

537.226.1

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩЕГО  
ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА****В. Д. Горобченко, Е. Г. Максимов**

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение . . . . .	65
2. Определение диэлектрической проницаемости и ее основные свойства . . .	67
3. Простейшие приближения для диэлектрической проницаемости (Хартри — Фока и хаотических фаз) . . . . .	75
4. Учет обменных и корреляционных эффектов в рамках метода самосогласован- ного поля . . . . .	81
5. Многочастичный подход на основе метода обобщенного самосогласованного поля . . . . .	94
6. Взаимодействующий электронный газ и теория простых металлов . . . . .	101
7. Заключение . . . . .	108
Цитированная литература . . . . .	109

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Одно из центральных мест в физике твердого тела занимают исследования вырожденной сильно взаимодействующей электронной плазмы металлов, которая играет определяющую роль в формировании основных характеристик металлического кристалла, таких, как его структура, энергия связи, фононный спектр, электромагнитные свойства. Поэтому для создания теории металлического состояния необходимо знать свойства электронной плазмы. Задача вычисления свойств взаимодействующего электронного газа, сложная сама по себе, в случае металла еще более усложняется из-за необходимости параллельного учета сильного электрон-ионного взаимодействия. Чтобы выделить специфические эффекты, целиком обусловленные кулоновским взаимодействием между электронами проводимости, часто прибегают к упрощенной модели металла, в которой ионную решетку заменяют однородным пассивным фоном, служащим лишь для обеспечения общей электронейтральности и стабильности системы. Модельную систему  $N$  взаимодействующих электронов, движущихся в объеме  $\Omega$  на фоне однородно распределенного положительного заряда, принято называть взаимодействующим электронным газом (иногда — электронной жидкостью). Свойства такой системы можно полностью охарактеризовать одним безразмерным параметром разреженности  $r_s$ , связанным с плотностью числа электронов соотношением

$$\frac{\Omega}{N} = \frac{4\pi}{3} (a_B r_s)^3 \quad (1.1)$$

Параметр  $r_s$  определяет в единицах боровского радиуса  $a_B = \hbar^2/me^2$  радиус сферы, объем которой равен среднему объему, приходящемуся в системе на один электрон. По порядку величины этот параметр совпадает

с отношением потенциальной энергии частиц к их средней кинетической энергии.

Из-за сингулярного поведения фурье-компоненты кулоновского взаимодействия  $v(\mathbf{q}) = 4\pi e^2/q^2\Omega$  при малых  $q$ , являющегося следствием дальнедействующего характера кулоновских сил, любые расчеты свойств электронного газа по теории возмущений уже во втором порядке по  $v(\mathbf{q})$  приводят к расходящимся выражениям. Как стало ясно после работ Бомы и Пайнса <sup>1</sup> и более поздних работ Хаббарда <sup>2</sup> и Гелл-Манна и Бракнера <sup>3</sup>, дальнедействующая часть кулоновского межэлектронного взаимодействия ответственна в основном за коллективные движения частиц в системе (плазменные колебания), которые обладают достаточно высокой энергией возбуждения, в то время как индивидуальные движения электронов определяются экранированным кулоновским взаимодействием с эффективным радиусом действия порядка 1 А. Столь короткодействующее взаимодействие можно уже учитывать в рамках элементарной теории возмущений, в которой не возникает никаких трудностей с расходимостями. Соответствующие расчеты с использованием экранированного межэлектронного взаимодействия позволяют находить как равновесные термодинамические, так и кинетические характеристики электронного газа.

Экранирующие свойства системы взаимодействующих электронов, как и закон дисперсии плазменных колебаний, определяются зависящей от волнового вектора  $\mathbf{q}$  и частоты  $\omega$  диэлектрической проницаемостью  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ . Вычисление  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$  является центральной проблемой во всей теории электронного газа. Эта задача оказывается достаточно простой лишь в случае сильно сжатой системы, т. е. при наличии малого параметра  $r_s \ll 1$ . Как было показано в работах <sup>2, 3</sup>, в этом случае в качестве  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$  достаточно использовать диэлектрическую проницаемость (ДП), вычисленную для невзаимодействующего электронного газа. В реальных же металлах плотности электронов проводимости таковы, что соответствующие значения параметра  $r_s$  лежат в интервале  $1 < r_s < 6$ . На протяжении последних трех десятилетий неоднократно предпринимаются попытки построения последовательной теории ДП электронного газа (см., например, обзоры <sup>4-6</sup>). И хотя на пути решения этой актуальной для физики твердого тела проблемы достигнут весьма существенный прогресс, тем не менее удовлетворительного ее решения пока еще не найдено.

В данной статье дается обзор современного состояния теории ДП системы взаимодействующих электронов. При этом мы не будем строго придерживаться исторического хода развития событий, как и не будем рассматривать всех многочисленных работ в этой области, так как для этого потребовалось бы написание обширной монографии. Вместо этого мы покажем, что большинство из известных к настоящему времени результатов для  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ , и даже те из них, которые получены с помощью современных методов теории многих тел, в действительности легко воспроизводятся в рамках единого одночастичного подхода, в основе которого лежит метод самосогласованного поля. Используемый нами подход позволяет автоматически учитывать наличие вокруг электрона обменно-корреляционной дырки, что достигается путем определения самосогласованного потенциала в заданной пространственно-временной точке при дополнительном условии, что в этой точке находится один из электронов системы.

Изложению основных вопросов мы предположим вводный раздел 2, в котором подробно обсудим определение ДП, ее наиболее общие свойства и связь с экспериментально наблюдаемыми величинами. В следующем, третьем разделе кратко описываются простейшие одночастичные приближения для ДП (Хартри — Фока и хаотических фаз). Четвертый раз-

дел обзора посвящен обсуждению проблемы учета обменно-корреляционных эффектов в рамках одночастичного приближения. Развитый при этом подход переносится затем в пятом разделе на случай анализа полной многочастичной задачи. Основная идея, используемая в этом разделе, состоит в том, что исходный гамильтониан системы в присутствии внешнего электромагнитного возмущения вторично квантуется не по базису одночастичных состояний в виде плоских волн, а по таким одноэлектронным состояниям, которые отвечают движению электрона в поле внешнего возмущения и в самосогласованном поле остальных электронов системы. Тем самым уже на первом этапе расчета мы получаем в свое распоряжение эффективный гамильтониан, в котором в значительной мере учтен эффект экранирования вносимого в систему пробного заряда за счет образования индуцированной плотности. В шестом разделе обзора кратко излагается применение теории однородного электронного газа к описанию свойств простых металлов. В частности, в этом разделе рассмотрено обобщение метода самосогласованного поля, описанного в разделе 4, позволяющее учесть эффекты обмена и корреляции при вычислении как парных межоионных сил, так и многоионных взаимодействий, которые до сих пор рассматривались в основном в приближении хаотических фаз. В заключении обсуждаются возможности экспериментальной проверки эффектов, предсказываемых теорией однородного электронного газа, а также проблемы ее дальнейшего развития.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ЕЕ ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

Подвергнем систему электронов пробному воздействию со стороны внешнего источника, имеющего фурье-компоненту плотности заряда  $\rho_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega)$ . В результате в системе возникает флуктуирующий в пространстве и во времени индуцированный заряд  $\rho_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t)$ , составляющий в совокупности с  $\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$  полное изменение заряда  $\rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}, t) \doteq \rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \rho_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t)$ . Такое возмущение системы приводит к появлению в ней макроскопического электрического поля, индукция  $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$  и напряженность  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  которого задаются уравнениями Максвелла

$$\text{div } \mathbf{D} = 4\pi\rho_{\text{ext}}, \quad \text{div } \mathbf{E} = 4\pi\rho_{\text{tot}}. \quad (2.1)$$

Как обычно в электродинамике сплошных сред<sup>7, 8</sup>, диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$  определяется с помощью указанных величин любым из соотношений

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(\mathbf{q}, \omega) &= \varepsilon(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega), \\ \rho_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) &= \varepsilon(\mathbf{q}, \omega) \rho_{\text{tot}}(\mathbf{q}, \omega). \end{aligned} \quad (2.2)$$

В общем случае колебания отдельных гармонических составляющих индуцированного заряда сдвинуты по фазе относительно соответствующих колебаний внешнего заряда, поэтому функция  $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ , введенная формулами (2.2), оказывается комплексной. Крайне важным при этом является вопрос об ее аналитических свойствах, с обсуждения которого мы и начнем анализ общих свойств функции  $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ .

В однородной системе взаимодействующих электронов фурье-компоненты индуцированного и внешнего зарядов в случае линейного отклика связаны между собой соотношением

$$\rho_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) = v(\mathbf{q}) \chi(\mathbf{q}, \omega) \rho_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega), \quad (2.3)$$

где  $v(\mathbf{q}) = 4\pi e^2/q^2\Omega$  — фурье-компонента кулоновского потенциала, а  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$  — функция отклика на внешний заряд (называемая также

поляризуемостью системы), которая определяется выражением

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^{\infty} dt e^{i(\omega + i\delta)t} \langle [n(\mathbf{q}, t), n^+(\mathbf{q}, 0)] \rangle; \quad (2.4)$$

здесь  $n(\mathbf{q}) = \sum_j \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j)$  — фурье-компонента оператора плотности электронов, а величина  $\langle [n(\mathbf{q}, t), n^+(\mathbf{q}, 0)] \rangle$  представляет собой статистическое среднее от коммутатора операторов  $n(\mathbf{q})$  и  $n^+(\mathbf{q})$  в гейзенберговском представлении. Как функция комплексной переменной  $\omega$ ,  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$  аналитична в верхней полуплоскости, включая действительную ось, причем на бесконечности она пропорциональна  $1/\omega^2$ . Интеграл типа Коши для функции  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ , взятый по действительной оси, в этом случае равен

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\chi(\mathbf{q}, \omega')}{\omega' - \omega} = i\pi\chi(\mathbf{q}, \omega), \quad (2.5)$$

где  $\mathcal{P}$  — символ главного значения. Выделяя в (2.5) действительную и мнимую части, приходим к соотношениям Крамерса — Кронига для функции отклика  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ :

$$\operatorname{Re} \chi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\operatorname{Im} \chi(\mathbf{q}, \omega')}{\omega' - \omega}, \quad (2.6a)$$

$$\operatorname{Im} \chi(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{\operatorname{Re} \chi(\mathbf{q}, \omega')}{\omega' - \omega}. \quad (2.6b)$$

Эти соотношения можно вывести и непосредственно, исходя из определения (2.4) для  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ .

То обстоятельство, что функция  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$  удовлетворяет соотношениям Крамерса — Кронига, является прямым следствием причинного характера отклика системы на внешнее возмущение. Формула (2.3), будучи переписанной с помощью соответствующих фурье-компонент по времени, приобретает вид

$$\rho_{\text{ind}}(\mathbf{q}, t) = \frac{v(\mathbf{q})}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi(\mathbf{q}, t-t') \rho_{\text{ext}}(\mathbf{q}, t'). \quad (2.7)$$

С другой стороны, из формулы (2.4) путем непосредственного интегрирования находим

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{q}, t-t') &= \hbar \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \chi(\mathbf{q}, \omega) e^{-i\omega(t-t')} = \\ &= -i\theta(t-t') \langle [n(\mathbf{q}, t), n^+(\mathbf{q}, t')] \rangle, \end{aligned} \quad (2.8)$$

где  $\theta(t-t')$  — единичная ступенчатая функция

$$\theta(t-t') = \begin{cases} 1, & t > t', \\ 0, & t \leq t'. \end{cases}$$

Таким образом, в полном соответствии с принципом причинности результат (2.7) означает, что индуцированный заряд, возникающий в системе в момент времени  $t$ , обусловлен суммарным воздействием на нее внешнего возмущения во все предшествующие моменты времени  $t' < t$ .

Обсудим теперь вопрос о выполнении соотношений Крамерса — Кронига для диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ . Воспользовавшись (2.2)

и (2.3) и учитывая, что  $\rho_{\text{tot}}(\mathbf{q}, \omega) = \rho_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) + \rho_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega)$ , приходим к следующей общей формуле для  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$  в приближении линейного отклика:

$$\epsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + v(\mathbf{q}) \chi(\mathbf{q}, \omega). \quad (2.9)$$

Из этой формулы видно, что обратная диэлектрическая функция  $1/\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ , во всяком случае, должна удовлетворять соотношениям Крамерса — Кронига, которые мы запишем в следующем явном виде:

$$\text{Re } \epsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \text{Im } \epsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega'), \quad (2.10a)$$

$$\text{Im } \epsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \text{Re } \epsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega'). \quad (2.10b)$$

Что касается непосредственно функции  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ , то в большинстве работ по электродинамике сплошных сред (см., например, <sup>7, 8</sup>) без соответствующего детального анализа обычно полагают, что она также подчиняется соотношениям типа (2.10). Исходя из этого предположения, получен целый ряд правил сумм, которым должна удовлетворять величина  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$  <sup>9</sup>. Между тем  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$  не является, вообще говоря, причинной функцией отклика. Чтобы это показать, введем в рассмотрение функцию экранированного отклика  $\pi(\mathbf{q}, \omega)$ , устанавливающую связь между индуцированным и полным зарядами:

$$\rho_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) = -v(\mathbf{q}) \pi(\mathbf{q}, \omega) \rho_{\text{tot}}(\mathbf{q}, \omega). \quad (2.11)$$

Легко убедиться, что  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$  выражается через функцию экранированного отклика (часто называемую также неприводимым поляризационным оператором) следующим образом:

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + v(\mathbf{q}) \pi(\mathbf{q}, \omega). \quad (2.12)$$

Эта формула показывает, что функция  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$  определяет фактически отклик системы на полный заряд. Управлять индуцированным зарядом с помощью полного заряда (который в свою очередь сам зависит от индуцированного заряда) в общем случае невозможно, поэтому нельзя рассматривать величины  $\pi(\mathbf{q}, \omega)$  и  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$  как причинные характеристики отклика и требовать, чтобы они удовлетворяли соотношениям Крамерса — Кронига.

Идея о возможности нарушения соотношений Крамерса — Кронига для продольной диэлектрической функции  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$  высказывалась в работах <sup>10, 11</sup>. Подробно эта проблема проанализирована в обзоре Киржница <sup>12</sup>, где показано, что сам факт нарушения соотношений Крамерса — Кронига для  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$  не противоречит никаким общим принципам стабильности и устойчивости системы. В этой же работе рассмотрены следствия, к которым такое нарушение приводит. В частности, статическая ДП системы  $\epsilon(\mathbf{q}, 0)$  может оказаться отрицательной. С другой стороны, как указано в <sup>12</sup>, при  $\mathbf{q} = 0$  функция  $\epsilon(0, \omega)$  характеризует причинный отклик, и для нее соотношения Крамерса — Кронига выполняются. В работе <sup>13</sup> дается подробный анализ причин, по которым соотношения Крамерса — Кронига для  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$  могут нарушаться в различных физических системах, в том числе и в электронном газе. Там же обсуждаются следствия, к которым приводит наличие отрицательных значений статической диэлектрической функции  $\epsilon(\mathbf{q}, 0)$ , для ряда проблем теории металлов, в частности для проблемы высокотемпературной сверхпроводимости. В дальнейшем в этом обзоре мы практически не будем касаться указанных вопросов и сосредото-

точим свое внимание на величине  $\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$ , которая является причинной функцией отклика и в динамически устойчивой системе без всяких оговорок удовлетворяет соотношениям Крамерса — Кронига и всем вытекающим из них следствиям.

Отметим прежде всего, что если бы рассматриваемая модельная система взаимодействующих электронов существовала реально, то мнимую часть ее обратной диэлектрической функции  $\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$  можно было бы непосредственно измерить, поставив опыт по неупругому рассеянию на системе пучка пробных зарядов (быстрых электронов). Дважды дифференциальное сечение такого рассеяния в первом борновском приближении имеет вид

$$\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon_1 d\Omega_{\mathbf{k}_1}} = \frac{k_1}{k_0} \left( \frac{e^2}{\varepsilon_q} \right)^2 S(\mathbf{q}, \omega); \quad (2.13)$$

здесь  $\hbar\mathbf{k}_1$  и  $\varepsilon_1 = \hbar^2 k_1^2 / 2m$  — соответственно импульс и энергия рассеянного электрона вдали от мишени;  $d\Omega_{\mathbf{k}_1}$  — элемент телесного угла, в котором ведется регистрация рассеянных частиц;  $\hbar\mathbf{q} = \hbar(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1)$  и  $\hbar\omega = \hbar^2(k_0^2 - k_1^2)/2m$  — импульс и энергия, переданные системе в акте рассеяния;  $\varepsilon_q = \hbar^2 q^2 / 2m$ , и, наконец, через  $S(\mathbf{q}, \omega)$  обозначена функция

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle n(\mathbf{q}, t) n^+(\mathbf{q}, 0) \rangle, \quad (2.14)$$

носящая название динамического структурного фактора. Эта функция вещественна и удовлетворяет соотношениям

$$S(-\mathbf{q}, \omega) = S(\mathbf{q}, \omega), \quad S(\mathbf{q}, -\omega) = e^{-\hbar\omega/kT} S(\mathbf{q}, \omega). \quad (2.15)$$

Можно легко показать, воспользовавшись формулами (2.4), (2.9), (2.14) и (2.15), что функция  $\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$  выражается через  $S(\mathbf{q}, \omega)$  следующим образом:

$$\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + v(\mathbf{q}) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' S(\mathbf{q}, \omega') \left( \frac{1}{\omega - \omega' + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega' + i\delta} \right) \quad (2.16)$$

Таким образом, динамический структурный фактор играет роль спектральной плотности для функции  $\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$ . Выделяя в (2.16) мнимую часть, находим искомую формулу

$$\text{Im } \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = -\pi v(\mathbf{q}) (1 - e^{-\hbar\omega/kT}) S(\mathbf{q}, \omega). \quad (2.17)$$

Уравнение (2.17) устанавливает строгую связь между мнимой частью функции отклика на продольное возмущение и спектральным распределением флуктуаций плотности в равновесной многоэлектронной системе. Подобные соотношения, имеющие также место для спиновой восприимчивости и для функций отклика на поперечные поля, носят название флуктуационно-диссипативных теорем.

Чтобы увидеть, какую информацию о системе можно извлечь из измерений ее динамического структурного фактора, рассмотрим для простоты случай  $T = 0$  и перепишем формулу (2.17) в следующем виде:

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\theta(\omega)}{\pi v(\mathbf{q})} \frac{\varepsilon_2(\mathbf{q}, \omega)}{\varepsilon_1^2(\mathbf{q}, \omega) + \varepsilon_2^2(\mathbf{q}, \omega)}, \quad (2.18)$$

где  $\varepsilon_1(\mathbf{q}, \omega)$  и  $\varepsilon_2(\mathbf{q}, \omega)$  — действительная и мнимая части диэлектрической функции:

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = \varepsilon_1(\mathbf{q}, \omega) + i\varepsilon_2(\mathbf{q}, \omega). \quad (2.19)$$

Предположим, что в некоторой области значений  $(\mathbf{q}, \omega)$  мнимая часть диэлектрической функции обращается в нуль. В этом случае, переходя

в формуле (2.18) к пределу  $\varepsilon_2 \rightarrow 0$ , получаем

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\theta(\omega)}{v(\mathbf{q})} \delta(\varepsilon_1(\mathbf{q}, \omega)). \quad (2.20)$$

Следовательно, если в некоторой области значений передаваемых энергий и импульсов  $\varepsilon_2(\mathbf{q}, \omega) = 0$ , то отличный от нуля вклад в динамический структурный фактор будут вносить лишь такие  $\mathbf{q}$  и  $\omega$  из этой области, при которых также и  $\varepsilon_1(\mathbf{q}, \omega) = 0$ . С учетом (2.19) это условие можно записать в виде

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 0. \quad (2.21)$$

Корни уравнения (2.21) определяют закон дисперсии  $\omega = \omega(\mathbf{q})$  коллективных мод возбуждения в электронном газе, существование которых не связано с введением в систему внешних зарядов. Действительно, при  $\rho_{\text{ext}} = 0$  уравнения (2.1) можно представить в виде

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{q} \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) = 0, \quad \mathbf{q} \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) = 4\pi\rho_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega).$$

Наряду с тривиальным решением  $\mathbf{q}' \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) = 4\pi\rho_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) = 0$  эти уравнения при выполнении условия (2.21) допускают существование в системе отличного от нуля переменного электрического поля  $\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega(\mathbf{q}))$ , обусловленного свободными колебаниями плотности заряда  $\rho_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega(\mathbf{q}))$  (т. е. плазменными колебаниями). В окрестности частоты  $\omega = \omega(\mathbf{q})$  выражение (2.20) для  $S(\mathbf{q}, \omega)$  приобретает вид

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\theta(\omega)}{v(\mathbf{q})} \left( \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \omega} \right)_{\omega=\omega(\mathbf{q})}^{-1} \delta(\omega - \omega(\mathbf{q})). \quad (2.22)$$

Формула (2.22) показывает, что динамический структурный фактор (а в силу (2.13) и дважды дифференциальное сечение рассеяния быстрых электронов) проявляет резкий пик характеристических потерь, отвечающий рождению плазмонов.

