

УДК

ЭФФЕКТЫ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В КРИСТАЛЛАХ

Г. В. Грушевская¹, Л. И. Гурский², П. Н. Лускинович³, И. А. Лубашевский³

Вариационный принцип использован в рамках концепции квазичастиц для нахождения одноэлектронных состояний с учетом эффектов нелокальности функционала электронной плотности в электромагнитных полях.

Сложность многоэлектронных задач, каковыми являются все задачи физики твердого тела, из-за высокой размерности неизмеримо выше, чем одноэлектронной задачи. Использование результатов решения одноэлектронной задачи возможно в многоэлектронных задачах физики твердого тела в предположении движения электрона в самосогласованном одночастичном потенциале $V(\mathbf{r})$. Самосогласованный потенциал дает уравнение Пуассона, плотность одноэлектронных состояний для которого является самосогласованным решением одночастичных уравнений Хартри–Фока [1, 2]. Эти уравнения были записаны первоначально для расчета одночастичных состояний многоэлектронного атома. Уравнения типа Хартри–Фока для кристалла были предложены Коном и Шемом [3]. Их решение с учетом многочастичных эффектов, описываемых распределенным в пространстве функционалом электронной плотности, практически невозможно без дополнительных предположений. Одним из них является поиск одночастичных решений, описывающих кристалл как совокупность взаимодействующих квазичастиц [4]. Однако известная процедура нахождения самосогласованных квазичастичных состояний дает ширину энергетической зоны, завышенную в сравнении с экспериментом

¹Физический факультет, Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, г. Минск, 220030 Беларусь; E-mail: grushevskaja@bsu.by.

²Кафедра электронной техники и технологии, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, г. Минск, 220027 Беларусь.

³Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, г. Москва, 119991 Россия.

[5]. В данной работе развивается квазичастичный подход, позволяющий рассчитать одноэлектронные состояния самосогласованным образом и основанный на использовании вариационного принципа с учетом эффектов нелокальности функционала электронной плотности в кристаллах.

Вариационный принцип в зонных расчетах. Запишем уравнение для одноэлектронного гамильтониана Хартри-Фока для системы из N электронов, $N \rightarrow \infty$, движущихся в поле ядер атомов кристалла, как

$$\left[\frac{1}{2} \hat{p}_i^2 + U(r_i) + \hat{V}^{sc}(\mathbf{r}_i, \sigma_i) - \hat{\Sigma}^x(\mathbf{r}_i, \sigma_i) \right] \psi_n(k_i r_i) = (\varepsilon_n(0) + \varepsilon_n(k_i)) \psi_n(k_i r_i), \quad \hbar = 1, \quad m = 1, \quad (1)$$

где $\hat{p}_i^2/2 = -\frac{1}{2} \Delta(\mathbf{r}_i)$ – кинетическая энергия электрона в системе атомных единиц; $\Delta(\mathbf{r}_i)$ – лапласиан, записанный в точке с радиус-вектором \mathbf{r}_i , в которой находится i -й электрон со спином σ_i ; $U(r_i)$ – потенциальная энергия i -го электрона в поле ядер кристалла; \hat{V}^{sc} и $\hat{\Sigma}^x$ – операторы кулоновского и обменного взаимодействия, соответственно:

$$\hat{V}^{sc}(\mathbf{r}_i, \sigma_i) \psi_n(k_i r_i) = \sum_{m=1}^N \int \psi_m^*(k_i r'_i) v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i|) \psi_m(k_i r'_i) dr'_i \psi_n(k_i r_i), \quad (2)$$

$$\hat{\Sigma}^x(\mathbf{r}_i, \sigma_i) \psi_n(k_i r_i) = \sum_{m=1}^N \int \psi_m^*(k_i r'_i) v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i|) \psi_n(k_i r'_i) dr'_i \psi_m(k_i r_i); \quad (3)$$

$\mathbf{r}_i \equiv \{\mathbf{r}_i, \sigma_i\}$, $\psi_n(k_i r_i)$ – волновая функция, включающая спиновую и координатную часть; $v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i|)$ – потенциальная энергия взаимодействия электронов. Физический смысл операторов (2, 3) становится очевиден, если переписать их в терминах бесспиновой электронной плотности $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ и предположить, что взаимодействие v является кулоновским:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{N-1} (\psi_m^*(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}, \sigma) \psi_m(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}', -\sigma) + \psi_m^*(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}, -\sigma) \psi_m(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}', \sigma)) = \\ &= \sum_{m=1}^{(N-1)/2} \psi_m^*(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \psi_m(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'), \quad v = e^2/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|. \end{aligned} \quad (4)$$

