraz. Ukupna energija međudjelovanja, sa svim doprinosima je:

$$\langle H_{int} \rangle = \sum_{s,s'} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left[\rho_s(\vec{r}) \rho_{s'}(\vec{r}') - |\rho_{s,s'}(\vec{r}, \vec{r}')|^2 \right]$$

Jellium model u Hartree-Fockovoj aproksimaciji (HFA)

Potencijal iona je konstantan. Sustav je homogen, a valne funkcije su ravni valovi.

Schrödingerova jednačba u HFA:

$$e_i \phi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \overbrace{U(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}' \frac{\rho_{\uparrow}(\vec{r}') + \rho_{\downarrow}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}}^{\text{kraći se elektronska i ionska gustoća}} \right] \phi_i(\vec{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_i(\vec{r}')$$

Uvrštavanjem valnih funkcija u Schrödingerovu jednačbu, dobiva se da je jednočestična energija:

$$\begin{aligned} e_{\vec{k}} &= \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} e^{i(\vec{r}' - \vec{r}) \cdot \vec{k}} \\ &= \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} \int d\vec{r}' \frac{e^{i(\vec{r}' - \vec{r}) \cdot (\vec{k} - \vec{q})}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - \frac{e^2}{\epsilon_0} \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} \frac{1}{|\vec{q} - \vec{k}|^2} \end{aligned}$$

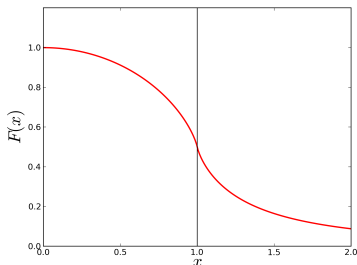
Jednočestična energija u Hartree-Fockovoj aproksimaciji

$$\begin{aligned} e_{\vec{k}} &= \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - \frac{e^2}{(2\pi)^2 \epsilon_0} \int_0^{k_F} dq q^2 \int_{-1}^{+1} dz \frac{1}{q^2 + k^2 - 2kqz} \\ &= \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - \frac{e^2}{(2\pi)^2 \epsilon_0} k \int_0^{k_F} dq q \ln \left| \frac{q+k}{q-k} \right| \\ &= \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - \underbrace{\frac{e^2}{2\pi^2 \epsilon_0} k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right)}_{\text{vlastita energija } \Sigma(k)} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} + \Sigma(k) \end{aligned}$$

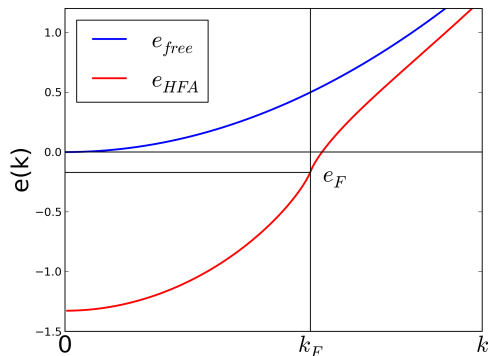
gdje je funkcija $F(x)$:

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|$$

Kulonsko međudjelovanje modificira energiju elektrona. Odstupanje jednočestične energije od nesmetane energije naziva se **vlastita energija** i označava se $\Sigma(k)$.



Jednočestične energija u Hartree-Fockovoj aproksimaciji



Usporedba jednočestične energije u Hartree-Fockovoj aproksimaciji (crvena linija) i nesmetane jednočestične energije (plava linija) za koncentraciju čestica $r_s = 4$ ($\approx r_s(\text{Na})$). Razlika između crvene i plave linije je proporcionalna funkciji $F(k/k_F)$.

Vlastita energija:

$$\Sigma(k) = -\frac{e^2}{2\pi^2\epsilon_0} k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right) = -\frac{\hbar^2 k_{TF}^2}{2m} F\left(\frac{k}{k_F}\right)$$

Hartree-Fockova aproksimacija

- ▶ U HFA, elektroni su sačuvali jednočestična fermionska svojstva, jedino im je energijski spektar modificiran dodatnim članom koji nazivamo vlastitom energijom, $\Sigma(k)$.
- ▶ U HFA, derivacija $\Sigma(k)$ po valnom broju (brzina) ima logaritamski singularitet. Ovaj nefizikalni rezultat dolazi od dugodosežnog (nezasjenjenog) kulonskog međudjelovanja u energiji izmjene.
- ▶ Rezultat je moguće popraviti pretpostavljajući da je međudjelovanje čestica zasjenjeno:

$$q^{-2} \rightarrow (q^2 + k_{TF}^2)^{-1}$$

- ▶ Ovo zasjenjenje prirodno se pojavljuje ako se uzme u obzir aproksimacija nasumične faze (RPA). U tom slučaju zasjenjenje ima nešto složeniju formu od Thomas-Fermijevog zasjenjenja.