В действительности дисперсионное уравнение (2.21) имеет вещественное решение  $\omega = \omega_p \equiv \sqrt{4\pi N e^2 / m \Omega}$  лишь в длинноволновом пределе  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ , когда плазмоны не затухают. Последнее обстоятельство связано с тем, что при  $q = 0$  фурье-компонента оператора плотности электронного тока

$$(\mathbf{q}) = -\frac{e}{2m} \sum_j (\mathbf{p}_j e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} + e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} \mathbf{p}_j)$$

коммутирует с гамильтонианом системы, поэтому колебания электронной плотности с нулевым волновым вектором не затухают за счет межэлектронных взаимодействий. Однако при конечных  $\mathbf{q}$  плазмоны затухают. При этом, поскольку в динамически устойчивой системе функция  $\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$  не должна иметь особенностей в верхней полуплоскости комплексной переменной  $\omega$ , определяемая уравнением (2.21) комплексная плазменная частота  $\omega(\mathbf{q})$  может лежать лишь в нижней полуплоскости, т. е.

$$\omega(\mathbf{q}) = \omega_q - i\gamma_q \quad (\gamma_q > 0).$$

При малых  $\mathbf{q}$  законы сохранения энергии и импульса препятствуют превращению плазмона в электронно-дырочную пару, хотя они и не запрещают его распад с множественным рождением таких пар. В результате при малых  $\mathbf{q}$  затухание  $\gamma_q$  оказывается небольшим, и динамический структурный фактор  $S(\mathbf{q}, \omega)$  по-прежнему проявляет яркий плазменный резонанс на частоте  $\omega = \omega_q$ . По мере роста  $\mathbf{q}$  этот резонанс все более уширяется и становится все менее отчетливым и может даже резко исчезнуть, если только плазменная ветвь  $\omega = \omega_q$  проникает в область рождения одиноч-

ных электронно-дырочных пар. Вдали от плазмонного резонанса динамический структурный фактор в основном определяется характером поведения мнимой части диэлектрической функции (см. формулу (2.18)), и здесь доминирующий вклад в  $S(\mathbf{q}, \omega)$  вносят процессы возбуждения электронно-дырочных пар.

Важной интегральной характеристикой общего поведения функций  $S(\mathbf{q}, \omega)$  и  $\text{Im } \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$  во всем спектральном диапазоне являются их моменты по частоте. Легко показать, исходя из (2.15) и (2.17), что для моментов этих функций имеет место равенство

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega^l \text{Im } \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = -\pi v(\mathbf{q}) [1 - (-1)^l] \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega^l S(\mathbf{q}, \omega), \quad (2.23)$$

из которого видно, что четные моменты функции  $\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$  тождественно равны нулю. Обращая формулу (2.14), получаем

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(\mathbf{q}, \omega) e^{i\omega t} = \frac{1}{\hbar} \langle n(\mathbf{q}, 0) n^+(\mathbf{q}, t) \rangle.$$

Если теперь продифференцировать это соотношение  $l$  раз по  $t$ , а затем положить  $t = 0$ , то мы приходим к так называемому правилу сумм для моментов динамического структурного фактора

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega^l S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{\hbar^{l+1}} \langle n(\mathbf{q}) \hat{L}^l n^+(\mathbf{q}) \rangle; \quad (2.24)$$

здесь  $\hat{L}$  — оператор Лиювилля, действие которого на квантовомеханический оператор  $f$  определяется правилом  $\hat{L}f = Hf - fH$ , где  $H$  — гамильтониан системы. Наконец, исходя из (2.15), (2.23) и (2.24), а также учитывая, что  $\langle f \hat{L} f' \rangle = -\langle (\hat{L}f) f' \rangle$ , приходим к формуле для моментов функции  $\text{Im } \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$ :

$$\int_0^{\infty} d\omega \omega^{2l+1} \text{Im } \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\pi v(\mathbf{q})}{2\hbar^{2l+2}} \langle [n(\mathbf{q}), \hat{L}^{2l+1} n^+(\mathbf{q})] \rangle. \quad (2.25)$$

Правило сумм для первого момента имеет следующий вид:

$$\int_0^{\infty} d\omega \omega \text{Im } \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\pi}{2} \omega_p^2, \quad (2.26)$$

где  $\omega_p$  — плазменная частота электронного газа в длинноволновом пределе. Соответствующее правило сумм для динамического структурного фактора выражается формулой

$$\int_0^{\infty} d\omega \omega S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{Nq^2}{2m}. \quad (2.27)$$

Соотношения (2.26) и (2.27) часто называют правилом  $f$ -сумм. Как хорошо видно из (2.25), первый момент функции  $\text{Im } \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$  не зависит от взаимодействия между электронами, и фактически правило  $f$ -сумм отражает лишь требование сохранения числа частиц<sup>9</sup>. В этом смысле первый момент совершенно одинаков для системы как взаимодействующих, так и свободных электронов. Различие, связанное с учетом взаимодействия, проявляется лишь в третьем моменте функции  $\text{Im } \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$ , явное выражение для



которого имеет вид

$$\int_0^{\infty} d\omega \omega^3 \operatorname{Im} \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\pi \omega_p^2}{2\hbar^2} \left\{ \varepsilon_q^2 + 4\varepsilon_q \frac{\langle T \rangle}{N} + \frac{\hbar^2 \omega_p^2}{N} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{(\mathbf{kq})^2}{k^2 q^2} [S(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - S(\mathbf{k})] \right\}. \quad (2.28)$$

В этой формуле  $\varepsilon_q = \hbar^2 q^2 / 2m$ ,  $\langle T \rangle$  — средняя кинетическая энергия системы, а  $S(\mathbf{q})$  — статический структурный фактор:

$$S(\mathbf{q}) = \frac{\hbar}{N} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{N} \langle n(\mathbf{q}) n^+(\mathbf{q}) \rangle. \quad (2.29)$$

Наличие точных правил сумм, которым удовлетворяет истинная функция  $\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$ , дает возможность проверять аккуратность приближенных выражений для диэлектрической функции. Такая проверка в общем случае позволяет выявить физическую адекватность тех приближений, которые фактически лежат в основе той или иной конкретной теории диэлектрической проницаемости.

Серьезным экзаменом для приближенной диэлектрической функции является так называемое правило сумм для сжимаемости. Можно строго доказать<sup>15</sup>, что поляризационный оператор  $\pi(\mathbf{q}, \omega)$  при нулевых  $\mathbf{q}$  и  $\omega$  выражается через изотермическую сжимаемость электронного газа  $K$ :

$$\pi(0, 0) = \frac{N^2 K}{\Omega}. \quad (2.30)$$

В результате формула (2.12) при  $\omega = 0$  приобретает в длинноволновом пределе следующий асимптотически точный вид:

$$\varepsilon(\mathbf{q}, 0) \xrightarrow{q \rightarrow 0} 1 + \left( \frac{\kappa_{\text{TF}}}{q} \right)^2 \frac{K}{K_f}, \quad (2.31)$$

где  $\kappa_{\text{TF}} = (6\pi N e^2 / \varepsilon_F \Omega)^{1/2}$  — волновое число Томаса — Ферми, а  $K_f = 3\Omega / 2N \varepsilon_F$  — сжимаемость газа свободных электронов при  $T = 0$ . Соотношение (2.31) известно под названием правила сумм для сжимаемости. С другой стороны, сжимаемость электронного газа можно определить, помимо (2.30), еще одним способом, который требует знания диэлектрической проницаемости уже при всех  $\mathbf{q}$  и  $\omega$ . А именно, можно воспользоваться термодинамическим соотношением<sup>9</sup>

$$\frac{K_f}{K} = \frac{1}{6} \alpha^2 r_s^2 \left[ r_s^2 \frac{d^2 \varepsilon(r_s)}{dr_s^2} - 2r_s \frac{d\varepsilon(r_s)}{dr_s} \right], \quad (2.32)$$

где  $\alpha = (4/9\pi)^{1/3} \approx 0,521$ , а  $\varepsilon(r_s)$  — выраженная в ридбергах энергия основного состояния в пересчете на один электрон, для которой имеет место формула

$$\varepsilon(r_s) = \frac{3}{5\alpha^2 r_s^2} - \frac{2\hbar^2}{m e^4 r_s^2} \int_0^{r_s} dr_s r_s \sum_{\mathbf{q}} \left[ \frac{2\pi e^2}{q^2 \Omega} + \frac{\hbar}{N} \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \operatorname{Im} \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) \right]. \quad (2.33)$$

Принято считать, что приближенная диэлектрическая функция удовлетворяет правилу сумм для сжимаемости, если формулы (2.31) и (2.32) дают один и тот же результат для величины  $K$ . Отсутствие такого совпадения свидетельствует о несамосогласованности приближенного выражения для  $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ .

В заключение этого раздела мы кратко обсудим вопрос о том, к каким физическим следствиям привело бы возможное нарушение соотношений

Крамерса — Кронига для обратной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$  во взаимодействующем электронном газе. Чисто формально такая ситуация отвечает появлению у этой функции по крайней мере одного полюса в верхней полуплоскости комплексной частоты, расположенного, например, в точке  $\omega = \omega_1 + i\omega_2$  ( $\omega_2 > 0$ ). В свою очередь это означает, что в указанной точке диэлектрическая проницаемость системы обращается в нуль:

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega_1 + i\omega_2) = 0.$$

При этом в спектре флуктуаций плотности на частоте  $\omega_1$  возникает сингулярность (см. формулу (2.18)), физически соответствующая экспоненциально быстрому нарастанию вклада от компоненты  $n(\mathbf{q}, \omega_1 + i\omega_2)$ . В результате однородный электронный газ становится неустойчивым относительно образования так называемых волн зарядовой плотности.

Возможность перехода системы взаимодействующих электронов в состояние, характеризующееся неоднородным распределением зарядовой плотности, обсуждается уже давно. Одним из примеров такого состояния может служить вигнеровский кристалл. Еще в 30-х годах Вигнер предположил<sup>16</sup>, что при уменьшении плотности электронного газа (т. е. при увеличении параметра  $r_s$ ) однородное его состояние перестает быть устойчивым и электроны должны перестроиться в кристаллическую решетку. Конкретные расчеты величины  $r_s$ , при которой может произойти фазовый переход однородного электронного газа в вигнеровский кристалл, дают очень большой разброс критических значений  $r_s$  ( $6 < r_s < 100$ ) (см. обзор<sup>17</sup>). Следует отметить, что в большинстве работ, посвященных этой проблеме, рассматривался переход из однородной газообразной фазы непосредственно в кристаллическую решетку локализованных электронов. Однако, как отмечается в обзоре<sup>13</sup>, возможна ситуация, когда сначала произойдет переход в неоднородное состояние с малой амплитудой модуляции плотности, т. е. в состояние, отвечающее так называемому когерентному кристаллу<sup>18</sup>. Конкретно такая возможность обсуждалась для случаев трехмерного<sup>19</sup> и двумерного<sup>20, 21</sup> электронного газа в магнитном поле.

В рамках модели электронного газа с пассивным нейтрализующим фоном возможность перехода в состояние вигнеровского кристалла вызывает некоторое сомнение, связанное со следующим обстоятельством. Можно показать<sup>22</sup>, что неустойчивость системы при нарушении соотношений Крамерса — Кронига и возникновения неоднородного состояния с некоторым волновым вектором  $\mathbf{q}_0$  проявляются в том, что статическая поляризуемость  $\chi(\mathbf{q}, 0)$  обращается в бесконечность при заданном значении волнового вектора:

$$\chi(\mathbf{q}_0, 0) = \infty. \quad (2.34)$$

В большинстве известных приближенных выражений для статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon(\mathbf{q}, 0)$  поляризационный оператор при импульсе  $\mathbf{q} = 0$  становится отрицательным при значениях параметра  $r_s$ , обычно меньших тех, при которых выполняется условие (2.34). В свою очередь в силу (2.30) условие  $\pi(0, 0) < 0$  означает появление отрицательной сжимаемости. В таком случае раньше, чем произойдет переход в состояние с волной зарядовой плотности, возникает самосжатие электронного газа или переход, близкий к обычному переходу жидкость — газ. На это обстоятельство было обращено внимание в работах Визера и Коэна<sup>23</sup> и Ван — Хорна<sup>24</sup>. При учете конечной сжимаемости нейтрализующего фона переход в состояние вигнеровского кристалла становится уже более вероятным.

### 3. ПРОСТЕЙШИЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ ДЛЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ (ХАРТРИ—ФОКА И ХАОТИЧЕСКИХ ФАЗ)

Диэлектрическую проницаемость системы взаимодействующих электронов можно фактически рассчитать лишь приближенно, используя то или иное упрощенное описание многоэлектронной системы. Простейшее приближение для  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$  возникает в случае, когда при нахождении плотности индуцированного заряда полностью пренебрегают кулоновским взаимодействиям между электронами (но, конечно, должным образом учитывают принцип Паули). В этом случае  $\rho_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega)$  определяется формулой (2.3), в которой, однако, вместо  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$  фигурирует функция Линдхарда

$$\chi_0(\mathbf{q}, \omega) = 2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\hbar\omega - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \epsilon_{\mathbf{k}} + i\delta} \quad (3.1)$$

представляющая собой поляризуемость системы невзаимодействующих электронов. В этой формуле  $n_{\mathbf{k}}$  — фермиевская функция распределения, а  $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$  — энергия свободной частицы. Для диэлектрической проницаемости в этом приближении имеет место формула

$$\epsilon_0^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + v(\mathbf{q}) \chi_0(\mathbf{q}, \omega). \quad (3.2)$$

Выражение (3.2) для ДП известно в литературе под названием приближения Хартри — Фока<sup>25</sup>, поскольку подстановка  $\epsilon_0(\mathbf{q}, \omega)$  в формулу (2.33) приводит к хартри-фоковскому результату для энергии основного состояния однородного электронного газа. Пренебрежение корреляционными эффектами делает приближение (3.2) во многих отношениях физически совершенно несостоятельным. В частности, легко убедиться в том, что  $\epsilon_0(\mathbf{q}, \omega)$  неверно описывает явление экранировки. Действительно, если в формуле (2.3) вместо истинной поляризуемости использовать функцию Линдхарда, то мы можем написать следующее выражение для статического потенциала  $V_{\text{ind}}(\mathbf{q}, 0)$ , наведенного в системе под влиянием внешнего источника  $V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, 0)$ :

$$V_{\text{ind}}(\mathbf{q}, 0) = \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \chi_0(\mathbf{q}, 0) V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, 0).$$

Учитывая, что

$$\lim_{q \rightarrow 0} \chi_0(\mathbf{q}, 0) = -\frac{3N}{2\epsilon_F} \quad (3.3)$$

где  $\epsilon_F$  — энергия Ферми системы невзаимодействующих электронов, мы видим, что отношение  $V_{\text{ind}}(\mathbf{q}, 0)/V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, 0)$  в пределе малых волновых чисел  $\mathbf{q}$  стремится к минус бесконечности. Соответственно оказывается расходящимся и полный потенциал на большом удалении от пробного заряда. Столь сильная переэкранировка физически явно бессмысленна, и она явилась прямым следствием неучета кулоновского отталкивания между электронами в процессе формирования индуцированного заряда.

Гораздо более разумным является приближение, в котором электроны по-прежнему формально рассматриваются как независимые частицы, но ищется их отклик уже не на внешнее поле, а на полный экранированный потенциал. В этом случае плотность индуцированного заряда оказывается равной

$$\rho_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) = v(\mathbf{q}) \chi_0(\mathbf{q}, \omega) \rho_{\text{tot}}(\mathbf{q}, \omega). \quad (3.4)$$

Сравнение формул (3.4) и (2.11) показывает, что в рассматриваемом приближении поляризационный оператор определяется формулой

$$\pi_{\text{ПХФ}}(\mathbf{q}, \omega) = -\chi_0(\mathbf{q}, \omega). \quad (3.5)$$

В соответствии с (2.12) это приводит к следующему выражению для ДП:

$$\epsilon_{\text{ПХФ}}(\mathbf{q}, \omega) = 1 - v(\mathbf{q}) \chi_0(\mathbf{q}, \omega). \quad (3.6)$$

Формула (3.6) для ДП была впервые получена Линдхардом<sup>26</sup>. Этот результат был впоследствии неоднократно повторен с помощью целого ряда теоретических методов, в силу чего лежащее в его основе приближение получило несколько названий<sup>25</sup>. Наиболее употребительным из них является, по-видимому, термин приближение хаотических фаз (ПХФ), которого мы и будем здесь придерживаться.

Исходя из (2.9) и (3.6), легко найти поляризуемость системы взаимодействующих электронов в ПХФ:

$$\chi_{\text{ПХФ}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi_0(\mathbf{q}, \omega)}{1 - v(\mathbf{q}) \chi_0(\mathbf{q}, \omega)}. \quad (3.7)$$

С учетом (3.3) в пределе малых волновых чисел имеем

$$\chi_{\text{ПХФ}}(\mathbf{q}, 0) \xrightarrow{\mathbf{q} \rightarrow 0} -\frac{q^2 \Omega}{4\pi e^2},$$

и, следовательно, в ПХФ статический наведенный потенциал  $V_{\text{ind}}(\mathbf{q}, 0)$  связан с внешним потенциалом  $V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, 0)$  соотношением

$$\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \frac{V_{\text{ind}}(\mathbf{q}, 0)}{V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, 0)} = -1.$$

Это есть условие полной экранировки поля от статического пробного заряда на больших расстояниях.

В рамках приближения хаотических фаз взаимодействующие электроны фактически рассматриваются как свободные частицы, движущиеся в полном экранированном потенциале

$$V_{\text{tot}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega)}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)} = V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) + v(\mathbf{q}) n_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega), \quad (3.8)$$

отвечающем взаимодействию электрона с внешним полем и со средним хартриевским полем индуцированного заряда. Фурье-компонента плотности числа электронов в индуцированном заряде  $n_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega)$  находится затем самосогласованным образом из уравнения

$$\begin{aligned} n_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) &= \chi_0(\mathbf{q}, \omega) V_{\text{tot}}(\mathbf{q}, \omega) = \\ &= \chi_0(\mathbf{q}, \omega) [V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) + v(\mathbf{q}) n_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega)]. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Это выражение для индуцированной плотности можно легко получить, используя приближение Хартри для описания движения системы взаимодействующих электронов во внешнем поле. По этой причине  $\epsilon_{\text{ПХФ}}(\mathbf{q}, \omega)$  иногда называют диэлектрической проницаемостью в самосогласованном хартриевском приближении.

Общие свойства функции  $\epsilon_{\text{ПХФ}}(\mathbf{q}, \omega)$  обсуждаются в целом ряде монографий по теории твердого тела и статистической физике (см., например,<sup>9, 25, 27-29</sup>), поэтому мы не будем здесь всесторонне рассматривать этот вопрос, а остановимся лишь на следующих его аспектах: в какой мере диэлектрическая функция  $\epsilon_{\text{ПХФ}}(\mathbf{q}, \omega)$  удовлетворяет точным правилам сумм и сколь надежно приближение хаотических фаз при плотностях, отвечающих плотностям электронов проводимости в реальных металлах?

Рассмотрим прежде всего правило сумм для сжимаемости. Легко видеть из (3.3) и (3.6), что в пределе малых волновых чисел статическая диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{\text{ПХФ}}(\mathbf{q}, 0)$  ведет себя следующим

образом:

$$\varepsilon_{\text{ПХФ}}(\mathbf{q}, 0) \xrightarrow{q \rightarrow 0} 1 + \frac{\kappa_{\text{TF}}^2}{q^2}. \quad (3.10)$$

Сравнение (3.10) с (2.31) показывает, что сжимаемость  $K$  системы взаимодействующих электронов, вычисленная в ПХФ, исходя из поведения статической ДП в длинноволновом пределе, совпадает со сжимаемостью  $K_f$  свободного электронного газа. Термодинамическое же определение сжимаемости, основанное на формулах (2.32) и (2.33), приводит к иному результату. Значения отношения  $K/K_f$ , найденные в ПХФ путем дифференцирования энергии основного состояния, приведены в табл. I. Мы

Таблица I

$r_s$	0	1	2	3	4	5	6
$K_f/K$	1	0,83	0,64	0,45	0,24	0,03	-0,19

видим, таким образом, что в ПХФ правило сумм для сжимаемости выполняется лишь в пределе  $r_s \ll 1$ , т. е. вне диапазона плотностей электронов проводимости в реальных металлах.