Отсюда следует, что оператор $V^{sc} = \hat{V}^{sc} - \int |\psi_n(k_i r'_i)|^2 v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i|) dr'_i \psi_n(k_i r_i)$ дает электростатическое взаимодействие одного электрона с электронной плотностью, создаваемой оставшимися $N - 1$ электронами:

$$V^{sc} = \sum_{\sigma} \sum_{m=1}^{(N-1)/2} \int \psi_m^*(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'_i) v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i|) \psi_m(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}'_i) dr'_i \psi_n(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_i) =$$

$$= 2 \int d\mathbf{r}'_i \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}'_i, \mathbf{r}'_i)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i|} \psi_n(k_i r_i). \quad (5)$$

Аналогично получаем, что оператор $\Sigma^x = \hat{\Sigma}^x - \int |\psi_n(k_i r'_i)|^2 v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i|) d\mathbf{r}'_i \psi_n(k_i r_i)$ дает квантовый обмен:

$$\begin{aligned} \Sigma^x &= \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{N-1} \int \int d\mathbf{r}_j d\sigma_j (\psi_m^*(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j, \sigma_j) \psi_m(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i, -\sigma_j) \delta(\sigma_j - \sigma_i) + \\ &+ \psi_m^*(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i, -\sigma_j) \psi_m(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j, \sigma_j) \delta(\sigma_j - \sigma_i)) v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \psi_n(k_i \cdot \mathbf{r}_j, \sigma_j) = \\ &= \int d\mathbf{r}_j \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_n(k_i r_j). \end{aligned} \quad (6)$$

Так как операторы \hat{V}^{sc} и $\hat{\Sigma}^x$ вычитаются друг из друга, то в выражение (1) входят только электростатическое взаимодействие и квантовый обмен. Уравнение (1) записано в представлении, где матричный множитель Лагранжа диагонализуется [6, 7].

Величина $\varepsilon_n(k_i)$, входящая в разложение $E_n(k_i) = f(\varepsilon_n(0)) + \varepsilon_n(k_i)$ для n -го собственного значения $E_n(k_i)$ гамильтониана N -частичной системы в приближении Хартри–Фока, определяет энергетическую n -ю зону. Величина $\varepsilon_n(0)$ задает экстремум $\text{Extr} E_n(k_i) = f(\varepsilon_n(0))$ n -й зоны, называемый “дном” (“верхом”) энергетической зоны (наиболее низким (высоким) энергетическим уровнем в n -й зоне), где f – неизвестная функция. Физический смысл $\varepsilon_n(k_i)$ в рамках квазичастичной концепции – это энергия квазичастичного возбуждения.

Возьмем в качестве $\varepsilon_n(0)$ и базисного набора функций, по которому строится разложение пробной функции $\tilde{\psi}_n(\mathbf{k}_1 \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{k}_N \mathbf{r}_N)$ n -й зоны, решение одноэлектронной задачи для атомной области в рамках приближения ячеистых потенциалов [8]. Тогда вариационный принцип реализуется в виде следующего выражения:

$$\delta \varepsilon_n[\tilde{\psi}_n] = 0, \quad (7)$$

которое не является строго определенным, поскольку используется при нахождении возбужденных состояний, для которых, как правило, неизвестен базисный набор функций [7].

Покажем, что вариационный принцип нахождения возбужденных состояний в форме (7) можно сделать строго определенным. Так как по определению экстремум функционала $\varepsilon_n[\tilde{\psi}_n]$ должен с точностью до $f(\varepsilon_n(0))$ совпадать с экстремумом функционала $E_n[\tilde{\psi}_n]$, то имеем следующее равенство вариаций:

$$\delta \varepsilon_n[\tilde{\psi}_n] = \delta E_n[\tilde{\psi}_n] = 0, \quad (8)$$

где $E_n[\tilde{\psi}_n]$ является выражением

$$E_n[\tilde{\psi}_n] = \frac{1}{Z} \int \tilde{\psi}_n^* \hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \tilde{\psi}_n d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N, \quad Z = \int \tilde{\psi}_n^* \tilde{\psi}_n d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N; \quad (9)$$

$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ – гамильтониан системы с N электронами.