Matrica gustoće

Matrica gustoće:

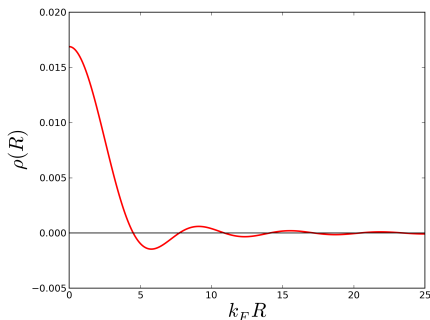
$$\begin{aligned}\rho_s(\vec{r}, \vec{r}') &= \sum_{n_i} \phi_{n_i}(\vec{r}) \phi_{n_i}^*(\vec{r}') = \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} e^{i(\vec{r}-\vec{r}') \cdot \vec{k}} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} dk k^2 \int_{-1}^{+1} dz e^{iRkz} = \frac{1}{2\pi^2 R} \int_0^{k_F} dk k \sin Rk \quad [\text{oznaka: } R = |\vec{r} - \vec{r}'|] \\ &= \frac{1}{2\pi^2 R^3} [\sin(k_F R) - (k_F R) \cos(k_F R)]\end{aligned}$$

Kada $|\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow 0$:

$$\rho_s(|\vec{r} - \vec{r}'|) \approx \frac{k_F^3}{6\pi^2} = \frac{N}{2V}$$

Kada $|\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow \infty$:

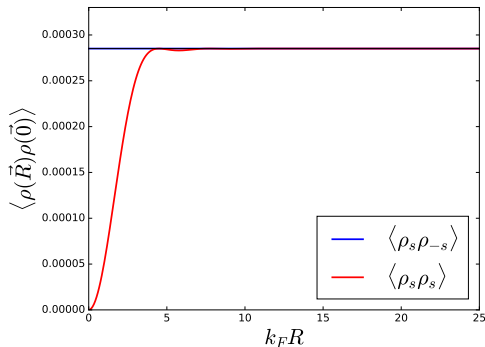
$$\rho_s(|\vec{r} - \vec{r}'|) \approx \frac{-k_F}{2\pi^2} \frac{\cos(k_F |\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|^2}$$



Korelacijska funkcija

$$\begin{aligned}\langle \rho_s(\vec{r}) \rho_{s'}(\vec{r}') \rangle &= \rho_s(\vec{r}) \delta_{ss'} \delta(\vec{r} - \vec{r}') + [\rho_s(\vec{r}) \rho_{s'}(\vec{r}') - |\rho_{ss'}(\vec{r}, \vec{r}')|^2] \\ &= \rho_s(\vec{r}) \delta_{ss'} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \\ &\quad + \left(\frac{k_F^3}{6\pi^2} \right)^2 \left\{ 1 - 9\delta_{ss'} \left[\frac{\sin(k_F R) - (k_F R) \cos(k_F R)}{(k_F R)^3} \right]^2 \right\}\end{aligned}$$

Gustoće čestica istog spina su korelirane (**crvena linija**). Oko svake čestice se stvara praznina (Fermijeva šupljina ili šupljina izmjene (*exchange hole*)) - područje unutar kojeg **nema** drugih čestica istog spina. Gustoće čestica različitog spina nisu korelirane (**plava linija**).



Ukupna energija

Kao i u Hartreejevoj aproksimaciji, ukupna energija nije samo zbroj jednočestičnih energija. Zbroj jednočestičnih energija dvostruko računa energiju međudjelovanja pa je to dvostruko računanje potrebno korigirati.

$$E_{HFA} = \sum_s \left\{ \sum_{\vec{k}} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \Sigma_s(k) \right) - \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \Sigma_s(k) \right\} = E_{HA} + \sum_{\vec{k}} \Sigma_{\uparrow/\downarrow}(k)$$