Отметим, что в рамках ПХФ соотношения Крамерса — Кронига справедливы как для функции  $\varepsilon_{\text{ПХФ}}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$ , так и для функции  $\varepsilon_{\text{ПХФ}}(\mathbf{q}, \omega)$ . Последнее утверждение непосредственно доказывается, исходя из определений (3.6) и (3.1). Если воспользоваться тождественным преобразованием

$$\mathcal{P} \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{k}}} = \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\omega' - \omega} \sum_{\mathbf{k}} (n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \delta(\hbar\omega' - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{k}}),$$

то нетрудно увидеть, что имеет место соотношение

$$\text{Re } \varepsilon_{\text{ПХФ}}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\omega' - \omega} \text{Im } \varepsilon_{\text{ПХФ}}(\mathbf{q}, \omega'). \quad (3.11a)$$

Для получения обратного соотношения удобно использовать следующее представление для  $\delta$ -функции:

$$\mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\omega' - \omega} \frac{\omega' - \omega_{nm}}{(\omega' - \omega_{nm})^2 + \delta^2} = \pi \frac{\delta}{(\omega - \omega_{nm})^2 + \delta^2} \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} \pi^2 \delta(\omega - \omega_{nm}),$$

с помощью которого легко убедиться в том, что

$$\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\omega' - \omega} \text{Re } \varepsilon_{\text{ПХФ}}(\mathbf{q}, \omega') = -\text{Im } \varepsilon_{\text{ПХФ}}(\mathbf{q}, \omega). \quad (3.11b)$$

Что касается функции  $\varepsilon_{\text{ПХФ}}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$ , то выполнение для нее соотношений Крамерса — Кронига вытекает уже из того обстоятельства, что нули функции  $\varepsilon_{\text{ПХФ}}^{-1}(\mathbf{q}, z)$ , как это можно непосредственно доказать из ее явного вида, могут лежать лишь на действительной оси плоскости комплексной переменной  $z$ .

Посмотрим теперь, как в ПХФ обстоят дела с выполнением правил сумм для моментов функции  $\text{Im } \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$ . Эта функция имеет достаточно громоздкий явный вид, однако ее моменты можно найти, не прибегая к прямому интегрированию. Используя то обстоятельство, что при боль-

ших частотах функция  $\text{Im } \varepsilon_{\text{ПХФ}}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$  обращается в нуль, мы можем представить соотношение Крамерса — Кронига (2.10а) в виде

$$\varepsilon_{\text{ПХФ}}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) \underset{\omega \rightarrow \infty}{=} 1 - \frac{2}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{\omega^{2l+2}} \int_0^{\infty} d\omega' \omega'^{2l+1} \text{Im } \varepsilon_{\text{ПХФ}}^{-1}(\mathbf{q}, \omega'). \quad (3.12)$$

С другой стороны, непосредственное разложение точного выражения для  $\varepsilon_{\text{ПХФ}}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$  при больших  $\omega$  имеет вид

$$\varepsilon_{\text{ПХФ}}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) \underset{\omega \rightarrow \infty}{=} 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + \frac{\omega_p^2}{\hbar^2 \omega^4} \left( \varepsilon_q^2 + \frac{12}{5} \varepsilon_F \varepsilon_q + \hbar^2 \omega_p^2 \right) + O(\omega^{-6}). \quad (3.13)$$

Сравнение формул (3.12) и (3.13), во-первых, указывает на выполнение в ПХФ правила  $f$ -сумм (2.26) а, во-вторых, сразу же дает результат для третьего момента

$$\int_0^{\infty} d\omega \omega^3 \text{Im } \varepsilon_{\text{ПХФ}}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\pi \omega_p^2}{2\hbar^2} \left( \varepsilon_q^2 + 4\varepsilon_q \frac{\langle T \rangle_f}{N} + \hbar^2 \omega_p^2 \right), \quad (3.14)$$

где  $\langle T \rangle_f$  — средняя кинетическая энергия системы свободных электронов той же плотности. Совершенно аналогично можно получить явные выражения и для моментов функции  $\text{Im } \varepsilon_{\text{ПХФ}}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$  более высокого ранга.

Чтобы облегчить сравнение третьего момента в ПХФ с точным результатом, даваемым формулой (2.28), целесообразно провести интегрирование по угловым переменным в сумме по  $\mathbf{k}$ , стоящей в правой части (2.28). Поскольку статистический структурный фактор  $S(\mathbf{q})$  в силу своего определения (2.29) имеет особенность при  $q = 0$  (а именно,  $S(0) = N$ ), то в этой сумме следует выделить вклад с  $\mathbf{k} = -\mathbf{q}$ . В результате указанная сумма преобразуется к виду

$$\frac{\hbar^2 \omega_p^2}{N} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left( \frac{\mathbf{kq}}{kq} \right)^2 [S(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - S(\mathbf{k})] = \hbar^2 \omega_p^2 + J(q), \quad (3.15)$$

где величина  $J(q)$  дается выражением

$$J(q) = \frac{\hbar^2 \omega_p^2}{k_F^3} \int_0^{\infty} dk k^2 [S(k) - 1] \left[ 1 - \frac{3(q^2 + k^2)}{8q^2} + \frac{3(q^2 - k^2)^2}{16q^3 k} \ln \left| \frac{q+k}{q-k} \right| \right]. \quad (3.16)$$

В пределах малых  $q$  функция  $J(q)$  описывается формулой

$$J(q) \underset{q \rightarrow 0}{\longrightarrow} \frac{\hbar^2 \omega_p^2 q^2}{5k_F^3} \int_0^{\infty} dk [S(k) - 1] = \frac{8}{15} \varepsilon_q \frac{\langle V \rangle}{N}, \quad (3.17)$$

где  $\langle V \rangle$  — средняя потенциальная энергия системы. При больших же  $q$  величина  $J(q)$  асимптотически приближается к постоянному пределу:

$$J(\infty) = \frac{\hbar^2 \omega_p^2}{k_F^3} \int_0^{\infty} dk k^2 [S(k) - 1] = -\frac{2}{3} \hbar^2 \omega_p^2 [1 - g(0)], \quad (3.18)$$

здесь  $g(0)$  — функция парных корреляций при  $r = 0$  (см. ниже).

Как видно из формул (2.28), (3.15) и (3.17), точный третий момент стремится в длинноволновом пределе  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  к значению  $-\pi \omega_p^4/2$ . Это же значение при  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  принимает и третий момент (3.14) функции  $\text{Im } \varepsilon_{\text{ПХФ}}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$ . Таким образом, в ПХФ правило сумм для третьего момента точно выполняется в пределе  $\mathbf{q} = 0$ . При малых, но отличных от нуля волновых числах это правило соблюдается лишь приближенно,

причем в этой области  $q$  расхождение между точным и найденным в ПХФ третьими моментами становится тем меньше, чем больше плотность электронного газа и меньше  $r_s$  (при  $r_s \rightarrow 0$  кинетическая энергия электронов существенно превышает потенциальную и  $\langle T \rangle \approx \langle T \rangle_f$ ). Что касается области больших  $q$ , то здесь результат ПХФ (3.14) может весьма значительно отличаться от точного третьего момента (2.28), особенно при значениях  $r_s$ , соответствующих плотности электронов в реальных металлах.

Важной физической характеристикой системы является функция парных корреляций  $g(r)$ , определяемая как отношение средней плотности числа электронов на расстоянии  $r$  от заданного электрона к величине  $(N-1)/\Omega$  (т. е. к соответствующей плотности в отсутствие всяких корреляций в пространственном распределении частиц). Для функции  $g(r)$  имеет место формула<sup>25</sup>

$$g(r) = 1 + \frac{1}{N-1} \sum_{q \neq 0} [S(q) - 1] e^{iqr}, \quad (3.19)$$

где  $S(q)$  — статический структурный фактор системы.

Нетрудно найти явное выражение, определяющее функцию парных корреляций в хартри-фоковском приближении

$$g_0(r) = 1 - \frac{9}{2} \left( \frac{\sin x - x \cos x}{x^3} \right)^2,$$

где  $x = k_F r$ . На рис. 1 приведен график функции  $g_0(r)$ , из которого видно, что приближение Хартри — Фока учитывает тенденцию электронов избегать друг друга на малых расстояниях. В этом приближении такая корреляция связана исключительно с учетом принципа Паули, запрещающего электронам с параллельными спинами находиться в одной и той же точке. Ограничение, налагаемое принципом Паули, распространяется и на некоторую область пространства вокруг электрона, где вероятность найти другой электрон с тем же направлением спина мала. Об этом эффекте говорят, что вокруг электрона образуется «обменная дырка». О радиусе последней можно судить из рис. 1. То обстоятельство, что в приближении Хартри — Фока  $g(0) = 1/2$ , обусловлено полным пренебрежением корреляций между электронами с антипараллельными спинами, которые в действительности также избегают друг друга из-за кулоновских сил отталкивания. О последнем эффекте говорят, что электрон окружен «корреляционной дыркой». Наличие этого эффекта приводит к тому, что истинное значение функции парных корреляций  $g(r)$  при  $r = 0$  будет лежать где-то в интервале от нуля до  $1/2$ .

В ПХФ для  $g(r)$  не существует простой формулы, как это имеет место для  $g_0(r)$ , и нахождение функции парных корреляций сопряжено с необходимостью проводить численное интегрирование с использованием формул (3.19), (2.29), (2.17) и (3.6). Такие расчеты были выполнены в работах<sup>30, 31</sup>, и оказалось, что в ПХФ наличие у электрона корреляционной дырки проявляется до такой степени, что существенно положительная физическая величина  $g(r)$  становится отрицательной при малых  $r$  во всем диапазоне металлических плотностей. Из табл. II, в которой приведены

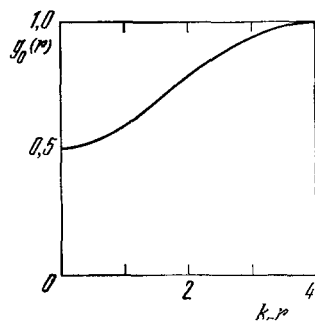


Рис. 1. Функция парных корреляций  $g_0(r)$  в хартри-фоковском приближении.

значения  $g(0)$  как функции  $r_s$ , хорошо видно, что ПХФ становится все менее надежным по мере того, что падает плотность электронного газа. Что

Таблица II

$r_s$	1	2	3	4	5	6
$g(0)$	-0,06	-0,53	-0,95	-1,33	-1,70	-2,04

касается области  $r_s \ll 1$ , то здесь функция  $g_{\text{ПХФ}}(r)$  не имеет явных нефизических особенностей.

Корреляцию в движении частиц иногда удобнее описывать не с помощью функции парных корреляций, а непосредственно через статический структурный фактор  $S(q)$ . При больших импульсах ( $q \gg 2k_F$ ) функция  $S(q)$  стремится к единице, а в длинноволновом пределе она характеризуется поведением<sup>9</sup>

$$S(q) \xrightarrow{q \rightarrow 0} \frac{\epsilon_F}{\hbar \omega_p} \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 = \frac{1}{2\alpha^2 \sqrt{3r_s}} \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 \quad (3.20)$$

В обычных жидкостях, а также в жидких металлах статический структурный фактор проявляет резкий пик при  $q \approx 2\pi/a$  ( $a$  — среднее расстояние между частицами), а при

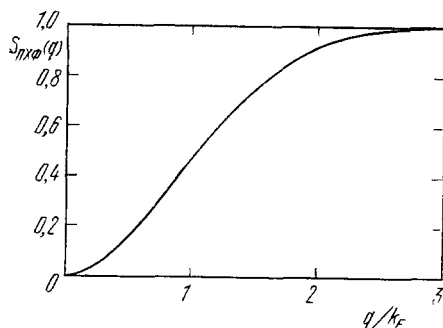


Рис. 2. Статистический структурный фактор в приближении хаотических фаз для случая  $r_s = 2$ .

дальнейшем росте  $q$  переходит в затухающие осцилляции вокруг значения, равного единице. Такое поведение  $S(q)$  свидетельствует о локальном упорядочении во взаимном расположении частиц в жидкости на малых расстояниях.

Один из важных вопросов, ответ на который должна дать теория диэлектрической проницаемости, состоит в том, реализуется ли подобный ближний порядок в системе взаимодействующих электронов, и если реализуется — то в каком диапазоне плотностей. В частности, до настоя-

щего времени еще нет полной ясности в вопросе о том, ведут ли себя подобно жидкости электроны проводимости в реальных металлах. Мы еще возвратимся к обсуждению этой проблемы в последующих разделах, сейчас лишь отметим, что в ПХФ статический структурный фактор  $S(q)$  при малых  $q$  в точности описывается выражением (3.20) (это лишний раз подтверждает определенную надежность ПХФ в длинноволновом пределе), а затем монотонно возрастает до единицы с ростом  $q$ , не обнаруживая никаких пиков и осцилляций (рис. 2).

Как уже отмечалось в предыдущем разделе, условие  $\epsilon(q, \omega) = 0$  определяет закон дисперсии коллективных возбуждений в системе. В ПХФ это дисперсионное уравнение имеет решение, отвечающее незатухающим плазменным колебаниям. Такое решение существует при значениях импульсов  $q$  в интервале от нуля до некоторого критического значения  $q_c$ , при котором плазменная ветвь входит в область рождения электронно-дырочных пар, где  $\text{Im } \epsilon_{\text{ПХФ}}(q, \omega) \neq 0$ . В длинноволновом пределе



закон дисперсии плазмонов в ПХФ имеет вид

$$\omega_{\text{ПХФ}}(q) \xrightarrow{q \rightarrow 0} \omega_p + \frac{3\varepsilon_F}{5\hbar\omega_p} \frac{\hbar q^2}{m}. \quad (3.21)$$

Качественно формула (3.21) согласуется с результатами экспериментов по измерению сечения неупругого рассеяния электронов и рентгеновских лучей в металлах <sup>32</sup>, однако количественного согласия обычно достигают только после введения в (3.21) обменно-корреляционной поправки (см. следующий раздел). В соответствии с предсказаниями ПХФ при  $q > q_c$  плазмоны практически перестают существовать как хорошо определенные возбуждения ( $q_c \sim 0,7k_F$  в случае Al с  $r_s = 2$ ). Вопреки этим предсказаниям, пик плазменных потерь экспериментально наблюдается и при значениях  $q$ , существенно превышающих  $q_c$  (при  $q \sim 1,5 - 2 k_F$  в случае Al <sup>33, 34</sup>).

В целом из приведенного выше анализа следует, что с количественной точки зрения ПХФ удовлетворительно описывает систему взаимодействующих электронов лишь в пределе высокой плотности ( $r_s \ll 1$ ). Что касается области плотностей, характерных для реальных металлов, то здесь  $\varepsilon_{\text{ПХФ}}(q, \omega)$  дает сколько-нибудь верное представление о свойствах системы только при малых волновых числах  $q$ . Использование же ПХФ для расчета тех физических величин, которые чувствительны к поведению ДП при больших  $q$ , приводит к заведомо неверным ответам, как, например, в случае оценки функции парных корреляций на малых расстояниях или закона дисперсии плазмонов при больших передаваемых импульсах.

#### 4. УЧЕТ ОБМЕННЫХ И КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В РАМКАХ МЕТОДА САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

Прежде всего следует прояснить вопрос о том, какие наиболее важные с физической точки зрения эффекты не учитываются в ПХФ, вследствие чего это приближение оказывается особенно ненадежным при больших волновых векторах. Напомним, что в ПХФ эффективный потенциал  $V_{\text{eff}}(q, \omega)$ , возмущающий движение отдельного электрона при внесении в систему внешнего пробного заряда, аппроксимируется полным экранированием потенциала  $V_{\text{ext}}(q, \omega)/\varepsilon(q, \omega)$  (см. формулу (3.8)). Другими словами, в соответствии с определением ДП (2.2) в ПХФ предполагается, что на электрон действует среднее макроскопическое электрическое поле  $E(q, \omega)$ , возникающее в системе.

Как впервые отметили Нозьер и Пайнс <sup>35</sup>, в этом предположении, не отражающем реальную картину электронных корреляций на малых расстояниях, как раз и заключается основной недостаток ПХФ. Дело в том, что истинное поле в месте расположения  $r$  электрона не определяется суммой вкладов от внешнего и среднего поля, индуцированного зарядами. Как уже отмечалось в предыдущем разделе, из-за ограничений, накладываемых принципом Паули, а также из-за сильного кулоновского отталкивания между электронами на малых расстояниях в окрестности точки  $r$  образуется область с пониженной плотностью других электронов (обменно-корреляционная дырка) и реальное поле, действие которого будет ощущать электрон, должно отличаться от (3.8) на некоторую величину, называемую поправкой на локальное поле.

Влияние локальных полей на диэлектрическую проницаемость уже давно изучалось в рамках классической электродинамики <sup>36, 37</sup>. Хорошо известно, что отличие локального микроскопического поля  $E_{\text{mic}}$ , действующего на атомы или молекулы вещества, от среднего макроскопиче-

ского поля  $E_{\text{мас}}$  приводит к тому, что ДП такого вещества не будет определяться простой суммой поляризуемостей составляющих его частиц. Этот факт выражается, в частности, классической формулой Лорентц — Лоренца для диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi n \alpha(\omega)}{1 - (4\pi/3) n \alpha(\omega)}, \quad (4.1)$$

где  $\alpha(\omega)$  — поляризуемость отдельного атома, а  $n$  — плотность атомов в системе. Без учета эффектов локального поля диэлектрическая проницаемость имела бы вид

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi n \alpha(\omega). \quad (4.2)$$

Сравнение формул (4.1) и (4.2) показывает, что в рамках классической электродинамики учет эффектов локального поля всегда приводит к увеличению ДП.

По аналогии с классической электродинамикой поправку в диэлектрическую проницаемость системы взаимодействующих электронов на эффекты от локального поля можно формально учесть путем следующего обобщения формул (3.8) и (3.9):

$$n_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) = -\pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega) V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega), \quad (4.3)$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega) = V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) + v(\mathbf{q}) [1 - \tilde{G}(\mathbf{q}, \omega)] n_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega). \quad (4.4)$$

Наряду с эффективной функцией экранированного отклика  $\pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega)$  формулы (4.3) и (4.4) определяют еще функцию  $\tilde{G}(\mathbf{q}, \omega)$ , которая входит в поправку на локальное поле и по этой причине носит такое же название. Из формул (4.3) и (4.4) находим

$$n_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) = - \frac{\pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega)}{1 - v(\mathbf{q}) \tilde{G}(\mathbf{q}, \omega) \pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega)} V_{\text{tot}}(\mathbf{q}, \omega) \quad (4.5)$$

(ср. с (2.11)). Наконец, с помощью (4.5) получаем следующее выражение для диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{v(\mathbf{q}) \pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega)}{1 - v(\mathbf{q}) \tilde{G}(\mathbf{q}, \omega) \pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega)}. \quad (4.6)$$

Отметим, что в большинстве работ по теории диэлектрической проницаемости конечный ответ принято записывать в виде

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{v(\mathbf{q}) \chi_0(\mathbf{q}, \omega)}{1 + v(\mathbf{q}) G(\mathbf{q}, \omega) \chi_0(\mathbf{q}, \omega)}, \quad (4.7)$$

где  $\chi_0(\mathbf{q}, \omega)$  — функция Линдхарда (3.1). Легко убедиться, что формулы (4.6) и (4.7) тождественно совпадают, если перенормированную поправку на локальное поле  $G(\mathbf{q}, \omega)$  выбрать следующим образом:

$$G(\mathbf{q}, \omega) = \tilde{G}(\mathbf{q}, \omega) - \frac{1}{v(\mathbf{q})} \left[ \frac{1}{\chi_0(\mathbf{q}, \omega)} + \frac{1}{\pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega)} \right]. \quad (4.8)$$

При представлении диэлектрической проницаемости в виде (4.7) в функции  $G(\mathbf{q}, \omega)$  появляются члены, которые с физической точки зрения не имеют прямого отношения к истинной поправке на локальное поле  $\tilde{G}(\mathbf{q}, \omega)$ . Однако для практических расчетов форма записи диэлектрической проницаемости особой роли не играет.

Отметим прежде всего явную аналогию между классическим выражением Лорентц — Лоренца (4.1) и формулами (4.6) и (4.7) для диэлектрической проницаемости. Исходя из этой аналогии, можно считать, что в классическом случае функция поправки на локальное поле  $G(\omega)$  сводится к постоянной величине, равной  $1/3$ . Легко проверить, что в обсуж-

давшемся выше приближении Хартри — Фока поправка на локальное поле  $G_0 = 1$ , тогда как в приближении хаотических фаз  $G_{\text{ПХФ}} = 0$ .

Нахождение функции  $G(\mathbf{q}, \omega)$  является основной задачей теории взаимодействующего электронного газа. В данном разделе мы ограничимся вычислением  $G(\mathbf{q}, \omega)$  в рамках одночастичного приближения на основе метода самосогласованного поля. Как будет ниже показано, довольно значительная часть известных к настоящему времени приближенных формул для функции  $G(\mathbf{q}, \omega)$ , полученных в оригинальных работах с использованием очень разных теоретических подходов, может быть в действительности воспроизведена в рамках простого одночастичного самосогласования приближения.