Неоднозначность вариации (8) заключается лишь в произволе расположения экстремума $f(\varepsilon_n(0))$ энергетической зоны, поскольку вариационная процедура для одноэлектронной задачи строго определена. Если симметрия атомных областей определена и разбиение на ячейки кристаллического пространства однозначно, то, в принципе, этот произвол легко убрать, используя концепцию квазичастиц, согласно которой

$$\varepsilon_n(k_i) = \varepsilon_n(-k_i). \quad (10)$$

Из выражений (8) и (10) следует, что дополнительное варьирование экстремума $f(\varepsilon_n(0))$ зоны приводит к самосогласованной процедуре выбора параметра $\varepsilon_n(0)$ и позволяет преобразовать вариационный принцип (8) нахождения невзаимодействующих квазичастичных состояний к строго определенному выражению

$$\delta E_n[\tilde{\psi}_n] = 0, \quad \delta f[\tilde{\psi}_n] = 0. \quad (11)$$

Найдем экстремум $\text{Ext} E_n(k_i)$ энергетической зоны методом функционала матрицы плотности.

Вторично квантованная матрица плотности. Уравнения квантовой механики могут быть записаны не для волновой функции, а для матрицы плотности ρ [9]. Оператор ρ является проективным оператором для чистых состояний и может быть представлен в обозначениях кэт(бра)-векторов Дирака как $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$. Если оператор ρ известен, то можем найти, по определению, энергию E системы из N частиц, описываемую гамильтонианом $\hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ и волновой функцией $|\psi\rangle$ в виде

$$E = \text{Sp} \rho \hat{H}. \quad (12)$$

Введем n -мерную матрицу плотности ρ_n

$$\begin{aligned} \rho_n(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_n; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) &= \\ &= \frac{N!}{(N-n)!} \int d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N \langle \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_n, \mathbf{r}_{n+1}, \dots, \mathbf{r}_N | \psi \rangle \langle \psi | \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{r}_{n+1}, \dots, \mathbf{r}_N \rangle, \end{aligned} \quad (13)$$

имеющую смысл n -частичной редуцированной координатной функции распределения [10], поскольку, по определению, она имеет нормировку

$$\text{Sp} \rho_n = \frac{N!}{(N-n)!}, \quad n = 1, \dots, N. \quad (14)$$

Рассмотрим систему из N электронов с парным взаимодействием $\sum_{i>j=1}^N v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_j|)$. Тогда, так как проективные операторы обладают свойством: $\rho^2 = \rho$ и $\rho^* = \rho$, выражение (12) преобразуется к виду:

$$E = \text{Sp} \rho \left(\hat{H}_0 + \sum_{i>j=1}^N v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right) = \text{Sp} \rho \sum_{i=1}^N \hat{h}(\mathbf{r}_i) + \text{Sp} |\rho|^2 \sum_{i>j=1}^N v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (15)$$

где $\hat{h}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2} \hat{p}_i^2 + U(r_i)$. Так как невозмущенный гамильтониан \hat{H}_0 состоит из независимых одночастичных слагаемых и взаимодействие частиц является парным, то в уравнение (15) входит операция взятия следа матриц вида $A_{r_n, r'_n} \equiv A(r_n, r'_n)$, $n = 1, 2$:

$$E = \text{Sp} \sum_{i=1}^N \hat{h}(\mathbf{r}_i) \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \langle \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N | \psi \rangle \langle \psi | \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \rangle + \frac{1}{2} \text{Sp} \sum_{i>j=1}^N v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \times \\ \times \left[\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N | \psi \rangle \langle \psi | \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \rangle \right]^2 + \\ + \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \langle \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N | \psi \rangle \langle \psi | \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \rangle \right]. \quad (16)$$