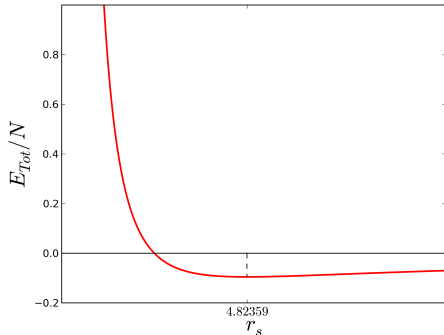
Dodatak energiji zbog energije izmjene:

$$\begin{aligned} \delta E &= -\frac{e^2 k_F}{2\pi^2 \epsilon_0} \sum_{\vec{k}} F\left(\frac{k}{k_F}\right) = Ry \left\{ -\frac{4}{\pi} (k_F a_B) \sum_{\vec{k}} F\left(\frac{k}{k_F}\right) \right\} \\ &= Ry \left\{ -\frac{4}{\pi} (k_F a_B) \cdot V \underbrace{\frac{4\pi k_F^3}{(2\pi)^3} \int_0^1 dx x^2 F(x)}_{=0.25} \right\} = Ry V \underbrace{\frac{k_F^3}{3\pi^2}}_{=N/V} \left\{ -\frac{3}{2\pi} (k_F a_B) \right\} \end{aligned}$$

Ukupna energija

$$E_{HFA} = N \left[\frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} \right] \text{ Ry}$$

Energija jellium modela kao funkcija prosječne udaljenosti među elektronima r_s . Odbojni divergirajući član je kinetička energija, a privlačni dio je energija izmjene. Energija ima plitki minimum za $r_s = 4.82$.



Općenito:

$$E_{Tot} = E_{HFA} + E_{corr}$$

razliku između ukupne energije i ukupne energije izračunate u HFA nazivamo **korelacijskom energijom**.

Račun smetnje izvan HFA

Aproksimacija nasumične faze (RPA)

- ▶ Korelacijsku energiju možemo izračunati u aproksimaciji nasumične faze (RPA).
- ▶ RPA odgovara računu smetnje koji vrijedi u granici velike gustoće čestice (mali r_s).
- ▶ U RPA dugodosežno kulonsko međudjelovanje dovodi do kolektivnog gibanja elektron i šupljina koje poznajemo kao plazmonska pobuđenja: **jedan dio** jednočestičnih fermionskih stupnjeva slobode pretače se u kolektivno bozonsko pobuđenje.
- ▶ Ostali stupnjevi slobode zadržavaju svoj fermionski karakter - ponašaju se kao čestice koje međudjeluju zasjenjenim kulonskim silama.
- ▶ Dugodosežnost kulonskog međudjelovanja sasvim je apsorbirana u plazmanskim pobuđenjima.

▶ Detalji o RPA računu

Wignerova elektronska rešetka

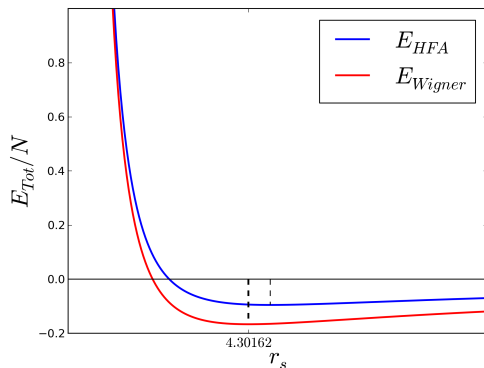
- ▶ E. Wigner je napravio račun smetnje koji vrijedi u suprotnoj granici malih gustoća čestica tj. velikog r_s -a.
(Phys.Rev. **46** (1934) 1002, Trans.Faraday Soc. **34** (1938) 678).
- ▶ U toj je granici moguće zanemariti kinetičku energiju elektrona te pretpostaviti da je stanje određeno sasvim s kulonskim odbijanjem čestica.
- ▶ U granici malih gustoća dolazi do kristalizacija elektronskog plina: elektroni formiraju rešetku čija se svojstva mogu procijeniti služeći se Wigner-Seitzovom ćelijskom metodom.
- ▶ Kristalizacija elektronskog plina podrazumijeva lokalizaciju elektrona - prelazak u izolatorsko stanje. Radi se o kvantnom faznom prijelazu.

▶ Detalji o Wignerovoj rešetci

- ▶ Elektronske gustoće u metalima **ne odgovaraju** uvjetima koji se traže u RPA, ali niti onima potrebnim za pojavu Wignerove elektronske rešetke.
- ▶ Radi se srednjim gustoćama čestica, npr. u Na $r_s \sim 4$
- ▶ Da bi se procijenila svojstva elektronskog plina u metalima moguće je napraviti interpolaciju fizikalnih veličina između dvaju granica.
- ▶ Interpolacijska formula za korelacijsku energiju:

$$E_{corr} = N \left[-\frac{0.88}{r_s + 7.8} \right] \text{Ry} \quad (\text{E. Wigner})$$

Ukupna energija



Energija žele modela kao funkcija r_s . Na slici su uspoređene energije u Hartree-Fockovoj aproksimaciji i energije koja se dobije iz interpolacijske Wignerove formule. Energija ima minimum za $r_s= 4.30162$.