В методе самосогласованного поля систему взаимодействующих электронов рассматривают как ансамбль независимых квазичастиц, каждая из которых движется в поле внешнего заряда и в среднем поле от всех остальных электронов. При этом истинные многоэлектронные волновые функции аппроксимируют простыми слэтеровскими детерминантами, построенными из одночастичных состояний  $\psi_{q\sigma}(\mathbf{r}, \zeta, t)$  (здесь  $\zeta$  — спиновая координата электрона, а  $\mathbf{q}$  и  $\sigma$  — соответственно орбитальное и спиновое квантовые числа). Эти одночастичные состояния в свою очередь находят путем решения некоторой системы уравнений, например типа известных уравнений Хартри или Хартри — Фока.

В простейшем варианте метода самосогласованного поля предполагают, что это поле локально и одинаково для всех одноэлектронных состояний. В отсутствие магнитного поля и в пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием такие состояния естественно выбрать в виде произведения орбитальных и спиновых волновых функций:

$$\psi_{q\sigma}(\mathbf{r}, \zeta, t) = \psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, t) \chi_{\sigma}(\zeta).$$

При этом орбитальные волновые функции будут определяться уравнением Шрёдингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) \right] \psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, t), \quad (4.9)$$

где

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + V_e(\mathbf{r}, t) \quad (4.10)$$

— эффективная потенциальная энергия электрона. Последняя складывается из потенциала взаимодействия электрона с внешним зарядом  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$  и из его потенциальной энергии  $V_e(\mathbf{r}, t)$  в усредненном по состояниям системы электрическом поле от остальных электронов.

Точность, с которой в рамках такого подхода можно описать электромагнитные свойства исходной системы взаимодействующих электронов, в значительной мере зависит от того, как конкретно определить потенциальную энергию  $V_e(\mathbf{r}, t)$ , или, иными словами, каким образом произвести усреднение оператора электрического поля, создаваемого в точке  $\mathbf{r}$  остальными  $N - 1$  электронами. Последний дается выражением

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = i \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{4\pi e}{q^2 \Omega} \mathbf{q} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \sum_{j=2}^N e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j}. \quad (4.11)$$

Если усреднить (4.11) по состояниям полной системы  $\Psi_{\alpha}(t) = \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}_1 \zeta_1, \mathbf{r}_2 \zeta_2, \dots, \mathbf{r}_N \zeta_N, t)$ , не накладывая никаких ограничений на взаимное расположение частиц, то получится поле, соответствующее среднему индуцированному заряду, и мы придем к ПХФ. Наличие вокруг электрона обменно-корреляционной дырки, динамически сопровождающей его в процессе движения, можно более корректно учесть, если при

усреднении оператора (4.11) по волновой функции  $\Psi_\alpha(t)$  наложить дополнительное условие, что в точке  $\mathbf{r}$  в момент времени  $t$  с соответствующей вероятностью имеется электрон. Практически это означает, что в волновой функции  $\Psi_\alpha(t)$  следует положить  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}$ , а при вычислении матричного элемента от оператора  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  следует производить интегрирование только по координатам  $\mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$  при фиксированном  $\mathbf{r}$ . Символически указанную процедуру интегрирования мы обозначим в виде  $\langle \dots \rangle_{\mathbf{r}}$ . Тогда для градиента потенциальной энергии  $V_e(\mathbf{r}, t)$  мы будем иметь

$$\nabla V_e(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{q} \neq 0} qv(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{\langle \Psi_\alpha(t) | \sum_{j=2}^N e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} | \Psi_\alpha(t) \rangle_{\mathbf{r}}}{\langle \Psi_\alpha(t) | \Psi_\alpha(t) \rangle_{\mathbf{r}}}. \quad (4.12)$$

При вычислении входящих в формулу (4.12) матричных элементов в волновой функции  $\Psi_\alpha(\mathbf{r}\zeta, \mathbf{r}_2\zeta_2, \dots, \mathbf{r}_N\zeta_N, t)$  следует в явном виде выделить координаты  $\mathbf{r}\zeta$  рассматриваемого электрона и координаты одного из остальных  $N - 1$  электронов, скажем  $\mathbf{r}_2\zeta_2$ . Это осуществляется с помощью формулы

$$\begin{aligned} \Psi_\alpha(\mathbf{r}\zeta, \mathbf{r}_2\zeta_2, \dots, \mathbf{r}_N\zeta_N, t) = \\ = \pm \frac{1}{\sqrt{N(N-1)}} \sum_{\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2\sigma_1\sigma_2} \psi_{\mathbf{q}_1\sigma_1}(\mathbf{r}, \zeta, t) \psi_{\mathbf{q}_2\sigma_2}(\mathbf{r}_2, \zeta_2, t) c_{\mathbf{q}_1\sigma_1} c_{\mathbf{q}_2\sigma_2} | \alpha \rangle, \end{aligned} \quad (4.13)$$

где  $| \alpha \rangle$  — соответствующее состояние системы в представлении вторичного квантования, а  $c_{\mathbf{q}\sigma}$  — оператор уничтожения электронов в одночастичном состоянии  $\psi_{\mathbf{q}\sigma}$ . В результате приходим к следующему выражению для  $\nabla V_e(\mathbf{r}, t)$ :

$$\begin{aligned} \nabla V_e(\mathbf{r}, t) = i \sum_{\mathbf{q} \neq 0} qv(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \left[ \int d^3\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}'} n(\mathbf{r}', t) - \right. \\ \left. - \frac{1}{n(\mathbf{r}, t)} \sum_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{q}\sigma} \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}, t) \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) \int d^3\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}', t) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}'} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}', t) \right], \end{aligned} \quad (4.14)$$

где  $n(\mathbf{r}, t)$  — плотность числа электронов в точке  $\mathbf{r}$  в момент времени  $t$ ,

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma} |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (4.15)$$

Первый член в (4.14) представляет собой учитываемое в ПХФ среднее поле Хартри, тогда как второй имеет обменное происхождение и описывает искомую поправку на локальное поле.

Уравнение Шрёдингера (4.9) совместно с условием самосогласования (4.10) и выражением (4.14) образуют замкнутую систему уравнений относительно  $\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, t)$  и  $V_e(\mathbf{r}, t)$ , которую нам нужно решить с точностью до членов первого порядка по внешнему возмущению. С этой точностью одноэлектронные состояния определяются формулой

$$\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, t) = \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} \left[ 1 + \sum_{\mathbf{k}} \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{V_{\text{eff}}(\mathbf{k}, \omega) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} e^{-i(\omega + i\delta)t}}{\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{q}} + i\delta} \right] e^{-(i/\hbar)\varepsilon_{\mathbf{q}}t}. \quad (4.16)$$

Подставляя (4.16) в (4.14), после несложных алгебраических преобразований получаем

$$V_e(\mathbf{q}, \omega) = v(\mathbf{q}) [1 - G(\mathbf{q}, \omega)] \chi_0(\mathbf{q}, \omega) V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega), \quad (4.17)$$

где через  $G(\mathbf{q}, \omega)$  обозначена функция

$$G(\mathbf{q}, \omega) = \frac{2}{N\chi_0(\mathbf{q}, \omega)} \sum_{\mathbf{kp}} \frac{\mathbf{qp}}{p^2} (n_{\mathbf{k+p}} - n_{\mathbf{k+p+q}}) \frac{n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k+q}}}{\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k+q}} + \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\delta}. \quad (4.18)$$

Наконец, подставляя (4.16) в (4.15), находим фурье-компоненту средней индуцированной плотности

$$n_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) = \chi_0(\mathbf{q}, \omega) V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega). \quad (4.19)$$

Сравнение формул (4.3), (4.4), (4.10), (4.17) и (4.19) показывает, что функция (4.18) и есть искомая поправка на локальное поле (отметим, что в приближении самосогласованного поля  $\chi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega) = -\chi_0(\mathbf{q}, \omega)$  и в силу (4.8)  $G(\mathbf{q}, \omega) = \tilde{G}(\mathbf{q}, \omega)$ ).

Выражение (4.18) для поправки на локальное поле было впервые получено Тоиго и Вудруффом<sup>38</sup> (см. также<sup>39-41</sup>). Эти авторы исходили из точной формулы (2.4) для поляризуемости  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$  и производили расщепление уравнений движения для двухвременного запаздывающего коммутатора  $\chi(\mathbf{q}, t - t')$  (см. (2.8)), накладывая при этом на функции Грина более высокого ранга некоторое специфическое условие их пропорциональности функции Грина  $\chi(\mathbf{q}, t - t')$  так, чтобы в результате сохранялся интеграл по частоте от соответствующих спектральных плотностей.

Приведенный выше вывод формулы (4.18) требует гораздо менее мощных математических средств и отличается большей физической наглядностью. В частности, используемый нами подход позволяет непосредственно установить вид эффективного взаимодействия электрона с вводимым в систему внешним зарядом с учетом эффектов локального поля. А именно, как нетрудно увидеть из (4.10) и (4.17),

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega)}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)}; \quad (4.20)$$

здесь  $\tilde{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega)$  — так называемая эффективная диэлектрическая проницаемость, для которой имеет место формула

$$\tilde{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega) = 1 - v(\mathbf{q}) [1 - G(\mathbf{q}, \omega)] \chi_0(\mathbf{q}, \omega). \quad (4.21)$$

Как видно из (4.20),  $V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega)$  определяется не самой диэлектрической функцией  $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ , которая характеризует лишь средние макроскопические поля в системе, а эффективной диэлектрической проницаемостью (4.21), учитывающей локальное искажение средней индуцированной плотности вблизи индивидуального электрона из-за обменных и корреляционных эффектов. В этой связи отметим, что истинное пространственное распределение индуцированной плотности вокруг точки  $\mathbf{r}$ , когда в этой точке находится электрон, определяется величиной  $[1 - G(\mathbf{q}, \omega)] n_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega)$ .

Прежде чем переходить к анализу основных свойств диэлектрической функции Тоиго и Вудруффа, покажем, как можно осуществить ее практический расчет. Из (4.7) видно, что для нахождения  $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$  в дополнение к хорошо известной функции  $\chi_0(\mathbf{q}, \omega)$  необходимо еще знать величину

$$\Phi(\mathbf{q}, \omega) \equiv G(\mathbf{q}, \omega) \chi_0(\mathbf{q}, \omega),$$

которая в соответствии с (4.18) требует вычисления шестикратного интеграла. Оказывается, что мнимая часть функции  $\Phi(\mathbf{q}, \omega)$  выражается через элементарные функции:

$$\text{Im } \Phi(\mathbf{q}, \omega) =$$

$$= \begin{cases} -\frac{9\pi N}{64\varepsilon_F} \{x[F(y) - F(1)] - x'[F(y') - F(1)]\}, & 0 \leq \omega \leq q(2 - q), \\ -\frac{9\pi N}{64\varepsilon_F} \{x[F(y) - F(x)] + x'[F(1) - F(x')]\}, & q|2 - q| \leq \omega \leq q(2 + q), \\ 0 & \text{в остальных случаях;} \end{cases}$$

здесь  $x = (q^2 + \omega)/2q$ ,  $x' = (q^2 - \omega)/2q$ ,  $y = \sqrt{1 + \omega}$ ,  $y' = \sqrt{1 - \omega}$ ,  $q$  измеряется в единицах  $k_F$ ,  $\omega$  есть  $\hbar\omega/\varepsilon_F$ ; наконец,  $F(t)$  — функция следующего вида:

$$F(t) = \frac{1}{3} \left[ t^2 + \frac{(3-t)(1+t)^3}{2t} \ln|1+t| - \frac{(3+t)(1-t)^3}{2t} \ln|1-t| \right].$$

Зная мнимую часть функции  $\Phi(q, \omega)$ , можно найти и ее действительную часть с помощью дисперсионного соотношения

$$\operatorname{Re} \Phi(q, \omega) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty d\omega' \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \operatorname{Im} \Phi(q, \omega').$$

В статическом случае  $\omega = 0$  поправка на локальное поле (4.18) имеет следующее поведение в пределах малых и больших  $q$ :

$$G(q, 0) \rightarrow \begin{cases} \frac{1}{4} \left( \frac{q}{k_F} \right)^2, & q \rightarrow 0, \\ \frac{2}{3} + \frac{11}{75} \left( \frac{k_F}{q} \right)^2, & q \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (4.22)$$

О характере функции  $G(q, 0)$  в промежуточной области волновых чисел можно судить из рис. 3.

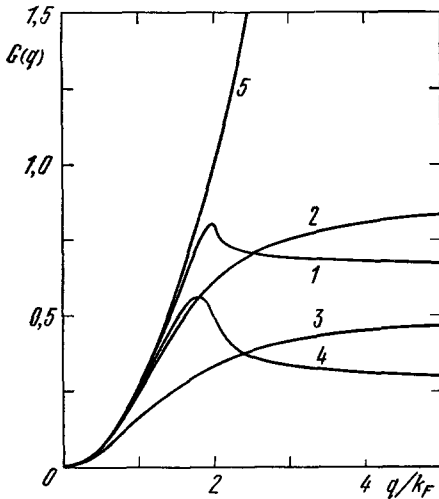


Рис. 3. Статистический вариант поправки на локальное поле в теориях Тоиго и Вудруффа<sup>38</sup> (1), Вашишты и Сингви<sup>54</sup> ( $r_s = 2$ ) (2), Гельдарта и Воско<sup>57</sup> ( $\xi = 2$ ) (3).

Кривые 4 и 5 вычислены в соответствии с формулами (4.38) и (4.41) с учетом фактора  $2/3$  Гаспара — Кона — Шэма<sup>60,61</sup>.

Как следует из правила сумм для сжимаемости (2.31) и формулы (4.7), основной вклад в статическую поправку на локальное поле при  $q \rightarrow 0$  должен иметь вид

$$G_i(q, 0) \xrightarrow{q \rightarrow 0} \frac{\gamma q^2}{k_F^2}, \quad (4.23)$$

где  $\gamma$  — безразмерная константа, связанная с изотермической сжимаемостью соотношением

$$\frac{K_i}{K} = 1 - \frac{\gamma \kappa_{TF}^2}{K_F^2} = 1 - \frac{4\gamma a r_s}{\pi}. \quad (4.24)$$

При  $\gamma = 1/4$  (см. (4.22)) формула (4.24) в точности совпадает с соответствующим выражением для сжимаемости, получаемым из (2.32) путем дифференцирования энергии основного состояния в приближении Хартри—Фока

$$\varepsilon_{HF}^{(0)}(r_s) = \frac{2}{5\alpha^2 r_s^2} - \frac{3}{2\pi a r_s}. \quad (4.25)$$

Как показывают непосредственные расчеты (см., например,<sup>54</sup>), поправка в сжимаемость от корреляционной энергии намного меньше вкладов от каждого из двух членов в формуле (4.25), и она становится существенной лишь при  $r_s \sim 6$ , когда происходит компенсация основных хартри-фоковских вкладов. Таким образом, хотя в приближении Тоиго и Вудруффа правило сумм для сжимаемости и не соблюдается строго, тем не менее оно с хорошей точностью выполняется в довольно широком интервале значений параметра  $r_s$ , захватывающем и существенную часть диапазона



Сингви и др. можно обосновать в рамках метода, приведшего нас к теории Тоиги и Вудруффа.

Предположим, что в точке  $\mathbf{r}$  находится электрон, и пусть нас интересует средняя плотность числа других электронов в точке  $\mathbf{r}'$  в условиях, когда на систему действует внешнее возмущение. Используя те же обозначения, что и в формуле (4.12), для искомой плотности имеем

$$n_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) = \langle \Psi_\alpha(t) | \sum_{j=2}^N \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) | \Psi_\alpha(t) \rangle_{\mathbf{r}} / \langle \Psi_\alpha(t) | \Psi_\alpha(t) \rangle_{\mathbf{r}}. \quad (4.28)$$

Если бы в правой части (4.28) мы сняли ограничение, что выделенный (первый) электрон жестко связан с точкой  $\mathbf{r}$ , то вместо  $n_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$  мы бы получили просто среднюю плотность  $n(\mathbf{r}', t)$ . Между этими двумя величинами устанавливается соотношение

$$n_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) = g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) n(\mathbf{r}', t), \quad (4.29)$$

которое определяет функцию парных корреляций  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$  в возмущенной системе. Используя (4.28) и (4.29), можно переписать формулу (4.12) в следующем эквивалентном виде:

$$\nabla V_e(\mathbf{r}, t) = \int d^3\mathbf{r}' g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) n(\mathbf{r}', t) \nabla v(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (4.30)$$

где  $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = e^2/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  — кулоновский потенциал. С точки зрения классической электродинамики такая запись имеет вполне очевидную структуру.

Уравнение (4.30) является основным в теории Сингви и др., и оно было фактически постулировано этими авторами путем обобщения соответствующего классического выражения на квантовомеханический случай. Такой подход сам по себе не дает указаний на то, каким образом можно практически рассчитать входящую в (4.30) возмущенную функцию парных корреляций, и дальнейший ход построения теории целиком зависит только от физической интуиции и изобретательности авторов.

В первом варианте своей теории<sup>52</sup> Сингви и др. вместо  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$  использовали в (4.30) равновесную функцию парных корреляций  $g(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$ , связанную со статическим структурным фактором  $S(\mathbf{q})$  соотношением (3.19). При этом уравнение (4.30), будучи переписанным в терминах соответствующих фурье-компонент, приобретает вид

$$V_e(\mathbf{q}, \omega) = v(\mathbf{q}) [1 - G(\mathbf{q})] n_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega), \quad (4.31)$$

где статическая поправка на локальное поле  $G(\mathbf{q})$  дается выражением

$$G(\mathbf{q}) = \frac{1}{N-1} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\mathbf{k}\mathbf{q}}{k^2} [1 - S(\mathbf{k} - \mathbf{q})]. \quad (4.32)$$

В свою очередь статический структурный фактор  $S(\mathbf{q})$  связан с диэлектрической функцией посредством соотношения

$$S(\mathbf{q}) = -\frac{\hbar}{\pi v(\mathbf{q}) N} \int_0^\infty d\omega \operatorname{Im} \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega). \quad (4.33)$$

Формулы (4.33), (4.32) и (4.7) (с функцией  $G(\mathbf{q})$  вместо  $G(\mathbf{q}, \omega)$ ) образуют замкнутую систему уравнений относительно  $S(\mathbf{q})$ ,  $G(\mathbf{q})$  и  $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ , решение которой можно осуществить по итерационной схеме

$$\varepsilon^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) \rightarrow S^{(0)}(\mathbf{q}) \rightarrow G^{(0)}(\mathbf{q}) \rightarrow \varepsilon^{(1)}(\mathbf{q}, \omega) \rightarrow \dots$$



Существенным достижением теории Сингви и др. явилось то, что она привела к физически разумной функции парных корреляций. Как видно из табл. III, в этой теории  $g(0)$  остается положительной вплоть до  $r_s \approx 4$ ,

Т а б л и ц а III

$r_s$	1	2	3	4	5	6
$g(0)$	0,24	0,11	0,04	0,006	-0,02	-0,003

а при  $r_s \gtrsim 4$  принимает очень малые отрицательные значения, которые для всех практических целей можно считать равными нулю. Однако сжимаемость, рассчитанная по формуле (4.24), становится отрицательной уже при  $r_s \gtrsim 3$ . Кроме того, теория<sup>52</sup> крайне неудовлетворительно описывает закон дисперсии плазмонов (что, впрочем, характерно для всех известных диэлектрических функций со статической поправкой на локальное поле).

Своего наибольшего завершения теории Сингви и др. достигла в работе Вашишты и Сингви<sup>54</sup>, в которой был в какой-то мере учтен эффект перестройки функции парных корреляций при наложении внешнего поля. При анализе классического случая эти авторы использовали для функции  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$  приближение

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) = g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) + \frac{1}{2} \frac{\partial g(\mathbf{r}' - \mathbf{r})}{\partial n} [n_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) + n_{\text{ind}}(\mathbf{r}', t)],$$

которое было подобрано с таким расчетом, чтобы точно выполнялось правило сумм для сжимаемости. Поправка на локальное поле в этом приближении по-прежнему остается статической и определяется формулой

$$G_{\text{VS}}^{(\text{кл})}(\mathbf{q}) = \left(1 + \frac{n}{2} \frac{\partial}{\partial n}\right) G(\mathbf{q}), \quad (4.34)$$

где функция  $G(\mathbf{q})$  имеет вид (4.32). При обобщении результата (4.34) на квантовомеханический случай Вашишта и Сингви просто заменили фактор  $1/2$  во втором члене на эмпирический параметр  $a$ . Численные расчеты показали, что при выборе  $a = 2/3$  правило сумм для сжимаемости в квантовомеханическом случае почти точно выполняется во всем диапазоне металлических плотностей и одновременно сохраняется практически столь же удовлетворительное описание функции парных корреляций, которое было достигнуто в первоначальном варианте теории. Поведение поправки на локальное поле Вашишты и Сингви для случая  $r_s = 2$  показано на рис. 3. Как отмечают сами авторы, предположения, лежащие в основе их теории, трудно обосновать сколько-нибудь строгим образом, и единственным их оправданием служит то, что эта теория дает физически приемлемое описание статических свойств системы взаимодействующих электронов.