Воспользовавшись равенством для скалярного произведения одинаковых векторов $\mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = |\mathbf{k}|^2$, преобразуем уравнение (16) и получим:

$$E = \text{Sp} \hat{h}(\mathbf{r}_1) N \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \langle \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N | \psi \rangle \langle \psi | \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \rangle + \frac{1}{4} \text{Sp} v(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) N(N-1) \times \\ \times \left[\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N | \psi \rangle \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \langle \psi | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N \rangle \langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \psi \rangle \langle \psi | \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \rangle + \right. \\ \left. + \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \langle \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N | \psi \rangle \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \langle \psi | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N \rangle \langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \psi \rangle \langle \psi | \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \rangle \right]. \quad (17)$$

Легко видеть, что в правой части уравнения (17) первое слагаемое содержит редуцированную одночастичную матрицу плотности ρ_1 в качестве множителя. Поэтому после некоторых очевидных преобразований уравнение (17) можно переписать в виде:

$$E = \text{Sp} \hat{h}(\mathbf{r}_1) \rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \text{Sp}v(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) N(N-1) \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \langle \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N | \psi \rangle \langle \psi | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N \rangle \times \\
& \quad \times \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \psi \rangle \langle \psi | \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \rangle = \text{Sp} \hat{h}(\mathbf{r}_1) \rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) + \\
& + \frac{1}{2} \text{Sp}v(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) N(N-1) \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \langle \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N | \psi \rangle \langle \psi | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N \rangle. \quad (18)
\end{aligned}$$

Здесь учтена нормировка волновой функции $|\psi\rangle$: $\int \langle \psi | \psi \rangle d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = 1$.

Замечая, что в правой части уравнения (18) второе слагаемое содержит редуцированную двухчастичную матрицу плотности ρ_2 в качестве множителя, его можно преобразовать к выражению, в которое входят редуцированные матрицы плотности ρ_1 и ρ_2 :

$$\begin{aligned}
E & = \text{Sp} \hat{h}(\mathbf{r}_1) \rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) + \frac{1}{2} \text{Sp}v(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \rho_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \\
& = \varepsilon^{(0)} N + \frac{1}{2} \text{Sp}v(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \rho_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (19)
\end{aligned}$$

где $\varepsilon^{(0)}$ – энергия одноэлектронного состояния, слагаемое $E^{HF} = \frac{1}{2} \text{Sp}v(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \rho_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ является энергией возбуждения системы при взаимодействии. Так как в приближении Хартри–Фока редуцированная матрица плотности ρ_2 факторизуется, вклад в электронную энергию E кристалла, как следует из уравнений (1) и (19), дают, во-первых, энергия $\varepsilon^{(0)} N$, равная энергии N одноэлектронных состояний, включающая кинетическую энергию электрона, энергию электрона в самосогласованном скалярном потенциале и обменную энергию электрона, и, во-вторых, энергия E^{HF} возбуждения. Далее мы покажем, что приближение Хартри–Фока является одночастичным приближением в том смысле, что в этом приближении энергия возбуждения E^{HF} представляется как энергия квазичастичного состояния.

Перепишем уравнение (1) в представлении кэт(бра)-векторов Дирака:

$$\begin{aligned}
& \hat{h}(k) |n; k\rangle + \\
& + \sum_{m=1, m \neq n}^N \int \delta(k - k') dk' (|n; k\rangle \langle m; k' | v(kk') |m; k'\rangle + (|n; k'\rangle \delta_{nm}) \langle m; k' | v(kk') (|m; k\rangle \delta_{mn})) - \\
& - \sum_{m=1}^N \int |m; k\rangle \langle m; k' | v(kk') |n; k'\rangle \delta(k - k') dk' = |n; k\rangle (\varepsilon_n(0) + \varepsilon_n(k)), \quad (20)
\end{aligned}$$

где $k_i \equiv \{\mathbf{k}_i, \sigma_i\}$, $\hat{h}(k)$ – импульсное представление невозмущенного гамильтониана, $v(kk') = \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}|v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)|\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'\rangle\langle\mathbf{r}'|$ – импульсное представление оператора кулоновского взаимодействия, $\delta(k - k')$ – δ -функция Дирака, выражающая наличие закона сохранения импульса.