Općenito se smatra:

- ▶ Da dugodosežno kulonsko međudjelovanje rezultira u plazmanskim pobuđenjima i zasjenjenju međudjelovanja.
- ▶ Elektroni u metalima se mogu tretirati kao čestice koje međudjeluju silama kratkog dosega (zasjenjenje).
- ▶ To nisu *obični elektroni*, nego čestice *okružene/obučene oblakom* elektron-šupljina parova, a što dovodi do zasjenjenja. Stoga se ove *obučene čestice* (en. *dressed particle*) nazivaju kvazičesticama.
- ▶ Osim fermionskih stupnjeva slobode postoje i bozonski stupnjevi slobode - plazmoni.
- ▶ Osim fermionskih i bozonskih stupnjeva slobode, postoje i drugi stupnjevi slobode koji nemaju jasan čestični karakter, a niti disperzijsku relaciju koja povezuje energiju i valni broj - to su nekoherentna pobuđenja.

DFT - teorija funkcionala gustoće

Schrödingerova jednačina u HFA:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \phi_i - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}', \vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i$$

U DFT:

- ▶ **Potencijal izmjene** aproksimira se lokalnim potencijalom koji u žele-modelu reproducira tačno ukupnu energiju u HFA.
- ▶ Potencijal ima i dodatni **korelacijski član** koji se nastoji što tačnije odrediti služeći se analitičkim i numeričkim metodama (postoje razne aproksimacije!).

Schrödingerova jednačina u DFT:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} C_x \rho(\vec{r})^{1/3} + \dots + V_{\text{corr}}(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

gdje je:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\epsilon_j \leq \epsilon_F} |\phi_j(\vec{r})|^2$$

Dodatak: Proračun fizikalnih veličina u HFA

Proračun energije međudjelovanja

Valnu funkciju sustava rastavit ćemo na linearnu kombinaciju valne funkcije i -te i j -te čestice pomnoženu s valnom funkcijom ostalih čestica. Radi se o rastavu determinante po i -tom i j -tom stupcu:

$$\psi_{n_1 n_2 \dots}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \pm \sqrt{\frac{2}{N(N-1)}} \sum_{\substack{n_k, n_l \\ n_k < n_l}} \frac{(-1)^P}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{n_k}(\vec{r}_i) & \phi_{n_k}(\vec{r}_j) \\ \phi_{n_l}(\vec{r}_i) & \phi_{n_l}(\vec{r}_j) \end{vmatrix} \times \underbrace{\psi_{n_1 n_2 \dots}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)}$$

determinanta gdje su koordinate $\neq \vec{r}_i, \vec{r}_j$ & kvantni brojevi $\neq n_k, n_l$

Ovaj rastav će valne funkcije će poslužiti za proračun srednjeg međudjelovanja i -te i j -te čestice:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\rangle &= \frac{2}{N(N-1)} \sum_{\substack{n_k, n_l \\ n_k < n_l}} \left\langle \psi_{n_k, n_l} \left| \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi_{n_k, n_l} \right\rangle \times 1 \\ &= \text{Rezultat nezavisan o izboru čestica, } i \text{ i } j \end{aligned}$$

Slijedi da je prosječna energija međudjelovanja:

$$\left\langle \sum_{\substack{i, j \\ i \neq j}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\rangle = 2 \sum_{\substack{n_k, n_l \\ n_k < n_l}} \left\langle \psi_{n_k, n_l} \left| \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi_{n_k, n_l} \right\rangle$$

Proračun energije međudjelovanja

Član u sumaciji energije

$$\begin{aligned}\langle \psi_{n_k, n_l} | \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} | \psi_{n_k, n_l} \rangle &= \frac{1}{2} \int d\vec{r}_i d\vec{r}_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} |\phi_{n_k}(\vec{r}_i) \phi_{n_l}(\vec{r}_j) - \phi_{n_k}(\vec{r}_j) \phi_{n_l}(\vec{r}_i)|^2 \\ &= \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left[|\phi_{n_k}(\vec{r})|^2 |\phi_{n_l}(\vec{r}')|^2 - \phi_{n_k}^*(\vec{r}) \phi_{n_k}(\vec{r}') \phi_{n_l}^*(\vec{r}') \phi_{n_l}(\vec{r}) \right]\end{aligned}$$