Раджагопал и др.<sup>49</sup> предприняли специальную попытку выяснить причину успеха теории Сингви и др., однако им не удалось увязать используемый в ней подход с известными схемами расчета диэлектрической функции в теории многих тел. Между тем еще в первой работе Сингви и др.<sup>52</sup> было отмечено, что, исходя из формулы (4.32), можно получить исторически первую известную в явном виде поправку на локальное поле, найденную Хаббардом путем частичного суммирования ряда теории возмущений для неприводимого поляризационного оператора<sup>2</sup>. А именно, если в формулу (4.32) подставить статический структурный фактор системы

невзаимодействующих электронов

$$S_0(q) = 1 - \frac{2}{N} \sum_k n_k n_{k+q},$$

то она приобретает вид

$$G(q) = \frac{2}{N^2} \sum_{kp} \frac{q(k+p+q)}{(k+p+q)^2} n_k n_p.$$

Если теперь стоящую в знаменателе величину  $(k+p+q)^2$  заменить на  $q^2 + k_F^2$  (приближение, к которому также прибегал Хаббард), то эта формула переходит в результат Хаббарда

$$G_H(q) = \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + k_F^2} \quad (4.35)$$

Сравнение (4.35) с (4.23) показывает, что в приближении Хаббарда параметр  $\gamma = 1/2$ , а это означает, что сжимаемость, вычисленная по формуле (4.24), начнет принимать отрицательные значения при  $r_s \approx 3$ .

Модифицированный вариант формулы Хаббарда (4.35), сохраняющий ее основное достоинство, а именно, исключительную простоту, был предложен в работе Гельдарта и Воско<sup>57</sup>:

$$G(q) = \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + \xi(r_s) K_F^2} \quad (4.36)$$

где  $\xi(r_s)$  — параметр, который подбирается с таким расчетом, чтобы строго выполнялось правило сумм для сжимаемости. Статическая диэлектрическая функция с поправкой на локальное поле (4.36) дает вполне удовлетворительные результаты при расчете фононных спектров простых металлов<sup>6</sup>.

Следует, однако, с известной осторожностью подходить к вопросу об использовании диэлектрических функций со статической поправкой на локальное поле для оценки того или иного конкретного свойства системы взаимодействующих электронов. Таким диэлектрическим функциям присущ общий серьезный недостаток — их принципиально нельзя сконструировать так, чтобы они удовлетворяли одновременно всем точным правилам сумм, не приводя при этом к физическим противоречиям<sup>58</sup>. В силу этого теории, в которых фигурируют диэлектрические функции со статической поправкой на локальное поле, неизбежно имеют лишь ограниченную область применимости.

В заключение этого раздела мы еще раз коснемся проблемы выбора самосогласованного потенциала  $V_e(r, t)$  в уравнении (4.10) и прежде всего покажем, какая диэлектрическая функция возникает в том случае, когда для построения  $V_e(r, t)$  используется предложенный выше метод учета эффектов локального поля, но усредняется не оператор электрического поля (4.11), а непосредственно энергия межэлектронного взаимодействия. В этом случае, как нетрудно увидеть,

$$V_e(r, t) = \int d^3r' v(r-r') n(r', t) - \sum_{kp\sigma} n_{k\sigma} n_{p\sigma} \frac{\psi_k^*(r, t) \psi_p(r, t)}{n(r, t)} \int d^3r' \psi_p^*(r', t) v(r-r') \psi_k(r', t). \quad (4.37)$$

В результате для поправки на локальное поле получаем

$$G(q, \omega) = \frac{2q^2}{N\chi_0(q, \omega)} \sum_{kp} \frac{1}{p^2} (n_{k+p} + n_{k+p+q}) \frac{n_k - n_{k+q}}{\hbar\omega - \varepsilon_{k+q} + \varepsilon_k + i\delta} - \frac{9}{8} \left( \frac{q}{k_F} \right)^2. \quad (4.38)$$

В статическом пределе функция (4.38) имеет следующее асимптотическое поведение при малых и больших  $q$ :

$$G(q, 0) \rightarrow \begin{cases} \frac{3}{8} \left( \frac{q}{k_F} \right)^2, & q \rightarrow 0, \\ \frac{13}{30}, & q \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (4.39)$$

Сравнивая (4.39) с (4.23), мы видим, что в рассматриваемом приближении  $\gamma = 3/8$ , вследствие чего сжимаемость, рассчитанная по формуле (4.24), становится отрицательной уже при  $r_s \gtrsim 4$ , в то время как в приближении Тоиго и Вудруффа это происходит лишь при  $r_s \gtrsim 6$ . Таким образом, замена уравнения (4.14) на (4.37) приводит к расширению интервала значений  $r_s$ , в котором нарушается правило сумм для сжимаемости.

Интересно отметить, что потенциальная энергия (4.37) представляет собой не что иное, как обобщение на нестационарный случай предложенного Слэтером еще в 1950 г. выражения для эффективной энергии межэлектронного взаимодействия, к которому он пришел путем специфического усреднения нелокального обменного потенциала в уравнении Хартри — Фока<sup>59</sup>. Поскольку с вычислительной точки зрения одноэлектронное уравнение Шрёдингера с потенциальной энергией  $V_e(\mathbf{r})$  оказалось ненамного проще исходного уравнения Хартри — Фока, Слэтер далее аппроксимировал  $V_e(\mathbf{r})$  ее значением в свободном электронном газе с той же локальной плотностью, т. е. положил

$$V_{e1}^*(\mathbf{r}) = -\frac{3e^2 k_F(\mathbf{r})}{2\pi} = -\frac{3}{2\pi} e^2 \left[ \frac{3}{\pi} n(\mathbf{r}) \right]^{1/3}. \quad (4.40)$$

Если в (4.40) заменить  $n(\mathbf{r})$  на  $n(\mathbf{r}, t)$  и использовать получающийся в результате потенциал  $V_e(\mathbf{r}, t)$  для нахождения диэлектрической проницаемости в рамках метода самосогласованного поля, то, как легко убедиться, мы приходим к статической поправке на локальное поле вида

$$G(q) = \frac{3}{8} \left( \frac{q}{k_F} \right)^2. \quad (4.41)$$

Сравнение (4.41) с (4.39) свидетельствует о том, что приближение (4.40) для исходного потенциала Слэтера (4.37) не искажает описание корреляций между электронами на больших расстояниях, тогда как при малых  $r$  это приближение является неудовлетворительным.

В работах Гаспара<sup>60</sup> и Кона и Шэма<sup>61</sup> было показано, что для учета обменно-корреляционных эффектов в системе взаимодействующих электронов гораздо более обосновано использовать не непосредственно потенциал Слэтера (4.40), а только  $2/3$  его величины. Это есть именно тот фактор, который в пределе малых  $q$  приводит в соответствие поведение поправок на локальное поле (4.39) и (4.41) с аналогичным поведением функции  $G(q, 0)$ , в теории Тоиго и Вудруффа (см. (4.22)). Статический вариант  $G(q, 0)$  функции (4.38), а также функция (4.41) с учетом фактора  $2/3$  показаны на рис. 3.

Метод самосогласованного поля с обменно-корреляционным потенциалом Слэтера (4.40), умноженным на некоторый эмпирический множитель  $\alpha$  ( $2/3 \leq \alpha \leq 1$ ), получил название  $X\alpha$ -метода, и он широко используется для расчета электронного строения твердых тел, атомов и молекул<sup>62</sup>. Исходный же потенциал (4.37) практического приложения не нашел. Между тем на его основе можно было еще до разработки приближения хаотических фаз построить диэлектрическую функцию с динамической поправкой на локальное поле (4.38).

Возвращаясь к формуле (4.41), отметим, что статическая поправка на локальное поле, которая ведет себя как  $q^2$  в области как малых, так

и больших  $q$ , была получена также в работах Клайнмана<sup>63</sup> и Лангрета<sup>64</sup>. Серьезный аргумент против результатов такого рода был выдвинут Сингви и др.<sup>52,53,65</sup>, которые указали на то, что квадратичное поведение  $G(q, 0)$  при больших  $q$  ведет к появлению у функции парных корреляций при  $r \rightarrow 0$  нефизической особенности вида  $1/r$ .

Ошибочные результаты для асимптотики  $G(q, 0)$  при больших  $q$  появились у Клайнмана<sup>63</sup> и Лангрета<sup>64</sup> не как следствие физической неадекватности использовавшейся ими общей схемы расчета, а из-за некорректности приближений, которые они внесли в свои вычисления на конечном этапе. Эти авторы исходили из метода самосогласованного поля, сходного с изложенным нами в этом разделе, но в основу своих расчетов они положили зависящее от времени одноэлектронное уравнение с нелокальным обменным потенциалом хартри-фоковского типа

$$i\hbar \frac{\partial \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \int d^3\mathbf{r}' v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}', t) \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) - \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) \int d^3\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}', t) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}', t) \quad (4.42)$$

(рассматривается случай парамагнитной многоэлектронной системы). В отсутствие внешнего возмущения уравнение (4.42) допускает решения в виде обычных плоских волн

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} e^{-(i/\hbar)E_{\mathbf{k}}t},$$

где

$$E_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{q}} v(\mathbf{k} - \mathbf{q}) n_{\mathbf{q}} \quad (4.43)$$

— закон дисперсии одноэлектронных возбуждений в приближении Хартри — Фока. С точностью до членов первого порядка по внешнему возмущению одночастичные состояния, удовлетворяющие уравнению (4.42), имеют вид

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} \left[ 1 + \sum_{\mathbf{q}} \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{V_{\mathbf{k}}^{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} e^{-i(\omega + i\delta)t}}{\hbar\omega - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + E_{\mathbf{k}} + i\delta} \right] e^{-(i/\hbar)E_{\mathbf{k}}t}, \quad (4.44)$$

где  $V_{\mathbf{k}}^{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega)$  — фурье-компонента эффективного одноэлектронного потенциала

$$V_{\mathbf{k}}^{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega) = V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) + v(\mathbf{q}) n_{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) + V_{\mathbf{k}}^{\text{xc}}(\mathbf{q}, \omega); \quad (4.45)$$

Здесь в свою очередь  $V_{\mathbf{k}}^{\text{xc}}(\mathbf{q}, \omega)$  — составляющая хартри-фоковского нелокального обменно-корреляционного потенциала в уравнении (4.42), которая определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} V_{\mathbf{k}}^{\text{xc}}(\mathbf{k}' - \mathbf{k}, \omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle \mathbf{k}' | \hat{V}^{\text{xc}}(t) | \mathbf{k} \rangle = \\ &= - \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}', t) \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'}}{\sqrt{\Omega}} \end{aligned} \quad (4.46)$$

Из этого соотношения хорошо видна эрмитовость оператора  $\hat{V}^{\text{xc}}$ , вследствие которой фурье-компоненты  $V_{\mathbf{k}}^{\text{xc}}(\mathbf{q}, \omega)$  и  $V_{\mathbf{k}}^{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega)$  обладают следующим трансформационным свойством по отношению к операции комплексного

сопряжения:

$$V_k^*(q, \omega) = V_{k+q}(-q, -\omega). \quad (4.47)$$

Подставляя пробные решения (4.44) в формулу (4.15) и используя (4.47), находим фурье-компоненту индуцированной плотности:

$$n_{\text{ind}}(q, \omega) = 2 \sum_p \frac{n_p - n_{p+q}}{\hbar\omega - E_{p+q} + E_p + i\delta} V_p^{\text{eff}}(q, \omega). \quad (4.48)$$

Наконец, подставляя (4.44) в (4.46) и полагая  $k' = k + q$ , находим последнее недостающее соотношение

$$V_k^{\text{xc}}(q, \omega) = - \sum_p v(k-p) \frac{n_p - n_{p+q}}{\hbar\omega - E_{p+q} + E_p + i\delta} V_p^{\text{eff}}(q, \omega). \quad (4.49)$$

В отличие от случая локального потенциала, где уравнение самосогласования сводится к простому алгебраическому уравнению для  $V_{\text{eff}}(q, \omega)$ , подстановка (4.48) и (4.49) в (4.45) приводит к интегральному уравнению относительно  $V_k^{\text{eff}}(q, \omega)$ . Чтобы упростить запись этого уравнения, введем так называемую вершинную функцию  $\Lambda_k(q, \omega)$ , определяемую соотношением

$$\begin{aligned} V_k^{\text{eff}}(q, \omega) &= \Lambda_k(q, \omega) V_{\text{tot}}(q, \omega) = \\ &= \Lambda_k(q, \omega) [V_{\text{ext}}(q, \omega) + v(q) n_{\text{ind}}(q, \omega)]. \end{aligned} \quad (4.50)$$

Подставляя (4.49) в (4.45) и учитывая (4.50), приходим к следующему уравнению для вершинной функции в самосогласованном хартри-фоковском приближении:

$$\Lambda_k(q, \omega) = 1 - \sum_p v(k-p) \frac{n_p - n_{p+q}}{\hbar\omega - E_{p+q} + E_p + i\delta} \Lambda_p(q, \omega). \quad (4.51)$$

Если теперь вспомнить определение (2.11) неприводимого поляризационного оператора  $\pi(q, \omega)$ , то из (4.48) и (4.50) легко увидеть, что в рассматриваемом приближении

$$\pi(q, \omega) = -2 \sum_p \frac{n_p - n_{p+q}}{\hbar\omega - E_{p+q} + E_p + i\delta} \Lambda_p(q, \omega). \quad (4.52)$$

Формула (4.52) в точности воспроизводит хорошо известное выражение для функции экранированного отклика, получаемое обычно с помощью диаграммной техники в рамках самосогласованного хартри-фоковского приближения<sup>66, 57</sup>.

Как уже ранее отмечалось, диэлектрическую проницаемость обычно принято записывать в виде (4.7), поэтому мы приведем здесь еще одну формулу, связывающую поправку на локальное поле  $G(q, \omega)$  с функцией  $\pi(q, \omega)$ :

$$G(q, \omega) = - \frac{1}{v(q)} \left[ \frac{1}{\chi_0(q, \omega)} + \frac{1}{\pi(q, \omega)} \right]. \quad (4.53)$$

При нахождении приближенных решений интегрального уравнения (4.51) для вершинной функции Клайнман<sup>63</sup> и Лангрет<sup>64</sup> использовали разные методы, но в дальнейшем оба эти автора в полученных ими формулах фактически заменили хартри-фоковские энергии  $E_k$  (4.43) на соответствующие значения  $\epsilon_k$  для свободных электронов и в результате пришли к неверной асимптотике  $G(q, 0) \rightarrow \alpha q^2$ . Тщательный анализ формулы (4.52)

для функции экранированного отклика в статическом случае  $\omega = 0$  был

проведен в рамках диаграммной техники в работах Гельдардта и Тейлора<sup>87,88</sup>. Как было подчеркнуто этими авторами, корректный учет перенормировки одноэлектронных собственных значений энергии является крайне важным в самосогласованном хартри-фоковском приближении. В частности, Гельдарт и Тейлор в явном виде рассчитали асимптотический вид вершинной функции в пределе больших волновых чисел и показали, что во всех порядках ряда теории возмущений имеет место строгая компенсация при больших волновых векторах вкладов от вершинных частей и от перенормировки одноэлектронных энергий, пропорциональных  $q^2$ .

Несмотря на то, что самосогласованное хартри-фоковское приближение для диэлектрической функции разработано в общих чертах уже давно, тем не менее до сих пор даже численными методами не удалось установить характер поведения соответствующей поправки на локальное поле  $G_{\text{SHF}}(\mathbf{q}, \omega)$  во всей области значений  $\mathbf{q}$  и  $\omega$ . В статическом случае  $\omega = 0$  Гельдарт и Воско показали<sup>57</sup>, что в пределе малых волновых чисел

$$G_{\text{SHF}}(q, 0) \xrightarrow{q \rightarrow 0} \frac{1}{4} \left( \frac{q}{k_F} \right)^2 \quad (4.54)$$

(отметим, что такое же асимптотическое поведение имеет и статическая поправка на локальное поле Тоиго и Вудруффа). Кроме того, найдено<sup>41</sup>, что

$$G_{\text{SHF}}(q, 0) \xrightarrow{q \rightarrow \infty} \frac{1}{3}. \quad (4.55)$$

В промежуточной области значений  $q$  поведение функции  $G_{\text{SHF}}(q, 0)$ , к сожалению, все еще не установлено. Кроме того, по-существу, неясным остается и сам вопрос о том, на какую степень точности вообще можно рассчитывать при описании диэлектрических свойств системы взаимодействующих электронов в рамках самосогласованного хартри-фоковского приближения.

## 5. МНОГОЧАСТИЧНЫЙ ПОДХОД НА ОСНОВЕ МЕТОДА ОБЩЕГО САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

В предыдущих главах мы рассмотрели ряд известных формул для диэлектрической проницаемости, для вывода которых оказалось достаточным использовать простое одночастичное приближение в сочетании со стандартным методом самосогласованного поля. Возможности такого подхода нельзя считать полностью исчерпанными, так как, по-видимому, можно найти и более подходящие уравнения для обменно-корреляционного вклада в потенциал эффективного межэлектронного взаимодействия. Однако на этом пути все же приходится полагаться в основном на физическую интуицию. Ниже мы изложим более систематический метод нахождения диэлектрической функции взаимодействующего электронного газа, в основе которого лежит многоэлектронный подход, но в котором явно прослеживается преемственность идеям, используемым в методе самосогласованного поля. Как мы увидим, в рамках этого нового подхода даже самое грубое приближение, в каком-то смысле аналогичное рассмотренному в разделе 3 простейшему приближению Хартри — Фока, сразу же приводит к результату для  $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ , являющемуся последним достижением теории диэлектрической проницаемости на современном этапе ее развития.

В координатно-импульсном представлении полный гамильтониан системы взаимодействующих электронов в присутствии внешнего возмущения

имеет вид

$$H = \sum_j \frac{\hat{p}_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_q v(q) \sum_{j \neq j'} e^{iq(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} + \sum_{\mathbf{q}} \int \frac{d\omega}{2\pi} V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega) \sum_j e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} e^{-i(\omega + i\delta)t}. \quad (5.1)$$

Для учета положительного нейтрализующего фона мы доопределим фурье-компоненту  $v(\mathbf{q})$  кулоновского потенциала условием  $v(0) \equiv 0$ , а также будем считать, что  $V_{\text{ext}}(0, \omega) = 0$ .

В противоположность обычной практике мы проведем вторичное квантование гамильтониана (5.1) не по базису из плоских волн, а по таким одночастичным состояниям, в которых в первом приближении уже учтено наличие в системе как внешнего возмущения, так и кулоновского отталкивания между электронами. А именно, мы используем базис одноэлектронных состояний вида

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} \left[ 1 + \sum_{\mathbf{q}} \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{V_{\text{ext}}(\mathbf{q}, \omega)}{\tilde{\epsilon}(\mathbf{q}, \omega)} \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} e^{-i(\omega + i\delta)t}}{\hbar\omega - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \epsilon_{\mathbf{k}} + i\delta} \right]. \quad (5.2)$$

Сравнение (5.2) с (4.16) и (4.20) показывает, что эти состояния можно рассматривать как приближенные решения одночастичного уравнения Шрёдингера, описывающего движение электрона в поле внешнего источника и в самосогласованном поле от других электронов системы. Конкретный вид этого самосогласованного поля будет определяться из уравнения самосогласования. Относительно входящей в формулу (5.2) эффективной диэлектрической проницаемости  $\tilde{\epsilon}(\mathbf{q}, \omega)$  мы предположим, что она обладает общим свойством  $\tilde{\epsilon}^*(\mathbf{q}, \omega) = \tilde{\epsilon}(-\mathbf{q}, -\omega)$ . Без ограничения общности мы будем считать, что функция  $\tilde{\epsilon}(\mathbf{q}, \omega)$  имеет структуру (4.21), где  $G(\mathbf{q}, \omega)$  — искомая поправка на локальное поле.