Введем проективные операторы $\hat{\rho}_{kk'}^{mn}$

$$\hat{\rho}_{kk'}^{mn} \equiv |m; k'\rangle\langle n; k| \quad (21)$$

и выразим уравнение (20) через эти операторы $\hat{\rho}_{kk'}^{mn}$. Для этого домножим уравнение (20) справа на бра-вектор $\langle n; k|$. Тогда добавочные суммирование по n и интегрирование по dk полученного уравнения дают:

$$\begin{aligned} & \sum_{n=1}^N \int dk \hat{h}(k)|n; k\rangle\langle n; k| + \sum_{n=1}^N \int \int \delta(k - k')dkdk'|n; k\rangle \sum_{m=1}^N \langle m; k'|v(k, k')|m; k'\rangle\langle n; k| + \\ & + \int \int \delta(k - k')dkdk' \left(\sum_{m=1}^N |n; k'\rangle\delta_{nm}\langle m; k'| \right) v(kk') \left(\sum_{n=1}^N |m; k\rangle\delta_{mn}\langle n; k| \right) - \\ & - \int \int \sum_{m=1}^N |m; k\rangle\langle m; k'|v(kk') \sum_{n=1}^N |n; k'\rangle\langle n; k|\delta(k' - k)d(-k)d(-k') = \\ & = \int dk \sum_{n=1}^N \langle n; k|n; k\rangle(\varepsilon_n(0) + \varepsilon_n(k)). \end{aligned} \quad (22)$$

При этом первый и второй члены в левой части уравнения (22) являются следами матричного представления операторов $\hat{\rho}\hat{h}$ и $\hat{\rho}^*\hat{\rho}v$, а третье и четвертое слагаемые в левой части уравнения (22) взаимно сокращаются. Следовательно, учитывая выше сказанное и нормировку функции $|n; k\rangle$: $\int dk \langle n; k|n; k\rangle = 1$, мы получаем следующее уравнение:

$$\text{Sp}\hat{\rho}\hat{h} + \text{Sp}\hat{\rho}^*\hat{\rho}v = \varepsilon_n(0)N + \int dk \sum_{n=1}^N \langle n; k|n; k\rangle\varepsilon_n(k). \quad (23)$$

Используя свойства проективных операторов $\hat{\rho}_{kk'}^{mn}$: $(\hat{\rho}_{kk'}^{mn})^* = \hat{\rho}_{kk'}^{mn}$ и $(\hat{\rho}_{kk'}^{mn})^2 = \hat{\rho}_{kk'}^{mn}$, можем преобразовать (23) к виду:

$$\text{Sp}(\hat{h} + v) = \varepsilon_n(0)N + \int dk \sum_{n=1}^N \langle n; k|n; k\rangle\varepsilon_n(k) = \varepsilon_n(0)N + \varepsilon. \quad (24)$$

Выясним физический смысл введенных проективных операторов $\hat{\rho}_{kk'}^{mn}$. Из сравнения (19) и (24) следует, что справа в (24) стоит энергия квазичастицы ε с точностью до константы $\varepsilon_n(0)N$. Отсюда следует, что оператор $\hat{\rho}_{kk'}^{mn}$ позволяет рассчитать энергию ε

квазичастичного возбуждения. Это значит, что выражение (24) – это не что иное, как процедура усреднения по матрице плотности. Так как усреднение с помощью оператора $\hat{\rho}_{kk'}^{mn}$ дает энергию ϵ квазичастицы, то этот оператор является вторично квантованной матрицей плотности. Из сравнения правых частей уравнений (1), (19) и (24) следует, что экстремум $\text{Extr} E_n(k_i)$ энергетической зоны задает решение $\epsilon_n(0)$ одноэлектронной задачи

$$\epsilon_n(0) = \text{Extr} E_n(k_i)/N. \quad (25)$$

Таким образом, доказано, что уравнение (1) можно рассматривать как уравнение, описывающее состояние квазичастицы и определяющее ее энергию с точностью до константы $\epsilon_n(0)N$.