Energija međudjelovanja:

$$\begin{aligned}\left\langle \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\rangle &= 2 \sum_{\substack{n_k, n_l \\ n_k < n_l}} \langle \psi_{n_k, n_l} | \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} | \psi_{n_k, n_l} \rangle = \sum_{\substack{n_k, n_l \\ n_k \neq n_l}} \langle \psi_{n_k, n_l} | \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} | \psi_{n_k, n_l} \rangle \\ &= \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left[\underbrace{\sum_{n_k} |\phi_{n_k}(\vec{r})|^2}_{\rho(\vec{r})} \underbrace{\sum_{n_l} |\phi_{n_l}(\vec{r}')|^2}_{\rho(\vec{r}')} - \underbrace{\sum_{n_k} \phi_{n_k}^*(\vec{r}) \phi_{n_k}(\vec{r}')}_{\rho^*(\vec{r}, \vec{r}')} \underbrace{\sum_{n_l} \phi_{n_l}^*(\vec{r}') \phi_{n_l}(\vec{r})}_{\rho(\vec{r}, \vec{r}')} \right] \\ &= \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left[\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') - |\rho(\vec{r}, \vec{r}')|^2 \right]\end{aligned}$$

Dodatak: Razvoj po velikoj gustoći

Paulijev trik

Općenito ukupna energija može se dobiti iz srednje vrijednosti energije međudjelovanja koristeći Paulijev trik. Neka je:

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda H_{int}$$

Ukupna energija je:

$$E(\lambda) = \langle \psi(\lambda) | H(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle$$

Tada je:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\lambda} E(\lambda) &= \left\langle \frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda} | H(\lambda) | \psi(\lambda) \right\rangle + \langle \psi(\lambda) | \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} | \psi(\lambda) \rangle + \langle \psi(\lambda) | H(\lambda) | \frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda} \rangle \\ &= E(\lambda) \left[\left\langle \frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda} | \psi(\lambda) \right\rangle + \left\langle \psi(\lambda) | \frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda} \right\rangle \right] + \langle \psi(\lambda) | H_{int} | \psi(\lambda) \rangle \\ &= E(\lambda) \frac{d}{d\lambda} \langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle + \langle \psi(\lambda) | H_{int} | \psi(\lambda) \rangle = \langle \psi(\lambda) | H_{int} | \psi(\lambda) \rangle \end{aligned}$$

odnosno:

$$E = E_0 + \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \langle \psi(\lambda) | \lambda H_{int} | \psi(\lambda) \rangle$$

E_0 je energija sustava bez međudjelovanja ($\lambda = 0$).

Kulonsko međudjelovanje

Za proračun ukupne energije potrebno je dakle izračunati prosječnu energiju međudjelovanja:

$$\begin{aligned}\langle H_{Coulomb} \rangle &= \sum_{\vec{q} \neq 0} \frac{e^2}{2\epsilon_0 q^2} \langle [\rho_{\vec{q}} \rho_{-\vec{q}} - N] \rangle = \sum_{\vec{q} \neq 0} \frac{e^2}{2\epsilon_0 q^2} [\langle \rho_{\vec{q}} \rho_{-\vec{q}} \rangle - N] \\ &= \sum_{\vec{q} \neq 0} \frac{e^2}{2\epsilon_0 q^2} \left[\sum_n \langle 0 | \rho_{\vec{q}} | n \rangle \langle n | \rho_{-\vec{q}} | 0 \rangle - N \right]\end{aligned}$$

U dobivenim izrazima kvadrat naboja, e^2 , zamijenit ćemo sa izrazom:

$$e^2 \longrightarrow e^2 \lambda$$

te provesti integraciju po λ :

$$E = E_0 + \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \langle H_{Coulomb} \rangle_{e^2 \rightarrow e^2 \lambda}$$

Kulonsko međudjelovanje

Fluktuaciono-disipacioni teorem može poslužiti za izračunavanje srednje vrijednosti kvadrata gustoće čestica:

$$\chi(\vec{q}, \omega) = -e^2 \sum_n \left[\frac{\langle 0 | \rho_{\vec{q}} | n \rangle \langle n | \rho_{-\vec{q}} | 0 \rangle}{(\mathbf{E}_n - \mathbf{E}_0) - (\hbar\omega + i\eta)} + \frac{\langle 0 | \rho_{-\vec{q}} | n \rangle \langle n | \rho_{\vec{q}} | 0 \rangle}{(\mathbf{E}_n - \mathbf{E}_0) + (\hbar\omega + i\eta)} \right]$$