С точностью до членов, линейных по внешнему возмущению, гамильтониан (5.1) в представлении вторичного квантования по базису (5.2) приобретает вид

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}\sigma} \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i(\omega + i\delta)t} V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega) \left[ \tilde{\epsilon}(\mathbf{q}, \omega) + \frac{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}}}{\hbar\omega - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \epsilon_{\mathbf{k}} + i\delta} \right] c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + H_{\text{C}}, \quad (5.3)$$

где вклад  $H_{\text{C}}$  отвечает кулоновскому межэлектронному взаимодействию в исходном гамильтониане (5.1) и дается выражением

$$H_{\text{C}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q} \\ \sigma\sigma'}} v(\mathbf{q}) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{q}\mathbf{p}\mathbf{p}' \\ \sigma\sigma'}} \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i(\omega + i\delta)t} v(\mathbf{q} + \mathbf{p} - \mathbf{p}') V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega) \times \\ \times \left( \frac{1}{\hbar\omega - \epsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} + \epsilon_{\mathbf{p}} + i\delta} - \frac{1}{\hbar\omega - \epsilon_{\mathbf{p}'} + \epsilon_{\mathbf{p}'-\mathbf{q}} + i\delta} \right) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{p}-\mathbf{p}'\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{p}\sigma'} c_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (5.4)$$

Состояния возмущенной системы описываются волновыми функциями  $\Psi_\alpha(t)$ , являющимися решениями уравнения Шрёдингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_\alpha(t)}{\partial t} = H(t) \Psi_\alpha(t); \quad (5.5)$$

здесь индекс  $\alpha$  нумерует собственные состояния невозмущенной системы, отвечающие собственным значениям энергии  $E_\alpha$ . При этом фурье-компонента средней индуцированной плотности будет определяться соотношением

$$n(\mathbf{q}, t) = Z^{-1} \sum_\alpha e^{-E_\alpha/\hbar T} \langle \Psi_\alpha(t) | \sum_j e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} | \Psi_\alpha(t) \rangle. \quad (5.6)$$

Входящий в формулу (5.6) оператор  $\sum_j \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j)$  в представлении второго квантования по базису (5.2) приобретает вид

$$\hat{n}(\mathbf{q}, t) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i(\omega+i\delta)t} V_{\text{eff}}(\mathbf{q} + \mathbf{k} - \mathbf{k}', \omega) \frac{c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma} - c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}\sigma}}{\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{k}'} + i\delta} \quad (5.7)$$

Поскольку нас интересует линейный отклик, то при усреднении второго члена в (5.7) после его подстановки в (5.6) достаточно положить в нем

$$\langle c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma} \rangle \approx n_{\mathbf{k}\sigma} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'},$$

где  $n_{\mathbf{k}\sigma}$  — средние числа заполнения одноэлектронных состояний в системе взаимодействующих электронов. При этом, как легко видеть, сумма, стоящая во втором члене в (5.7), сводится к выражению, имеющему ту же самую структуру, что и функция Линдхарда (3.1), с единственной разницей, что в это выражение войдут точные числа заполнения одночастичных состояний во взаимодействующей системе. Помня об этом, мы сохраним за этим выражением прежнее обозначение  $\chi_0(\mathbf{q}, \omega)$ . Таким образом, подставляя (5.7) в (5.6), получаем

$$n(\mathbf{q}, t) = \left\langle \sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} \right\rangle^t + \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i(\omega+i\delta)t} \chi_0(\mathbf{q}, \omega) V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega). \quad (5.8)$$

Сравнение (5.8) с (4.3) показывает, что уравнение (5.8) в неявном виде определяет эффективную функцию экранированного отклика  $\pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega)$ .

Для вычисления первого члена в (5.8) необходимо уже знать конкретный вид возмущенных волновых функций  $\Psi_\alpha(t)$ , т. е. в том или ином приближении найти решения уравнения Шрёдингера (5.5). Проведя такие вычисления, мы придем к формуле для диэлектрической проницаемости вида (4.6), где  $\pi_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega)$  и  $\tilde{G}(\mathbf{q}, \omega)$  в свою очередь будут представлять собой некоторые функционалы от искомой поправки на локальное поле  $G(\mathbf{q}, \omega)$ , входящей в определение (4.21) эффективной диэлектрической проницаемости  $\tilde{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega)$ . Неизвестную функцию  $G(\mathbf{q}, \omega)$  можно будет затем в принципе найти из условия самосогласования (4.8).

Эту громоздкую схему расчета можно существенно упростить, если потребовать, чтобы диэлектрическая проницаемость сразу имела стандартный вид (4.7), где  $\chi_0(\mathbf{q}, \omega)$  — функция Линдхарда с точными числами заполнения одноэлектронных состояний. Как легко видеть из (5.8), для этого достаточно потребовать, чтобы

$$\left\langle \sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\sigma} \right\rangle_{\mathbf{q} \neq 0}^t = 0. \quad (5.9)$$



Это простое условие и будет служить нам уравнением для нахождения поправки на локальное поле  $G(q, \omega)$ .

При решении уравнения Шрёдингера (5.5) основные трудности возникают из-за первого члена в операторе (5.4), который не содержит какого-либо параметра малости. Самое грубое приближение, делающее задачу элементарно простой, мы получим в том случае, если этим членом просто пренебрежем. При этом полный гамильтониан системы редуцируется к виду

$$H(t) = H_0 + H_1(t), \quad (5.10)$$

где «невозмущенный» гамильтониан  $H_0$  дается выражением

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (5.11)$$

а «возмущение»  $H_1(t)$  представляет собой сумму вторых членов в формулах (5.3) и (5.4). Отметим, что хотя гамильтониан (5.11) и не зависит явно от времени, тем не менее его собственные функции должны от времени зависеть, поскольку мы используем возмущенный базис (5.2). По своей структуре собственные функции  $\Psi_{\alpha}^{(0)}(t)$  гамильтониана  $H_0$  представляют собой слэтеровские детерминанты, построенные из одноэлектронных состояний (5.2), а соответствующие им собственные значения равны

$$E_{\alpha}^{(0)} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma}^{(\alpha)},$$

где  $n_{\mathbf{k}\sigma}^{(\alpha)}$  — числа заполнения состояния  $\Psi_{\alpha}^{(0)}(t)$ .

Решения уравнения Шрёдингера (5.5) с гамильтонианом (5.10) в линейном по внешнему возмущению приближении имеют вид

$$\begin{aligned} \Psi_{\alpha}(t) = & \Psi_{\alpha}^{(0)}(t) e^{-(i/\hbar)E_{\alpha}^{(0)}t} - \\ & - \frac{i}{\hbar} \sum_{\beta} \Psi_{\beta}^{(0)}(t) e^{-(i/\hbar)E_{\beta}^{(0)}t} \int_{-\infty}^t dt' e^{(i/\hbar)(E_{\beta}^{(0)} - E_{\alpha}^{(0)})t'} \times \\ & \times \left\langle \Psi_{\beta}^{(0)}(t') \left| H_1(t') - i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} \right| \Psi_{\alpha}^{(0)}(t') \right\rangle. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Если теперь усреднить первый член в (5.7) по состояниям (5.12) и в силу условия (5.8) приравнять результат нулю, то для поправки на локальное поле возникает уравнение

$$\begin{aligned} 0 = & \sum_{\mathbf{k}\sigma} \frac{n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\delta} \left[ v(q) G(\mathbf{q}, \omega) \chi_0(\mathbf{q}, \omega) + \right. \\ & \left. + \sum_{\mathbf{p}} v(\mathbf{p}-\mathbf{k}) (n_{\mathbf{p}} - n_{\mathbf{p}+\mathbf{k}}) \left( \frac{1}{\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\delta} - \frac{1}{\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{p}} + i\delta} \right) \right], \end{aligned} \quad (5.13)$$

где  $n_{\mathbf{k}}$  — средние числа заполнения одноэлектронных состояний в свободном электронном газе. Чтобы облегчить сравнение этого результата с результатами других авторов, а также из соображений вычислительного характера, будем считать, что функция  $\chi_0(\mathbf{q}, \omega)$  в (5.13) есть обычная функция Липхарда (3.1). В этом приближении из уравнения (5.13) непосредственно находим

$$G(\mathbf{q}, \omega) = \frac{4\varepsilon_{\mathbf{q}}}{\chi_0^2(\mathbf{q}, \omega)} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{p}} \frac{\mathbf{q}(\mathbf{p}-\mathbf{k})}{(\mathbf{p}-\mathbf{k})^2} \frac{n_{\mathbf{p}} - n_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}}{\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{p}} + i\delta} \frac{n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{(\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{k}} + i\delta)^2}. \quad (5.14)$$

В статическом случае  $\omega = 0$  формулу (5.14) можно преобразовать к виду

$$G(q, 0) = \frac{8\varepsilon_q}{\chi_0^2(q)} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}} \left[ \frac{q(\mathbf{k}-\mathbf{p})}{(\mathbf{k}-\mathbf{p})^2} + \frac{q(\mathbf{k}+\mathbf{p}+\mathbf{q})}{(\mathbf{k}+\mathbf{p}+\mathbf{q})^2} \right] \frac{n_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{k}}}{(\varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{p}})(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})^2}. \quad (5.15)$$

В пределе малых и больших  $q$  эта функция имеет следующее асимптотическое поведение:

$$G(q, 0) \rightarrow \begin{cases} \frac{1}{4} \left( \frac{q}{k_F} \right)^2, & q \rightarrow 0, \\ \frac{1}{3}, & q \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (5.16)$$

Сравнивая (5.16) с (4.54) и (4.55), мы видим, что функция (5.15) выходит на те же асимптотические пределы, что и статическая поправка на локальное поле в самосогласованном хартри-фоковском приближении. Поведение функции (5.15) в промежуточной области значений волнового числа показано на рис. 5.

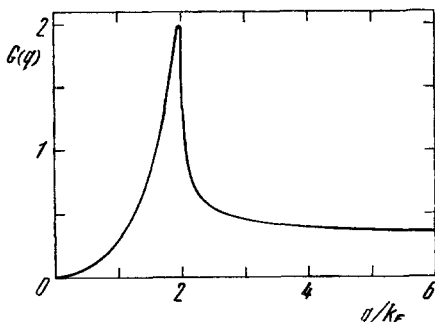


Рис. 5. Статистическая поправка на локальное поле, вычисленная по формуле (5.15).

Приближение (5.14) для поправки на локальное поле имеет за собой довольно длинную историю, хотя до сих пор оно не получило какого-либо общепризнанного названия. Как можно показать из результатов работы <sup>67</sup> Гельдarta и Тейлора, которые рассматривали лишь статический случай  $\omega = 0$ , поправка на локальное поле (5.15) соответствует приближению,

когда в поляризационный оператор нулевого порядка

$$\pi_0(q) = -\chi_0(q) = \text{---} \circ \text{---}$$

вводятся обменные поправки первого порядка по кулоновскому взаимодействию, т. е. когда используется приближение

$$\pi(q) \approx \text{---} \circ \text{---} + \text{---} \circ \text{---} + \text{---} \circ \text{---} + \text{---} \circ \text{---}$$

Хотя Гельдарт и Тейлор и не находили функцию (5.15) в явном виде, однако в работе <sup>67</sup> протабулированы численные значения входящих в (5.15) интегралов в интервале волновых векторов  $0 \leq q \leq 2k_F$ .

Поправка на локальное поле (5.15) в статическую диэлектрическую проницаемость была получена также в работах Дагенса <sup>69</sup> и Шэма <sup>70</sup>, которые использовали разработанный Коном и Шэмом <sup>61</sup> метод учета обменно-корреляционных эффектов на основе функционалов плотности. Кроме того, Дагенс показал <sup>71</sup>, что значения функции (5.15) при всех  $q$  являются верхней границей для возможных значений поправки на локальное поле  $G_{\text{SHF}}(q, 0)$  в самосогласованном хартри-фоковском приближении.

Зависящую от частоты и волнового вектора поправку на локальное поле (5.14) впервые получили Раджагопал и Джейн <sup>72</sup>. Подобно Лангрету <sup>64</sup>, эти авторы исходили из интегрального уравнения для нелокальной вершинной функции  $\Lambda_{\mathbf{p}}(\mathbf{q}, \omega)$  в самосогласованном хартри-фоковском

приближении и находили приближенные решения этого уравнения вариационным методом. Идея этого метода весьма проста и заключается в следующем. Сначала ищется некоторый функционал  $S[\Lambda]$ , который бы принимал экстремальное значение в случае, когда вершинная функция удовлетворяет уравнению (4.51). Выберем функционал  $S[\Lambda]$  в виде

$$S[\Lambda] = \sum_{\mathbf{p}} \chi_{\mathbf{p}} \Lambda_{\mathbf{p}}^2 + \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} \Lambda_{\mathbf{p}} \chi_{\mathbf{p}} v(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \chi_{\mathbf{p}'} \Lambda_{\mathbf{p}'} - 2 \sum_{\mathbf{p}} \chi_{\mathbf{p}} \Lambda_{\mathbf{p}}, \quad (5.17)$$

где для сокращения записи мы ввели обозначение

$$\chi_{\mathbf{p}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{n_{\mathbf{p}} - n_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}}{\hbar\omega - E_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} + E_{\mathbf{p}} + i\delta} \quad (5.18)$$

и опустили общие аргументы  $(\mathbf{q}, \omega)$  у функций  $\chi_{\mathbf{p}}(\mathbf{q}, \omega)$  и  $\Lambda_{\mathbf{p}}(\mathbf{q}, \omega)$ . Варьируя (5.17) по  $\Lambda_{\mathbf{p}}$ , получаем

$$\frac{\delta S[\Lambda]}{\delta \Lambda_{\mathbf{p}}} = 2\chi_{\mathbf{p}} \left[ \Lambda_{\mathbf{p}} - 1 + \sum_{\mathbf{p}'} v(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \chi_{\mathbf{p}'} \Lambda_{\mathbf{p}'} \right]. \quad (5.19)$$

Сравнивая (5.19) с (4.51), мы видим, что если  $\Lambda_{\mathbf{p}}$  является решением интегрального уравнения (4.51), то в этом случае функционал (5.17) действительно принимает экстремальное значение. Далее используется вариационный принцип, а именно, ищется наилучшее «решение» уравнения (4.51) локального типа  $\Lambda(\mathbf{q}, \omega)$ , которое не зависит от волнового вектора  $\mathbf{p}$ . На классе таких локальных вершинных функций функционал (5.17) имеет вид

$$S[\Lambda] = \Lambda^2 \left[ \sum_{\mathbf{p}} \chi_{\mathbf{p}} + \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} v(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \chi_{\mathbf{p}} \chi_{\mathbf{p}'} \right] - 2\Lambda \sum_{\mathbf{p}} \chi_{\mathbf{p}},$$

и он принимает экстремальное значение при

$$\Lambda = \sum_{\mathbf{p}} \chi_{\mathbf{p}} \left[ \sum_{\mathbf{p}} \chi_{\mathbf{p}} + \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} v(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \chi_{\mathbf{p}} \chi_{\mathbf{p}'} \right]^{-1}. \quad (5.20)$$

Используя (5.20), (4.52) и (4.53), для поправки на локальное поле окончательно находим

$$G(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{v(\mathbf{q})} \left[ \frac{1}{\tilde{\chi}(\mathbf{q}, \omega)} - \frac{1}{\chi_0(\mathbf{q}, \omega)} + \frac{2}{\tilde{\chi}^2(\mathbf{q}, \omega)} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} v(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \chi_{\mathbf{p}}(\mathbf{q}, \omega) \chi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{q}, \omega) \right], \quad (5.21)$$

где введено обозначение

$$\tilde{\chi}(\mathbf{q}, \omega) = 2 \sum_{\mathbf{p}} \chi_{\mathbf{p}}(\mathbf{q}, \omega).$$

Приближение (5.20) для вершинной функции было впервые получено Лангретом<sup>64</sup> (правда, в этой работе вместо  $v(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$  предлагалось использовать экранированный потенциал  $4\pi e^2 / [(\mathbf{p} - \mathbf{p}')^2 + K_0^2]$ ). Что касается работы Раджагопала и Джейна<sup>72</sup>, то в ней учет кулоновского взаимодействия производился с точностью до членов первого порядка по  $v(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$ . Принимая во внимание (4.43) и (5.18), в этом приближении для первого члена в фигурных скобках в (5.21) имеем

$$\frac{1}{\tilde{\chi}(\mathbf{q}, \omega)} \approx \frac{1}{\chi_0(\mathbf{q}, \omega)} - \frac{2}{\chi_0^2(\mathbf{q}, \omega)} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} v(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \frac{(n_{\mathbf{p}} - n_{\mathbf{p}+\mathbf{q}})(n_{\mathbf{p}'} - n_{\mathbf{p}'+\mathbf{q}})}{(\hbar\omega - \varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} + \varepsilon_{\mathbf{p}} + i\delta)^2}, \quad (5.22)$$

тогда как третий член в скобках достаточно положить равным

$$-\frac{2}{\chi_0^2(\mathbf{q}, \omega)} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} v(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \frac{(n_{\mathbf{p}}-n_{\mathbf{p}+\mathbf{q}})(n_{\mathbf{p}'}-n_{\mathbf{p}'+\mathbf{q}})}{(\hbar\omega-\varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}+\varepsilon_{\mathbf{p}}+i\delta)(\hbar\omega-\varepsilon_{\mathbf{p}'+\mathbf{q}}+\varepsilon_{\mathbf{p}'}+i\delta)}. \quad (5.23)$$

Подставляя (5.22) и (5.23) в (5.21), немедленно приходим к формуле (5.14).

Отметим, что в работе <sup>72</sup> Раджагопал и Джейн в таком же приближении нашли формулы для спиновой и орбитальной магнитной восприимчивости системы взаимодействующих электронов.

Динамическая поправка на локальное поле (5.14) фигурирует также в работе Дхарма-вардана <sup>73</sup> (см. формулу (4.6с) цитируемой работы), в которой для нахождения функции линейного отклика используется развитый Зубаревым <sup>74</sup> формализм двухвременных функций Грина, а для оценки массовых операторов применяется подход Тябликова и Бонч-Бруевича <sup>75</sup>, основанный на теории возмущений. В работе <sup>73</sup> приводится также анализ не учитываемых в формуле (5.14) вкладов в функцию  $G(\mathbf{q}, \omega)$  второго порядка по кулоновскому взаимодействию, которые обусловлены уже трехчастичными корреляциями, и показано, что эти вклады не малы. К такому же выводу еще раньше пришли Гельдарт и Тейлор <sup>68</sup>.

Выражение (5.14) для функции  $G(\mathbf{q}, \omega)$  было получено, кроме того, в работе Брозенса и др. <sup>50</sup>, в которой по хартри-фоковской схеме производилось расщепление уравнения движения для вигнеровской функции распределения  $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$ , являющейся квантовомеханическим аналогом классической функции распределения Больцмана. При этом для  $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$  возникало интегральное уравнение, которое решалось с помощью описанной выше вариационной процедуры Лангрета — Раджагопала — Джейна.

Наконец, поправка на локальное поле (5.14) появилась в работе Трипати и Мандала <sup>76</sup>, которые действовали по общей схеме Тоиго и Вудруффа <sup>38</sup>, внеся в нее некоторый новый момент. Как уже отмечалось в предыдущем разделе, Тоиго и Вудруфф исходили из цепочки уравнений движения для функций Грина, берущей свое начало с уравнения для функции отклика  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ . При этом функции Грина следующего ранга приравнивались  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$  с некоторым коэффициентом пропорциональности  $A(\mathbf{q})$ , и требовалось, чтобы соответствующие интегралы по частоте совпадали. Трипати и Мандал применили тот же метод, но использовали при этом коэффициент  $A(\mathbf{q}, \omega)$ , зависящий также и от частоты. Следует отметить, что хотя такая схема расчета и обладает определенной математической элегантностью, но скрывающаяся за ней физика требует специального выяснения.

Таким образом, мы видим, что приближение (5.14) для поправки на локальное поле оказывается весьма «популярным», и к нему приводит целый ряд часто трудно сопоставимых друг с другом теоретических методов. В рамках развитого нами в этом разделе подхода хорошо видно, однако, что это приближение является все еще довольно грубым, и оно соответствует наиболее простому рассмотрению задачи, когда в операторе кулоновского взаимодействия (5.4) отбрасывается первый член, который вовсе не является малым. Тем не менее поведение диэлектрической проницаемости с поправкой на локальное поле (5.14) характеризуется качественно новыми чертами, заслуживающими тщательного изучения. Так, в работе Брозенса и др. <sup>77</sup> были проведены расчеты действительной части  $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ , а также динамического структурного фактора. Как показали эти расчеты, важной качественной особенностью диэлектрической проницаемости с поправкой на локальное поле (5.14) является то, что она дает плазмонную ветвь, не проникающую с ростом волнового вектора в область

рождения одиночных электронно-дырочных пар. Вместо этого плазменная ветвь асимптотически приближается к границе  $\hbar\omega/\varepsilon_F = 2(q/k_F) + (q/k_F)^2$  континуума однопарных возбуждений, так что при этом, например, при  $q = 1,5k_F$  плазмоны все еще сохраняются как хорошо определенные коллективные возбуждения даже при  $r_s = 3$ . В работе Трипати и др.<sup>78</sup> было показано, что в рамках рассматриваемого приближения статический структурный фактор  $S(q)$  обнаруживает максимум при  $q \approx 2k_F$  для всех значений параметра  $r_s$  в диапазоне металлических плотностей. Это указывает на то, что в системе взаимодействующих электронов при этих плотностях устанавливается ближний порядок, и, таким образом, эта система скорее сходна с жидкостью, чем с газом. При дальнейшем росте  $r_s$  максимум при  $q \approx 2k_F$  на кривой  $S(q)$  становится еще более резким, а кроме того, появляются дополнительные максимумы при  $q > 2k_F$ , свидетельствующие об установлении корреляций между все более далекими соседями. Однако остается неизвестным, в какой мере можно доверять указанному поведению статического структурного фактора при больших  $q$  и больших  $r_s$ , поскольку расчеты функции парных корреляций  $g(r)$ , проведенные Мандалом и др.<sup>79</sup>, показывают, что в рассматриваемом приближении значения  $g(0)$  становятся отрицательными при  $r_s \gtrsim 4$ .