Функция Грина одночастичного состояния. Из уравнения (24) также следует, что величину $\epsilon_n(k_i)$ можно интерпретировать как собственное значение гамильтониана квазичастичного возбуждения, не учитывающего взаимодействие квазичастиц. Поэтому уравнение (24), записанное в формализме матрицы плотности $\hat{\rho}_{nn';kk'}^{(0)} \equiv \hat{\rho}_{kk'}^{n'n}$, можно переписать в формализме волновых функций в координатном представлении и в пределе больших N , $N \rightarrow \infty$, следующим образом:

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} - (\hat{h} + \Sigma^x + V^{sc}) \right) \sum_n \hat{\rho}_{nn';rr'}^{(0)} = \lim_{N \rightarrow \infty} (-\epsilon_n(0)) N \delta_{rr'}, \quad (26)$$

где учли, что $\int dk \langle n; kr | n; kr' \rangle = \delta_{rr'}$; $\delta_{rr'}$ – символ Кронеккера. Так как энергия $\epsilon_n(0)$ связанного одноэлектронного состояния отрицательна: $\epsilon_n(0) < 0$, то правая часть уравнения (26) представляет собой функцию Дирака. Это позволяет записать уравнение (26) в виде:

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{h}^{HF} \right) \sum_n \hat{\rho}_{nn';r,r'}^{(0)} = \delta(r - r'), \quad (27)$$

где $\delta(r - r')$ – δ -функция Дирака, $\hat{h}^{HF} = (\hat{h} + \bar{\Sigma}^x + V^{sc})$, $\bar{\Sigma}^x = -\Sigma^x$. Уравнение (27) является уравнением для функции Грина. Это значит, что во вторично квантованном представлении оператор

$$\hat{G}_1^{(0)}(n'; r, r') = \sum_n \hat{\rho}_{nn';r,r'}^{(0)} \quad (28)$$

обладает свойствами невозмущенной функции Грина.

Итак, квазичастичное возбуждение, задаваемое гамильтонианом \hat{h}^{HF} , можно рассматривать как свободную частицу, движение которой описывается уравнением (27).

В задаче многих тел, в частности, в расчетах зонной структуры кристаллов, существенную роль играет учет взаимодействия электромагнитного поля с веществом. Чтобы учесть многочастичные эффекты коррелированного движения электрона, мы должны описывать систему уже самосогласованными решениями нестационарного уравнения

$$i\frac{\partial\Psi(t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(t), \quad (29)$$

где \hat{H} – гамильтониан Шредингера в нерелятивистском случае или гамильтониан Дирака в релятивистском случае. Это превращает вариационный принцип (11) в вариационный принцип для возбужденных состояний, не являющийся строго дефинитным. Далее мы покажем, что в рамках концепции квазичастичных возбуждений эту неоднозначность можно убрать, если учесть взаимодействие в виде изменения массы квазичастицы и изменения положения экстремума энергетической зоны.

Мы уже доказали, что во вторично квантованном представлении оператор ρ имеет вид $\hat{\rho} = |\hat{\psi}\rangle\langle\hat{\psi}|$ и обладает свойствами функции Грина G_1 . Поэтому сумма \hat{G}_1 по n от матричных элементов $\hat{\rho}_{kk'}^{nn'}$ вторично квантованной матрицы плотности $\hat{\rho}$, описывающей взаимодействующую частицу, удовлетворяет уравнению Дайсона в нерелятивистском случае или уравнению Швингера–Дайсона в релятивистском случае:

$$G_1(1;2) = G_1^{(0)}(1;2) + \int d3d4G_1^{(0)}(1;3)\hat{\Sigma}(3,4)G_1(4;2), \quad (30)$$

где $G_1^{(0)}(1;2)$ – невозмущенная функция Грина, $\hat{\Sigma}(3,4)$ – оператор собственной энергии: $\hat{\Sigma} = \hat{\Sigma}^x + \hat{\Sigma}^c$, $\hat{\Sigma}^c$ – корреляционные взаимодействия, представляющие собой часть собственной энергии, описывающие многочастичные эффекты. Здесь используются упрощенные цифровые обозначения для аргументов: $\{r_1, t_1\} = x_1 \equiv 1$ и т.д. Подействовав на уравнение (30) оператором $i\frac{\partial}{\partial t} - \hat{h}^{HF}$ и используя уравнение движения свободной частицы (27), получаем уравнение для возмущенной функции Грина вида

$$\left[i\frac{\partial}{\partial t} - \hat{h}^{HF}(r_1) \right] G_1(n';1,2) - \int d3\hat{\Sigma}^c(n';1,3)G_1(n';3,2) = (-\varepsilon_n(0))N\delta_{r_1r_2}. \quad (31)$$