Imaginarni dio točne odzivne funkcije je:

$$\chi''(\vec{q}, \omega) = -\pi e^2 \sum_n \left[\langle 0 | \rho_{\vec{q}} | n \rangle \langle n | \rho_{-\vec{q}} | 0 \rangle \delta(\hbar\omega - \mathbf{E}_n + \mathbf{E}_0) - \langle 0 | \rho_{-\vec{q}} | n \rangle \langle n | \rho_{\vec{q}} | 0 \rangle \delta(\hbar\omega + \mathbf{E}_n - \mathbf{E}_0) \right]$$

odnosno integral:

$$\int_0^\infty d\omega \chi''(\vec{q}, \omega) = -\frac{\pi}{\hbar} e^2 \sum_n \langle 0 | \rho_{\vec{q}} | n \rangle \langle n | \rho_{-\vec{q}} | 0 \rangle = -\frac{\pi}{\hbar} e^2 \langle \rho_{\vec{q}} \rho_{-\vec{q}} \rangle$$

Kulonsko međudjelovanje

Koristeći vezu između dielektrične i odzivne funkcije:

$$\chi(\vec{q}, \omega) = \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_l(\vec{q}, \omega)} - 1 \right) \frac{(\epsilon_0 q^2)}{e^2}$$

konačno se dobiva:

$$\langle H_{Coulomb} \rangle = - \sum_{\vec{q} \neq 0} \left[\hbar \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \Im \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon(\vec{q}, \omega)} \right) + \frac{e^2 N}{2\epsilon_0 q^2} \right]$$

Ovo je egzaktni izraz koji nam je koristan onoliko koliko dobro poznajemo dielektričnu funkciju.

Doprinos plazmotskih titranja osnovnoj energiji

U granici malih valnih brojeva dielektrična funkcija je dana s plazmotskim pobuđenjima:

$$\frac{\epsilon(\vec{q}, \omega)}{\epsilon_0} \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega + i\eta)^2}$$

pa je:

$$\Im \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon(\vec{q}, \omega)} \right) \approx -\frac{\pi}{2\omega_p} \delta(\omega - \omega_p) \quad \text{za } \omega > 0.$$

U području malih valnih brojeva:

$$\langle H_{Coulomb} \rangle = \sum_{\vec{q} \neq 0} \left[\frac{\hbar\omega_p}{4} - \frac{e^2 N}{2\epsilon_0 q^2} \right]$$

Prvi član daje doprinos plazmotskih titranja.

Treba još napraviti integraciju po konstanti vezanja!

Doprinos plazmonskih titranja osnovnoj energiji

Plazmonska frekvencija za $\vec{q} = 0$:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N e^2}{V m \epsilon_0}} \Big|_{e^2 \rightarrow e^2 \lambda} = \omega_p \sqrt{\lambda}$$

pa je:

$$\langle \psi(\lambda) | \lambda H_{int}^{(plazmon)}(\vec{q}) | \psi(\lambda) \rangle \rightarrow \frac{\hbar \omega_p}{4} \sqrt{\lambda}$$

a integracija po konstanti vezanja:

$$\int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \langle \psi(\lambda) | \lambda H_{int}^{(plazmon)}(\vec{q}) | \psi(\lambda) \rangle \rightarrow \frac{\hbar \omega_p}{4} \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \sqrt{\lambda} = \frac{\hbar \omega_p}{2}$$

Nulto gibanje plazmona treba dati doprinos koji odgovara osnovnom stanju harmoničkog oscilatora!

Energije osnovnog stanja u RPA

U RPA:

$$\epsilon_l^{(RPA)}(\vec{q}, \omega) = \epsilon_0 \left[1 - \frac{e^2}{\epsilon_0 q^2} \chi_0(\vec{q}, \omega) \right]$$

gdje je χ_0 Lindhardova odzivna funkcija.