## 6. ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ И ТЕОРИЯ ПРОСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Рассмотренная в предыдущих разделах однородная система взаимодействующих электронов, движущихся на фоне нейтрализующего положительного заряда, является, конечно, чисто модельной и в природе не реализуется. Тем не менее существуют реальные объекты, для описания свойств которых можно легко адаптировать теорию однородного электронного газа. Наиболее важным примером таких систем являются простые металлы.

Многие элементы, имеющие в атомном состоянии незаполненные  $s$  и  $p$  электронные оболочки, образуя металл, коллективизируют все свои валентные электроны и превращаются в своеобразную двухкомпонентную электрон-ионную плазму. Размеры ионных остовов в таких металлах, как правило, малы по сравнению с параметром решетки, вследствие чего прямое межионное взаимодействие представляет собой в основном чисто кулоновское отталкивание точечных зарядов  $+Ze$ , где  $Z$  — число валентных электронов, отданных атомом металла в зону проводимости. Устойчивость как ионной, так и электронной подсистем обеспечивается за счет их взаимодействия друг с другом.

Для создания количественной теории металлического состояния необходимо прежде всего конкретизировать такую важную характеристику, как потенциал электрон-ионного взаимодействия. Мы предельно сократим обсуждение этого далеко не простого вопроса, с решением которого связано развитие целого направления в теории металлов. Отметим лишь, что для описания эффективного электрон-ионного взаимодействия в простых металлах, основные свойства которых обусловлены в первую очередь характером поведения электронов проводимости в области пространства вне ионных остовов, очень полезной оказывается концепция псевдопотенциала (или модельного потенциала)<sup>80,81</sup>. В промежутках между ионами суммарный потенциал, действующий на электрон, сильно сглажен, и волновая функция электрона имеет вид, близкий к плоской волне. Поэтому при описании поведения электронов в этой области пространства оказывается возможным заменить истинный кулоновский потенциал ионов, вообще говоря, отнюдь не малый, некоторым относительно слабым псевдопотен-

циалом, обладающим теми же свойствами рассеяния. В этом случае расчет электронных свойств металла можно начинать с рассмотрения однородного электронного газа, учитывая затем влияние слабого электрон-ионного взаимодействия по теории возмущений. В простейшем варианте метода псевдопотенциала, анализом которого мы и ограничимся, предполагается, что псевдопотенциал является локальным оператором и эффективное электрон-ионное взаимодействие может быть записано в следующем виде:

$$V_{ei} = \sum_{jn} V(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_n) = \sum_{\mathbf{q}} V(\mathbf{q}) \sum_{jn} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_n)}; \quad (6.1)$$

здесь  $\mathbf{r}_j$  и  $\mathbf{R}_n$  — координаты  $j$ -го электрона и  $n$ -го иона соответственно, а  $V(\mathbf{q})$  — формфактор электрон-ионного псевдопотенциала, который является характеристикой индивидуального иона и считается заданным.

Как известно, концепция псевдопотенциала первоначально возникла в рамках проблемы расчета электронной зонной структуры<sup>80</sup>, однако в дальнейшем плодотворность этой идеи была продемонстрирована и в расчетах других характеристик простых металлов, таких, как энергия связи и фононные спектры<sup>6,81</sup>. Формирование фононного спектра металла является очень сложным процессом, в котором существенную роль играют взаимодействия между всеми имеющимися в металле частицами. При этом особенно важная роль принадлежит эффектам экранирования, обусловленным межэлектронным взаимодействием. Влияние этих эффектов на фононный спектр простого металла мы и рассмотрим в этом разделе.

С учетом сформулированных выше представлений о простом металле можно в следующем виде записать для него модельный гамильтониан:

$$H = \sum \frac{\mathbf{p}_n^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{n \neq n'} \frac{Z^2 e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}|} + \sum_j \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} + \sum_{jn} V(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_n). \quad (6.2)$$

Вычисление фононного спектра металла на основе гамильтониана (6.2) обычно проводится в рамках адиабатического приближения, впервые предложенного Борном и Оппенгеймером<sup>82</sup>. Это приближение базируется на следующих физических соображениях. Из-за большой разницы в массах электронов и ионов характерные скорости электронов проводимости в металлах намного превышают скорости ионов. Поэтому, исследуя движение электронов, можно в первом приближении считать ионы покоящимися в некоторой заданной конфигурации  $\{\mathbf{R}_n\}$ . С другой стороны, рассматривая движение ионов, мы получим хорошее приближение, если все величины, зависящие от электронных переменных и влияющие на динамику ионной подсистемы, заменим их средними значениями, вычисленными для соответствующих конкретных конфигураций ионов. Таким образом, в рамках адиабатического приближения эффективная потенциальная энергия ионной подсистемы  $U_{\text{eff}}(\{\mathbf{R}_n\})$  может быть представлена в виде суммы прямого кулоновского межйонного взаимодействия  $U_{11}(\{\mathbf{R}_n\})$  и средней энергии электронов  $E_0(\{\mathbf{R}_n\})$  при заданной конфигурации ионов  $\{\mathbf{R}_n\}$ :

$$U_{\text{eff}}(\{\mathbf{R}_n\}) = U_{11}(\{\mathbf{R}_n\}) + E_0(\{\mathbf{R}_n\}).$$

При практическом нахождении спектра решеточных колебаний из  $U_{\text{eff}}(\{\mathbf{R}_n\})$  выделяют гармоническую часть (квадратичную по малым отклонениям ионов  $\mathbf{u}_n$  от их равновесных положений в решетке) и решают в дальнейшем систему классических уравнений движения Ньютона для ионов

$$M \ddot{\mathbf{u}}_n = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_n} U_{\text{eff}}(\{\mathbf{R}_n\}). \quad (6.3)$$

В этом уравнении справа стоит эффективная сила, действующая на  $n$ -й ион со стороны других ионов и электронов.

Наиболее трудный момент в такой схеме расчета состоит в нахождении разумной приближенной оценки средней энергии электронов  $E_0(\{R_n\})$  для заданной ионной конфигурации. В теории простых металлов в качестве нулевого приближения для этой величины принимается энергия основного состояния однородного взаимодействующего электронного газа, а вклад от электрон-ионного взаимодействия учитывается в виде ряда теории возмущений по степеням псевдопотенциала  $V(q)$ . Наиболее последовательно эта процедура была проведена в рамках многочастичного подхода к электронной подсистеме в серии работ Е. Г. Бровмана и Ю. М. Кагана (см. обзор <sup>6</sup>), где было показано, что квадратичный по  $V(q)$  вклад в  $E_0(\{R_n\})$  ответствен в динамике решетки за парные межионные взаимодействия, в то время как вклады более высокого порядка по  $V(q)$  эквивалентны многочастичным ион-ионным силам, свидетельствующим о наличии в металлах своеобразной ковалентной связи. Тщательный анализ этих многоионных взаимодействий, проведенный Бровманом и Каганом, показал, что с их помощью удастся разрешить проблему сжимаемости и вопрос о нарушении соотношений Коши для упругих постоянных металла. Обнаружилось также, что эти взаимодействия должны приводить к определенному рода аномалиям в фоновых спектрах металлов.

Ясно, что при вычислении средней электронной энергии  $E_0(\{R_n\})$ , а следовательно, и эффективного межионного потенциала учет обменно-корреляционных эффектов в электронной подсистеме представляет собой крайне трудную задачу. Из-за наличия электрон-ионного взаимодействия эта задача оказывается существенно сложнее, чем, скажем, расчет диэлектрической проницаемости однородного электронного газа. Что касается парных межионных взаимодействий, отвечающих учету псевдопотенциала  $V(q)$  во втором порядке теории возмущений, то они полностью описываются с помощью ДП однородного электронного газа. Это позволяет при их вычислении использовать уже имеющиеся приближенные выражения для ДП, учитывающие эффекты обмена и корреляции. Для расчета же непарных многоионных взаимодействий требуется знание нелинейных поляризуемостей взаимодействующего электронного газа. Сколько-нибудь последовательной процедуры учета обменно-корреляционных эффектов при нахождении нелинейных поляризуемостей электронного газа до сих пор не разработано. Поэтому в большинстве работ при вычислении многоионных непарных сил фактически ограничиваются рамками приближения хаотических фаз <sup>6,83-85</sup>. В последнее время на основе формализма функционалов плотности <sup>61</sup> предпринимались попытки <sup>86-88</sup> в равной мере учесть обменно-корреляционные эффекты в расчетах как линейной, так и нелинейной поляризуемости. В дальнейшем мы еще вернемся к обсуждению этого вопроса, но прежде изложим метод вычисления электронного вклада в эффективное ион-ионное взаимодействие, основанный на идеях, близких к тем, которые использовались в четвертом разделе.

В полном соответствии с духом адиабатического приближения и с учетом явного вида (6.1) потенциала электрон-ионного взаимодействия мы можем сразу же выписать следующую очевидную формулу для эффективной силы, действующей со стороны электронов на  $n$ -й ион:

$$F_{el}(R_n) = -i \sum_q q V^*(q) e^{iqR_n} \left\langle \sum_j e^{-iqr_j} \right\rangle_{\{R_n\}}, \quad (6.4)$$

где условие скобки означает усреднение по состояниям электронной подсистемы, реализующимся в заданной ионной конфигурации.  $\{R_n\}$ .

Усредняемая характеристика электронной подсистемы

$$n_e(\mathbf{q}) = \sum_j e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} \quad (6.5)$$

представляет собой фурье-компоненту оператора плотности числа электронов. Таким образом, для нахождения эффективной силы (6.4) нам нужно фактически знать лишь среднее распределение индуцированной плотности в системе взаимодействующих электронов, в которую введены ионы в конфигурации  $\{\mathbf{R}_n\}$ .

Для решения этой задачи мы применим метод самосогласованного поля, который использовался нами в разделе 4 при выводе выражения для диэлектрической функции Тоиги и Вудруффа. В данном случае, в силу статического характера возмущения электронной подсистемы неподвижными ионами, нам нужно найти стационарные решения одночастичного уравнения Шрёдингера, в котором суммарная потенциальная энергия электрона определяется выражением

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} V(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_n e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} + V_e(\mathbf{r}); \quad (6.6)$$

здесь  $V_e(\mathbf{r})$  — потенциальная энергия электрона в самосогласованном поле от остальных электронов, для нахождения которой мы воспользуемся уравнением (4.4). Чтобы в явном виде учесть общую электронейтральность системы, мы условимся считать, что фурье-компоненты фигурирующих в (6.6) потенциалов не имеют составляющих с нулевым волновым вектором, т. е. что  $V(\mathbf{q} = 0) = V_e(\mathbf{q} = 0) = 0$ .

С точностью до членов второго порядка по возмущению (6.6) решения одноэлектронного уравнения Шрёдингера имеют вид

$$\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \approx c_{\mathbf{q}} \frac{e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} \left[ 1 + \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{\text{eff}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\varepsilon_{\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{q}+\mathbf{k}}} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{p}} \frac{V_{\text{eff}}(\mathbf{k}-\mathbf{p})! V_{\text{eff}}(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{(\varepsilon_{\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{q}+\mathbf{k}})(\varepsilon_{\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{q}+\mathbf{p}})} \right], \quad (6.7)$$

где  $c_{\mathbf{q}}$  — нормировочный множитель. Формула (6.7) позволяет сразу же выписать выражение для искомого среднего значения оператора фурье-компоненты электронной плотности (6.5):

$$\langle n_e(\mathbf{q}) \rangle_{\{\mathbf{R}_n\}} \approx \chi_0(\mathbf{q}) V_{\text{eff}}(\mathbf{q}) + \sum_{\mathbf{k}} J^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) V_{\text{eff}}^*(\mathbf{k}) V_{\text{eff}}(\mathbf{k} + \mathbf{q}); \quad (6.8)$$

здесь  $\chi_0(\mathbf{q})$  — статическая функция Линдхарда, а через  $J^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$  обозначена функция

$$J^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = 2 \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} \left[ \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{k}})(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}-\mathbf{q}})} + \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{q}})(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{k}+\mathbf{q}})} + \frac{1}{(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}-\mathbf{k}-\mathbf{q}})(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}-\mathbf{k}})} \right], \quad (6.9)$$

впервые введенная в работе Кагана и Бровмана<sup>89</sup> и называемая трех-полюсником. Явное выражение для трехполюсника приводится в обзоре<sup>6</sup>. Как видно из формулы (6.4), приближение (6.8) для индуцированной электронной плотности позволяет установить вид эффективного межйонного взаимодействия с точностью до членов третьего порядка по формфактору электрон-ионного псевдопотенциала, и тем самым получить представление о трехчастичных межйонных взаимодействиях.

Нам осталось найти входящие в (6.8) фурье-компоненты  $V_{\text{eff}}(\mathbf{q})$ , что можно сделать с помощью уравнений (4.4), (6.6) и (6.7). Чтобы легче было проследить схему такого расчета, мы учтем сначала лишь первый член в уравнении (4.4), отвечающий самосогласованному полю Хартри.



Это упрощение соответствует использованию приближения хаотических фаз.

В ПХФ основная часть расчета нами уже фактически проведена, поскольку хартриевский вклад в потенциал  $V_e(\mathbf{q})$  определяется выражением

$$V_e^H(\mathbf{q}) = v(\mathbf{q}) \langle n_e(\mathbf{q}) \rangle_{\{\mathbf{R}_n\}}. \quad (6.10)$$

Из условия самосогласования (6.6), используя для  $V_e(\mathbf{q})$  приближение (6.10) и учитывая (6.8), приходим к следующему интегральному уравнению для искомого фурье-компонента:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{q}) \approx \frac{V(\mathbf{q})}{\varepsilon_{\text{ПХФ}}(\mathbf{q})} \sum_n e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} + \frac{v(\mathbf{q})}{\varepsilon_{\text{ПХФ}}(\mathbf{q})} \sum_{\mathbf{k}} J^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) V_{\text{eff}}^*(\mathbf{k}) V_{\text{eff}}(\mathbf{k} + \mathbf{q}), \quad (6.11)$$

где  $\varepsilon_{\text{ПХФ}}(\mathbf{q})$  — диэлектрическая проницаемость в ПХФ. Нам нужно найти решение уравнения (6.11) с точностью до членов, квадратичных по форм-фактору электрон-ионного псевдопотенциала  $V(\mathbf{q})$ . Эта задача легко решается методом итераций, и в результате мы получаем

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{q}) \approx \frac{V(\mathbf{q})}{\varepsilon_{\text{ПХФ}}(\mathbf{q})} \sum_n e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} + \frac{v(\mathbf{q})}{\varepsilon_{\text{ПХФ}}(\mathbf{q})} \sum_{\mathbf{k}} J^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \frac{V^*(\mathbf{k})}{\varepsilon_{\text{ПХФ}}(\mathbf{k})} \frac{V(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon_{\text{ПХФ}}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} \sum_m e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{q})\mathbf{R}_m}. \quad (6.12)$$

Наконец, подставляя (6.12) в (6.8) и учитывая (6.4), приходим к следующему выражению для эффективной силы, действующей со стороны ионов и электронов на  $n$ -й ион:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\text{eff}}(\mathbf{R}_n) \approx & -i \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q} \left[ Z^2 v(\mathbf{q}) + \chi_0(\mathbf{q}) \frac{|V(\mathbf{q})|^2}{\varepsilon_{\text{ПХФ}}(\mathbf{q})} \right] e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} \sum_m e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_m} - \\ & -i \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \mathbf{q} J^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \frac{V^*(\mathbf{q})}{\varepsilon_{\text{ПХФ}}(\mathbf{q})} \frac{V^*(\mathbf{k})}{\varepsilon_{\text{ПХФ}}(\mathbf{k})} \frac{V(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\varepsilon_{\text{ПХФ}}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} \sum_m e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_m} \sum_{m'} e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{q})\mathbf{R}_{m'}}. \end{aligned} \quad (6.13)$$

Первый член в правой части формулы (6.13) описывает парные силы эффективного межйонного взаимодействия, которые складываются из прямого кулоновского отталкивания между ионами и из их косвенного притяжения через посредство электронов проводимости (функция  $\chi_0(\mathbf{q})$  отрицательна при всех  $\mathbf{q}$ ). Этот член определяет доминирующий вклад в полное межйонное взаимодействие и он играет основную роль в формировании фононного спектра простого металла. Член третьего порядка по  $V(\mathbf{q})$  в выражении (6.13) описывает эффективные силы ковалентного типа, отвечающие косвенному взаимодействию одного иона сразу с двумя другими. По своей структуре этот член в точности соответствует аналогичному члену в теории Бровмана и Кагана. Его принципиальная роль в динамике решетки простого металла обсуждается в обзоре <sup>6</sup>. Напомним, что формула (6.13) получена в приближении, в котором не принимался во внимание второй член в уравнении (4.4) для потенциала  $V_e(\mathbf{r})$ . Ниже мы увидим, как изменится выражение для  $\mathbf{F}_{\text{eff}}(\mathbf{R}_n)$  при учете обменных и корреляционных процессов в электронной подсистеме.

Подставляя одноэлектронные состояния (6.7) во второй член в формуле (4.4) после довольно громоздких, но в принципе несложных алгебраиче-

ских преобразований, приходим к следующему выражению для фурье-компоненты обменно-корреляционной поправки в потенциал  $V_e(\mathbf{q})$ :

$$V_e^{xc}(\mathbf{q}) = -v(\mathbf{q}) G(\mathbf{q}) \chi_0(\mathbf{q}) V_{\text{eff}}(\mathbf{q}) + \\ + \frac{v(\mathbf{q})}{N} \sum_{\mathbf{k}} [G(\mathbf{k}) + g(\mathbf{k}, \mathbf{q})] \chi_0(\mathbf{k}) \chi_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}) V_{\text{eff}}^*(\mathbf{k}) V_{\text{eff}}(\mathbf{k} + \mathbf{q}); \quad (6.14)$$

здесь  $G(\mathbf{q})$  — статическая поправка на локальное поле Тоиги и Вудруффа, а через  $g(\mathbf{k}, \mathbf{q})$  обозначена функция, определяемая выражением

$$\chi_0(\mathbf{k}) \chi_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}) g(\mathbf{k}, \mathbf{q}) =$$

$$= 2 \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} \frac{\mathbf{q}(\mathbf{p}' - \mathbf{p})}{|\mathbf{p}' - \mathbf{p}|^2} \frac{n_{\mathbf{p}} - n_{\mathbf{p} + \mathbf{k}}}{\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p} + \mathbf{k}}} \left( \frac{n_{\mathbf{p}'} - n_{\mathbf{p}' + \mathbf{k} + \mathbf{q}}}{\varepsilon_{\mathbf{p}'} - \varepsilon_{\mathbf{p}' + \mathbf{k} + \mathbf{q}}} + 2 \frac{n_{\mathbf{p}'} - n_{\mathbf{p}' + \mathbf{q}}}{\varepsilon_{\mathbf{p}'} - \varepsilon_{\mathbf{p} + \mathbf{q}}} \right). \quad (6.15)$$

Дальнейший расчет производится в полной аналогии со схемой, использовавшейся выше при получении результата в ПХФ, с той лишь разницей, что теперь  $V_e(\mathbf{q})$  определяется суммой выражений (6.10) и (6.14). В результате получаем следующее выражение для эффективной силы, действующей на  $n$ -й ион:

$$F_{\text{eff}}(\mathbf{R}_n) \approx -i \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q} \left[ Z^2 v(\mathbf{q}) + \chi_0(\mathbf{q}) \frac{|V(\mathbf{q})|^2}{\tilde{\varepsilon}(\mathbf{q})} \right] e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} \sum_m e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_m} - \\ - i \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \mathbf{q} \tilde{\mathcal{J}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \frac{V^*(\mathbf{q})}{\tilde{\varepsilon}(\mathbf{q})} \frac{V^*(\mathbf{k})}{\tilde{\varepsilon}(\mathbf{k})} \frac{V(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\tilde{\varepsilon}(\mathbf{k} + \mathbf{q})} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_n} \sum_m e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_m} \sum_{\mathbf{m}'} e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{q})\mathbf{R}_{\mathbf{m}'}}; \quad (6.16)$$

здесь  $\tilde{\varepsilon}(\mathbf{q})$  — эффективная диэлектрическая проницаемость (4.10) в статическом случае  $\omega = 0$ , а  $\tilde{\mathcal{J}}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$  — перенормированный трехполюсник, который дается формулой

$$\tilde{\mathcal{J}}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = [1 + v(\mathbf{q}) G(\mathbf{q}) \chi_0(\mathbf{q})] J^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) + \\ + \frac{1}{N} v(\mathbf{q}) \chi_0(\mathbf{q}) \chi_0(\mathbf{k}) \chi_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}) [G(\mathbf{k}) + g(\mathbf{k}, \mathbf{q})]. \quad (6.17)$$

Отметим, что формула (6.16) получена для произвольной конфигурации ионов  $\{\mathbf{R}_n\}$ , в силу чего она может быть использована в достаточно общем случае. В задаче о динамике устойчивой регулярной решетки, в которой ионы совершают малые колебания относительно своих равновесных положений, входящие в (6.16) экспоненты можно разложить в ряд по смещениям ионов, причем в гармоническом приближении достаточно ограничиться линейными по смещениям членами. Это сразу же дает силовую матрицу, с помощью которой по стандартной процедуре находится динамическая матрица. Диагонализация последней позволяет получить фононный спектр. Для конкретных расчетов в дополнение к  $V(\mathbf{q})$ , а также к известным функциям  $\chi_0(\mathbf{q})$ ,  $G(\mathbf{q})$  и  $J^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$  необходимо знать еще явный вид функции  $g(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ . Шестикратный интеграл в формуле (6.15) легко преобразуется в двукратный, который можно найти численным интегрированием. Соответствующие формулы довольно громоздки, и мы их здесь не приводим.