Переписывая уравнение (31) в формализме волновых функций, получаем

$$\left[i\frac{\partial}{\partial t} - \hat{h}^{HF}(r_1) \right] \psi_n(k_1r_1) - \int dr_2\hat{\Sigma}^c(n;1,2)\psi_n(k_1r_2) = (-\varepsilon_n(0))\psi_n(k_1r_1). \quad (32)$$

Так как $i\frac{\partial\psi_n}{\partial t} = \varepsilon_n(k_1)$, то уравнение (32) дает нам уравнение Хартри–Фока с учетом взаимодействия квазичастиц:

$$\hat{h}^{HF}(r_1)\psi_n(k_1r_1) + \int dr_2\hat{\Sigma}^c(n;1,2)\psi_n(k_1r_2) = (\varepsilon_n(0) + \varepsilon_n(k_1))\psi_n(k_1r_1). \quad (33)$$

Определим массовый оператор $\widehat{\Delta M}$ как:

$$\widehat{\Delta M}\psi_n(k_1r_1) = \int dr_2 \hat{\Sigma}^c(n; 1, 2)\psi_n(k_1r_2). \quad (34)$$

В рамках концепции квазичастичных возбуждений оператор $\widehat{\Delta M}$ можно представить в диагональном виде

$$\widehat{\Delta M}\psi_n(k_i r_i) = (\Delta M_n(0) + \Delta M_n(k_i))\psi_n(k_i r_i). \quad (35)$$

причем собственное значение массового оператора обладает свойством $\Delta M_n(k_i) = \Delta M_n(-k_i)$. Здесь $\Delta M_n(0)$ – собственное значение оператора $\widehat{\Delta M}$ в пределе $k \rightarrow 0$. Отсюда следует физический смысл $\widehat{\Delta M}$. Он определяет эффективную массу квазичастицы и эффективный экстремум энергетической зоны:

$$\begin{aligned} \hat{h}^{HF}(r_1)\psi_n(k_1r_1) &= (\tilde{\epsilon}_n(0) + \tilde{\epsilon}_n(k_1))\psi_n(k_1r_1) \equiv \\ &\equiv [(\epsilon_n(0) + \Delta M_n(0)) + (\epsilon_n(k_1) + \Delta M_n(k_1))]\psi_n(k_1r_1). \end{aligned} \quad (36)$$

Так как изменение массы квазичастицы, задаваемое оператором $\widehat{\Delta M}$, сохраняет условие (10), то, если учесть изменение экстремума энергетической зоны при взаимодействии, вариационный принцип для взаимодействующей системы становится строго определенным:

$$\delta E_n[\tilde{\psi}_n] = 0, \quad \epsilon_n(0) = \frac{1}{N} \text{Extr} E_n(k_i) - \Delta M_n(0). \quad (37)$$

Вариационный принцип в форме (37) позволяет проводить численное моделирование “из первых принципов” зонной структуры кристаллов методом функции Грина самосогласованным образом. Предложенный квазичастичный подход к описанию эффектов нелокальности функционала электронной плотности в кристаллах допускает самосогласованную модификацию квазичастичных волновых функций, учитывает самосогласованным образом сдвиг квазичастичных энергий, а также позволяет проводить самосогласованный расчет экранирования кулоновского потенциала.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] D. R. Hartree. Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 89 (1928).
- [2] V. A. Fock. Zs. f. Phys. **61**, 126 (1930).
- [3] W. Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [4] F. Aryasetiawan and O. Gunnarson. Rep. Prog. Phys. **61**, 237 (1998).

- [5] U. von Barth and B. Holm. Phys. Rev. B **54**, 8411 (1996).
- [6] H. V. Grushevskaya, L. I. Gurskii. E-print archive (The Cornell University Library): www.arXiv.org (2007) quant-ph/0703140
- [7] М. Г. Веселов, Л. Н. Лабзовский. Теория атома: Строение электронных оболочек (Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., Москва, 1986).
- [8] H. L. Skriver. *The LMTO method* (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [9] Л. Д. Фаддеев, О. А. Якубовский. Лекции по квантовой механике (Изд-во Ленинградского университета, Ленинград, 1980).
- [10] P. O. Löwdin. Phys. Rev. **97**, 1474 (1955).

Поступила в редакцию 26 апреля 2006 г.

После переработки 29 марта 2007 г.