Energija osnovnog stanja izračunava se iz izraza:

$$E_{RPA} = E_0 + \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \langle H_{Coulomb} \rangle_{e^2 \rightarrow e^2 \lambda} = E_0 + \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \times \left\{ - \sum_{\vec{q} \neq 0} \left[\hbar \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \Im \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon^{(RPA)}(\vec{q}, \omega)} \right) + \frac{e^2 N}{2\epsilon_0 q^2} \right] \right\}_{e^2 \rightarrow e^2 \lambda}$$

Energije osnovnog stanja u RPA

Kao konačni rezultat se dobiva:

$$E_{tot} \approx N \left[\underbrace{\frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s}}_{E_{HFA}} + \underbrace{+0.0622 \ln(r_s) - 0.096 + \mathcal{O}(r_s)}_{E_{corr}} \right]$$

(M. Gell-Mann i K.A. Brueckner, Phys.Rev. **106** (1957) 364)

- ▶ Radi se o razvoju po malom r_s odnosno velikoj gustoći čestica.
- ▶ Ovaj razvoj **nije** prikladan za koncentracije elektrona kakve postoje u metalima, npr. za Na $r_s \sim 4$.
- ▶ Koncentracije kakve su u metalima odgovaraju *srednjim* vrijednostima r_s -a.

▶ POVRATAK

Wignerova rešetka (razvoj po maloj gustoći)

Wignerova elektronska rešetka

- ▶ Veliki r_s odgovara rijetkom elektronskom plinu u kojem dominira odbojno međudjelovanje naspram kinetičkog gibanja elektrona.
- ▶ Wigner je pretpostavio da za velike vrijednosti r_s -a dolazi do kristalizacije elektronskog plina. Sustav mobilnih i vodljivih elektrona prelazi u izolatorsko stanje iako bi sustav po vrpčastoj strukturi energija treba biti metal.

Wignerova elektronska rešetka

Osnovne pretpostavke Wignerove rešetke:

- ▶ Elektroni su zatočeni u ćelijama čija je veličina određena malom koncentracijom elektrona. **To nisu jedinične ćelije osnovnog kristala!**
- ▶ Može se pretpostaviti da su ćelije sfernog oblika. Postoje točniji računi bazirani na ne-sfernim ćelijama forme Wigner-Seitzove ćelije.
- ▶ Negativni elektronski naboj kompenziran je nabojem pozitivnih iona. Za ionski naboj pretpostavlja se da je jednoliko razmazan unutar ćelije. Ukupni ionski naboj u ćeliji točno odgovara naboju elektrona.
- ▶ Ionski naboj drži elektron zatočenim u ćeliji. Elektron harmonički titra oko centra ćelije.
- ▶ Za sve elektrone se može pretpostaviti da titraju istom frekvencijom (Einsteinov model). Međudjelovanje ćelija unosi disperziju u frekvenciju titranja ali taj efekt zanemarujemo.

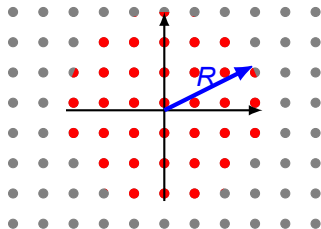
Wignerova elektronska rešetka

Potencijal u kojem se giba elektron:

$$\begin{aligned} V(r) &= \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left[\int_{r' > r} d\vec{r}' \frac{\rho_{ion}}{|\vec{r}' - \vec{r}|} + \int_{r' < r} d\vec{r}' \frac{\rho_{ion}}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \right] \\ &= \frac{e\rho_{ion}}{4\pi\epsilon_0} 4\pi \left[\int_0^r dr' r'^2 \frac{1}{r} + \int_r^R dr' r'^2 \frac{1}{r'} \right] \\ &= \frac{e\rho_{ion}}{\epsilon_0} \left[\frac{r^2}{3} + \frac{R^2 - r^2}{2} \right] = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 R} \underbrace{\rho_{ion} \frac{4\pi R^3}{3}}_{=1} \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} \right] \end{aligned}$$

Sivi kružići označavaju pozitivnu ionsku pozadinu. Crveni kružići označavaju ćeliju unutar koje je elektron zatočen. R je radijus ćelije.

Ćelija je neutralna. Ukupni ionski naboj unutar ćelije jednak je elektronskom naboju.



Wignerova elektronska rešetka

Potencijalna energija koja ulazi u Schrödingerovu jednadžbu:

$$U(r) = (-e)V(r) = -\frac{3}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} r^2}_{=m\omega_w^2}$$

Ukupna energija sustava:

$$E_{Tot} = N \left[-\frac{3}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{3}{2} \hbar\omega_w \right]$$

Frekvencija titranja elektrona unutar Wigner-Seitzove ćelije:

$$\omega_w = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3 m}} = \sqrt{\frac{1}{3} \frac{3}{4\pi R^3} \frac{e^2}{\epsilon_0 m}} = \sqrt{\frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{e^2}{\epsilon_0 m}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$$

je za faktor $\sqrt{3}$ manja od frekvencije titranja elektronske plazme.