Достоинство приведенной выше методики расчета эффективного меж-ионного взаимодействия в простых металлах состоит в том, что она позволяет одновременно и самосогласованно находить как эффективную диэлектрическую проницаемость, определяющую линейный отклик электронно-ионной подсистемы на электрон-ионное взаимодействие, так и перенормированный трехполюсник, характеризующий нелинейную поляризуемость электронного газа с учетом эффектов обмена и корреляции. В рамках

этого метода можно, по-видимому, реально сделать еще и следующий шаг и найти явное выражение для  $F_{\text{eff}}(\mathbf{R}_n)$  с точностью до членов четвертого порядка по формфактору электрон-ионного псевдопотенциала. Ясно, однако, что по мере дальнейшего увеличения точности у нас будут возникать все более громоздкие и все менее пригодные для непосредственных расчетов формулы.

Попытки построить теорию динамики решетки простых металлов с учетом вкладов от членов высших порядков по электрон-ионному взаимодействию были предприняты в работах <sup>87,88,90</sup>. Основная идея этих работ состоит в следующем. В соответствии с теоремой Хоэнберга и Кона <sup>91</sup> энергия основного состояния электронного газа  $E_0(\{\mathbf{R}_n\})$  является функционалом электронной плотности  $n(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_n\})$ , поэтому центральная роль во всей проблеме должна отводиться как можно более точному расчету именно этой физической величины. Такой расчет осуществляется в указанных работах по следующей весьма нетривиальной схеме. Сначала решается вспомогательная задача о нахождении истинной индуцированной электронной плотности в системе взаимодействующих электронов, в которую введен один-единственный ион данного типа (практически для этой цели используется подход Слэтера — Гаспара — Кона — Шэма <sup>59-62</sup> с приближенным обменно-корреляционным потенциалом вида  $n^{1/3}(\mathbf{r})$ ). В области пространства вне ионного остова ( $r > R_c$ ) точная индуцированная плотность  $n(\mathbf{r})$  является плавно меняющейся функцией  $\mathbf{r}$ , тогда как внутри иона она испытывает частые коротковолновые осцилляции. На основе данных этого вспомогательного расчета конструируется «сглаженная» электронная плотность  $\bar{n}(\mathbf{r})$ , которая совпадает с  $n(\mathbf{r})$  при  $r > R_c$ , имеет такое же среднее по объему значение, что и  $n(\mathbf{r})$ , но уже гладко (без осцилляций) ведет себя в пределах ионного остова. Далее вводится некоторый эффективный электрон-ионный потенциал, который уже в низшем порядке теории возмущений приводит к индуцированной плотности, совпадающей со сглаженной электронной плотностью  $\bar{n}(\mathbf{r})$ . Так, в работе <sup>88</sup> были опробованы два варианта локального эффективного потенциала, а именно потенциал первого порядка  $W^{(1)}(\mathbf{q})$ , определяемый формулой

$$\bar{n}(\mathbf{q}) = \chi_0(\mathbf{q}) \frac{W^{(1)}(\mathbf{q})}{\tilde{\epsilon}(\mathbf{q})},$$

а также эффективный потенциал второго порядка  $W^{(2)}(\mathbf{q})$ , вводимый соотношением

$$\bar{n}(\mathbf{q}) = \chi_3(\mathbf{q}) \frac{W^{(2)}(\mathbf{q})}{\tilde{\epsilon}(\mathbf{q})} + \sum_{\mathbf{k}} \frac{J^{(3)}(\mathbf{k}, \mathbf{q})}{\tilde{\epsilon}(\mathbf{q})} \frac{W^{(2)*}(\mathbf{k})}{\tilde{\epsilon}(\mathbf{k})} \frac{W^{(2)}(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\tilde{\epsilon}(\mathbf{k} + \mathbf{q})};$$

здесь  $\tilde{\epsilon}(\mathbf{q})$  — статическая эффективная диэлектрическая проницаемость (4.10) (конкретно в работе <sup>88</sup> использовалась функция  $\tilde{\epsilon}(\mathbf{q})$  с поправкой на локальное поле  $G(\mathbf{q})$  Гельдарта и Тейлора <sup>68</sup>). Определенный таким образом эффективный электрон-ионный потенциал отличается от обычного псевдопотенциала, и в действительности он оказывается даже еще более слабым. Последнее обстоятельство облегчает его использование для расчетов фононных спектров, которые проводятся по той же схеме, что и в случае подхода на основе метода псевдопотенциала. Ясно, однако, что  $W(\mathbf{q})$  в силу своего определения частично вбирает в себя и эффекты от членов высшего порядка по электрон-ионному взаимодействию (например, от тех из них, которые отвечают многократному рассеянию электронов на одном и том же ионе). В целом такой подход представляется весьма перспективным, однако последовательное проведение его в жизнь наталкивается на те же трудности аккуратного учета эффектов обмена и корреляции.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В столь коротком обзоре практически невозможно рассмотреть все аспекты продолжающей активно развиваться теории системы взаимодействующих электронов, и мы поэтому сосредоточили внимание на выводе основных известных на сегодняшний день формул для диэлектрической проницаемости указанной системы. При этом мы фактически не касались такого важного вопроса, как обсуждение сравнительных достоинств тех или иных методов решения данной задачи. В настоящее время представляется весьма затруднительным привести какие-либо веские доводы относительно преимущества того или иного подхода к вычислению ДП электронного газа при промежуточных и малых плотностях. Это связано со следующими двумя обстоятельствами. Во-первых, отсутствие в задаче малого параметра делает невозможным чисто теоретический анализ степени точности различных методик вычисления  $\epsilon(q, \omega)$ . Во-вторых, система однородного электронного газа на нейтрализующем фоне в чистом виде в природе не реализуется, поэтому невозможно экспериментально проверить все следствия, вытекающие из результатов различных теоретических расчетов.

Единственная, имеющаяся в нашем распоряжении система, наиболее близко соответствующая однородному электронному газу, — это ансамбль электронов проводимости в простых металлах. Немногочисленные известные эксперименты по измерению вклада электронов проводимости в динамический структурный фактор ряда простых металлов, выполненные методом неупругого рассеяния как рентгеновских лучей<sup>92,93</sup>, так и пучка электронов<sup>34,44</sup>, по-видимому, свидетельствуют о том, что ни одно из существующих приближенных выражений для ДП не может считаться полностью удовлетворительным. Результаты этих экспериментов показывают также, что коллективный отклик электронов проводимости на зондирующий пучок скорее напоминает отклик сильно взаимодействующей жидкости, чем идеального газа. Исследование статического структурного фактора в жидком натрии и алюминии<sup>94</sup> также указывает на существование в электронной подсистеме сильного ближнего порядка, распространяющегося на расстояние до 30–40 Å. Следует, однако, отметить, что, во-первых, сами экспериментальные данные работ<sup>93,44</sup> не вполне согласуются между собой, а во-вторых, нет полной теоретической ясности в вопросе о роли электрон-ионного взаимодействия в этих явлениях.

Задача о поведении однородного электронного газа на фоне нейтрализующего положительного заряда может быть рассмотрена и в классическом пределе. Проблема изучения свойств классической сильно неидеальной плазмы в настоящее время также является предметом интенсивных теоретических исследований<sup>95</sup>. Ситуация в этой области, однако, гораздо определеннее, поскольку существуют детальные расчеты свойств классической однокомпонентной плазмы методом молекулярной динамики<sup>96,97</sup>, с которыми можно сравнивать приближенные теоретические результаты. В самое последнее время появились также молекулярно-динамические расчеты методом Монте-Карло и квантовой однокомпонентной плазмы<sup>98</sup>. В этой работе была вычислена энергия основного состояния взаимодействующего электронного газа в широком интервале значений параметра  $r_s$ . Было показано, что в электронной системе существуют три фазы: однородная неполяризованная жидкость ( $1 < r_s < 13$ ), ферромагнитная однородная жидкость с полностью поляризованными спинами ( $13 < r_s < 33$ ) и вигнеровский кристалл при  $r_s > 33$ . В работе<sup>98</sup> обнаружилось также, что сжимаемость однородного электронного газа становится отрицательной уже при  $r_s \geq 5,4$ . Это означает, во-первых, что стабильность такой

системы при соответствующих плотностях может быть обеспечена лишь за счет сжимаемости нейтрализующего фона и что, во-вторых, возникновение отрицательных значений сжимаемости при  $r_s > 5,4$  в расчетах, исходящих из конкретного выражения для диэлектрической проницаемости, нельзя рассматривать как свидетельство несостоятельности данного приближения для ДП. Безусловно, большой интерес представляет продолжение изучения свойств квантового взаимодействующего электронного газа методом Монте-Карло и, в частности, вычисление этим методом различных корреляционных функций.

В заключение авторы пользуются случаем поблагодарить В. Л. Гинзбурга, Л. В. Келдыша, Д. А. Киржница и Л. А. Максимова за ценные дискуссии и обсуждения, а также Н. А. Черноплекова за интерес, проявленный к этой работе, и ее поддержку.

Институт атомной энергии

им. И. В. Курчатова

Физический Институт им. П. Н. Лебедева

АН СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Bohm D., Pines D.— Phys. Rev., 1951, v. 85, p. 338; 1953, v. 92, p. 609.
2. Hubbard J.— Proc. Roy. Soc. (London). Ser. A, 1957, v. 243, p. 336.
3. Gell-Mann M., Brueckner K. A.— Phys. Rev., 1957, v. 106, p. 364.
4. Hedin L., Lundqvist S.— In: Solid State Physics/Ed. F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich.— N.Y.: Academic Press, 1969.— V. 23, p. 1.
5. Lundqvist S.— In: Electrons in Crystalline Solids.— Vienna: IAEA, 1973.— P. 281.
6. Бровман Е. Г., Каган Ю. М.— УФН, 1974, т. 112, с. 369.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред.— М.: Гостехиздат, 1957.
8. Агранович В. М., Гинзбург В. Л.— Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов.— М.: Наука, 1965.
9. Пайнс Д., Нозьер Ф. Теория квантовых жидкостей.— М.: Мир, 1967.
10. Martin P.— Phys. Rev., 1967, v. 161, p. 143.
11. Изуяма Т.— Prog. Theor. Phys., 1973, v. 50, p. 841.
12. Киржниц Д. А.— УФН, 1976, т. 119, с. 367.
13. Долгов О. В., Киржниц Д. А., Максимов Е. Г. О допустимом знаке статистической диэлектрической проницаемости.— Препринт ФИАН СССР.— Москва, 1979.
14. Kugler A. A.— J. Stat. Phys., 1975, v. 12, p. 35.
15. Фрадкин Е. С.— Тр. ФИАН СССР, 1965, т. 29, с. 7.
16. Wigner E. P.— Phys. Rev., 1934, v. 46, p. 1002; Trans. Faraday Soc., 1938, v. 34, p. 678.
17. Care C. M., March N. H.— Adv. Phys., 1975, v. 24, p. 101.
18. Киржниц Д. А., Непомнящий А. А.— ЖЭТФ, 1970, т. 59, с. 2203.
19. Kugamoto Y.— J. Phys. Soc. Japan, 1978, v. 44, p. 1572.
20. Kugamoto Y.— Ibid., 1978, v. 45, с. 390.
21. Fukuyama H.— Sol. State Comm., 1978, v. 26, p. 783.
22. Mermin N. P.— Ann. Phys. (N.Y.), 1962, v. 18, p. 421.
23. Wiser N., Cohen M. N.— J. Phys. Ser. C: Sol. State Phys., 1969, v. 2, p. 193.
24. Van Horn H. M.— Phys. Rev., 1967, v. 157, p. 342.
25. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах.— М.: Мир, 1965.
26. Lindhard J.— Kgl. Danske Videnskab. Selskab., Mat.-Fys. Medd., 1954, v. 28, p. 8.
27. Киржниц Д. А. Полевые методы теории многих частиц.— М.: Атомиздат, 1963.
28. Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е. Методы квантовой теории в статистической физике.— М.: Наука, 1962.
29. Шриффер Дж. Сверхпроводимость.— М.: Наука, 1970.
30. Glick A., Fegrell R. A.— Ann. Phys. (N.Y.), 1959, v. 11, p. 359.
31. Ueda S.— Prog. Theor. Phys., 1961, v. 26, p. 45.
32. Платцман Ф., Вольфф П. Волны и взаимодействия в твердых телах.— М.: Мир, 1975.

33. H ö h b e r g e r H. J., O t t o A., P e t r i E.— Sol. State Comm., 1975, v. 16, p. 175.
34. Z a c h a r i a s P.— J. Phys. Ser. C: Sol. State Phys., 1974, v. 7, p. L26; J. Phys. Ser. F: Metal Phys., 1975, v. 5, p. 645.
35. N o z i è r e s P., P i n e s D.— Nuovo Cimento, 1958, v. 9, p. 470.
36. Т а м м И. Е., Теория электричества.— М.: Наука, 0000.
37. С л э т е р Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы.— М.: Мир, 1969.
38. T o i g o F., W o o d r u f f T. O.— Phys. Rev. Ser. B, 1970, v. 2, p. 3958.
39. T o i g o F., W o o d r u f f T. O.— Ibid., 1971, v. 4, p. 374.
40. T o i g o F., W o o d r u f f T. O.— Ibid., p. 4312.
41. G e l d a r t D. J. W., R i c h a r d T. G., R a s o l t M.— Ibid., 1972, v. 5, p. 2740.
42. R a e t h e r H.— In: Springer Tracts in Modern Physics.— Berlin: Springer-Verlag, 1965.— V. 38, p. 84.
43. G i b b o n s P. C., S c h n a t t e r l y S. E., R i t s k o J. J., F i e l d s J. R.— Phys. Rev. Ser. B, 1976, v. 13, p. 2451.
44. B a t s o n P. E., C h e n C. H., S i l c o x J.— Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, p. 937.
45. N o z i è r e s P., P i n e s D.— Phys. Rev., 1958, v. 111, p. 442.
46. С и л и н В. П.— ЖЭТФ, 1959, т. 37, с. 273.
47. K a n a z a w a H., M i z a w a S., F u j i t a E.— Progr. Theory. Phys., 1960, v. 23, p. 426.
48. V o n R o o s O., S m u i d z i n a s J. S.— Phys. Rev., 1961, v. 124, p. 941.
49. R a j a g o p a l A. K., R a t h J., K i m b a l l J. C.— Ibid., Ser. B, 1973, v. 7, p. 2657.
50. B r o s e n s F., L e m m e n s L. F., D e v r e e s e J. T.— Phys. Stat. Sol. Ser. B, 1976, v. 74, p. 45.
51. G o o d m a n B., S j ö l a n d e r A.— Phys. Rev. Ser. B, 1973, v. 8, p. 200.
52. S i n g w i K. S., T o s i M. P., L a n d R. H., S j ö l a n d e r A.— Ibid., 1968, v. 176, p. 589.
53. S i n g w i K. S., S j ö l a n d e r A., T o s i M. P., L a n d R. H.— Ibid. Ser. B, 1970, v. 1, p. 1044.
54. V a s h i s h t a P., S i n g w i K. S.— Ibid., 1972, v. 6, p. 875.
55. N i k l a s s o n G., S j ö l a n d e r A., S i n g w i K. S.— Ibid., 1975, v. 11, p. 113.
56. H u b b a r d J.— Phys. Lett. Ser. A, 1967, v. 25, p. 709.
57. G e l d a r t D. J. W., V o s k o S. H.— Can. J. Phys., 1966, v. 44, p. 2137.
58. V a i s h y a J. S., G u p t a A. K.— Phys. Rev. Ser. B, 1973, v. 7, p. 4300.
59. S l a t e r J.— Ibid., 1951, v. 81, p. 385.
60. G a s p a r R.— Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 1954, v. 3, p. 263.
61. K o h n W., S h a m L.— Phys. Rev., 1965, v. 140, p. A 1133.
62. С л э т е р Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел.— М.: Мир, 1978.
63. K l e i n m a n L.— Phys. Rev., 1967, v. 160, p. 585.
64. L a n g r e t h D. C.— Ibid., 1969, v. 181, p. 753.
65. T o s i M. P.— Nuovo Cimento, 1969, v. 1, p. 160.
66. N o z i è r e s P.— Theory of Interacting Fermi Systems.— N.Y.: W. A. Benjamin, 1963.
67. G e l d a r t D. J. W., T a y l o r R.— Can. J. Phys., 1970, v. 48, p. 155.
68. G e l d a r t D. J. W., T a y l o r R.— Ibid., p. 167.
69. D a g e n s L.— J. Phys., 1971, v. 32, p. 719.
70. S h a m L. J.— Phys. Rev. Ser. B, 1973, v. 7, p. 4357.
71. D a g e n s L.— J. Phys. Ser. C: Sol. State Phys., 1971, v. 4, p. L165.
72. R a j a g o p a l A. K., J a i n K. P.— Phys. Rev., Ser. A, 1972, v. 5, p. 1475.
73. D h a r m a - w a r d a n a M. W. C.— J. Phys. Ser. C: Sol. State Phys., 1976, v. 9, p. 1919.
74. З у б а р е в Д. Н.— УФН, 1961, т. 71, с. 71.
75. Т у а б л и к о в С. В., Б о н ч - Б р у е в и ч В. Л.— Adv. Phys., 1962, v. 11, p. 317.
76. T r i p a t h y D. N., M a n d a l S. S.— Phys. Rev. Ser. B, 1977, v. 16, p. 231.
77. B r o s e n s F., D e v r e e s e J. T., L e m m e n s L. F.— Phys. Stat. Sol. Ser. B, 1977, v. 80, p. 99.
78. T r i p a t h y D. N., R a o B. K., M a n d a l S. S.— Sol. State Comm., 1977, v. 22, p. 83.
79. M a n d a l S. S., R a o B. K., T r i p a t h y D. N.— Phys. Rev. Ser. B, 1978, v. 18, p. 2524.
80. Х а р р и с о н У. Псевдопотенциалы в теории металлов.— М.: Мир, 1968.
81. Х е й н е В., К о э н М., У э й р Д. Теория псевдопотенциала.— М.: Мир, 1973.
82. B o r n M., O p p e n h e i m e r R.— Ann. d. Phys., 1927, Bd. 84, S. 457.
83. L l o y d P., S h o l l C. A.— J. Phys. Ser. C: Sol. State Phys., 1968, v. 1, p. 1620.
84. P e t h i c k C. J.— Phys. Rev. Ser. B, 1970, v. 2, p. 1789.

85. Paasch G., Rennert P.—Phys. Stat. Sol. Ser. B, **1977**, v. 83, p. 501
86. Cusak S., March N. H., Parrinello M., Tosi M. P.—J. Phys. Ser. F: Metal Phys., **1976**, v. 6, p. 749.
87. Dagens L., Rasolt M., Taylor R.—Phys. Rev. Ser. B, **1975**, v. 11, p. 2726.
88. Perdew J. P., Vosko S. H.—J. Phys. Ser. F: Metal Phys., **1976**, v. 6, p. 1421.
89. Бровман Е. Г., Каран Ю.—ЖЭТФ, **1967**, т. 52, с. 557.
90. Rasolt M., Taylor R.—Phys. Rev. Ser. B, **1975**, v. 11, p. 2717.
91. Hohenberg P., Kohn W.—Ibid., **1964**, v. 136, p. B864.
92. Eisenberger P., Platzman P. M., Pandey K. C.—Phys. Rev. Lett., **1973**, v. 31, p. 311.
93. Platzman P. M., Eisenberger P.—Ibid., **1974**, v. 33, p. 152.
94. Dobson P. J.—J. Phys. Ser. C: Sol. State Phys., **1978**, v. 11, p. L295.
95. Strongly Coupled Plasmas/Ed. G. Kalman — N.Y.: Plenum Press, 1978.
96. Hansen J. P., McDonald I. R., Pollak E. L.—Phys. Rev. Ser. A, **1975**, v. 11, p. 1025.
97. Vieillefosse P., Hansen J. P.—Ibid., **1975**, v. 12, p. 1106.
98. Ceperley D.—Ibid. Ser. B, **1978**, v. 18, p. 3126.