Energija sustava u granici male koncentracije elektrona

Za ukupnu energiju dobivamo:

$$E_{Tot} = N \left[-\frac{3}{r_s} + \frac{3}{r_s^{3/2}} \right] \text{Ry}$$

Dobiveni rezultat se može poboljšati uzimanjem u obzir energije međudjelovanja pozitivne pozadine sa samom sobom, međudjelovanjem jediničnih ćelija, doprinosima koji dolaze od nesferne geometrije ćelije itd. Tako da je konačni rezultat:

$$E_{Tot} = N \left[-\frac{1.792}{r_s} + \frac{2.650}{r_s^{3/2}} \right] \text{Ry}$$

Daljnji članovi u razvoju po velikom r_s dobiju se iz anharmoničkih efekata i reda se veličine r_s^{-2} .

Korelacijska energija

Korelacijska energija u granici male koncentracije elektrona:

$$E_{corr}(r_s \gg 1) = E_{Tot} - E_{HFA} = -N \frac{0.876}{r_s} \text{ Ry}$$

Već prije smo vidjeli da je korelacijska energija u granici velike koncentracije elektrona:

$$E_{corr}(r_s \ll 1) = N [0.0622 \ln(r_s) - 0.096] \text{ Ry}$$

Ove dvije suprotne granice mogu se povezati interpolacijskom formulom:

$$E_{corr} = N \left[-\frac{0.88}{r_s + 7.8} \right] \text{ Ry}$$

Stabilnost Wignerove rešetke

Da bi Wignerova rešetka bila stabilna potrebno je da je amplituda titranja elektrona bude manja od dimenzija same ćelije. Obično vrijedi da to otapanja rešetke dolazi ako je ta amplituda veća ili jednaka četvrtini konstante rešetke (Lindermannov kriterij):

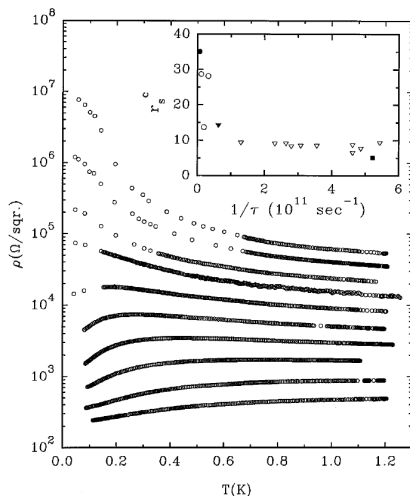
$$0.25 > \frac{\sqrt{\langle r^2 \rangle}}{R} = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{r_s^{1/4}}$$

- ▶ Wignerova rešetka je stabilna za $r_s > 20$.
- ▶ Međutim Monte-Carlo simulacije pomiču granicu stabilnosti na puno veće vrijednosti: $r_s > 106$.
- ▶ 3d Wignerova rešetka nikada nije opažena u eksperimentima.
- ▶ U 2d sustavima granica stabilnosti je manja: $r_s > 35-38$ i eksperimentalno je provjerena.

Wignerova rešetka u 2d sustavu

Otpornost (ρ) GaAs/AlGaAs heterostrukture kao funkcija temperature za različite koncentracije čestica (od vrha prema dolje $N/P= 0.48, 0.55, 0.64, 0.72, 0.90, 1.02, 1.27, 1.98, 2.72$ i $3.72 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$). Rezultati pokazuju da za $r_s=35.1 \pm 0.9$ dolazi do Wignerove kristalizacije. Teorijska predviđanja pojave Wignerove rešetke su 37 ± 5 (Tanatar & Ceperley).

Posuđeno iz rada [J. Yoon et al., Phys.Rev.Lett. 82 \(1999\) 1744.](#)



Metal-izolator prijelazi

- ▶ Kristalizacija elektrona u Wignerovu rešetku je kvantni fazni prijelaz u kojem dolazi do lokalizacije elektronskih valnih funkcija.
- ▶ Sustav prelazi iz metalnog u izolatorsko stanje.
- ▶ Osim Wignerove kristalizacije postoji još nekoliko mogućih scenarija za pojavu metal-izolator prijelaza. Tako npr. velika strukturna neuređenosti može dovesti do pojave tzv. Andersonove lokalizacija ([Phys.Rev. 109 \(1958\) 1492](#)), odnosno jako međudjelovanje vodljivih čestica može dovesti do Mottovog prijelaza ([Rev.Mod.Phys. 40 \(1968\) 677](#)).

▶ POVRATAK