Из истории науки

Обменное давление и приближение Вигнера–Зейтца[1]

© Н.А. Дмитриев

Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики,
607180 Саров, Нижегородская обл., Россия

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 22 декабря 2004 г.)

Получены рабочие формулы для численного расчета обменной части давления в металле в приближении сферических ячеек Вигнера–Зейтца, исходя из формулы, полученной Н.А. Дмитриевым в приближении Хартри–Фока.[2]

PACS: 71.10.Ca, 71.20.Gj

1. Введение

Необходимость вычисления давления прямым квантово-механическим методом была связана с тем, что полуфеноменологические, томас-фермиевские, квазиклассические (без поправок и с разного рода поправками) методы не давали правильного уравнения состояния (УС) вблизи нормальной плотности металла. С другой стороны, прямым квантово-механическим вычислением было показано, что уже только приближение Хартри дает значительное улучшение поведения УС по сравнению со статистическими методами. Поэтому следующим естественным шагом стал расчет обменных поправок в давлении. В предлагаемой работе как раз и решена эта задача в приближении Хартри–Фока для модели сферических ячеек металла. В расчетах давления часто ограничиваются внутриячеечным приближением. Здесь рассчитывается полное обменное давление — внутриячеечное и междуячеечное (кулоновская часть междуячеечного давления в рассматриваемом сферическом приближении точно равна нулю). Оценка точности проведенных вычислений основана на их сравнении с результатами таких же вычислений для случая свободного электронного газа, которые выполнимы и фактически выполнены в работе точно. В статье отсутствует традиционный раздел „Обсуждение результатов“ и это придется сделать самому читателю. Тем не менее эта сугубо аналитическая работа, как я надеюсь, окажется полезной по крайней мере в методическом отношении, где Н.А. Дмитриев был воистину недосягаемым. (Как говорил Б.Я. Зельдович: „...на самом деле мы все трепещем перед ним, как перед высшим судьей“. (Из воспоминаний А.Д. Сахарова о Н.А. Дмитриеве).

[1] Отчет ВНИИЭФ 1964 г. К печати подготовлен М.Ф. Сарры.

[2] Аннотация и Введение написаны М.Ф. Сарры.

2. Переход к приближению Вигнера–Зейтца

Согласно [1], обменная часть давления в приближении Хартри–Фока выражается формулой[3]

$$P_{\text{exc}} = \frac{l^2}{3\omega} \sum_g \int\limits_{\omega_0} \int\limits_{\omega_0} dr_1 dr |\rho(r_2 + g|r_1)|^2 \frac{d}{d\lambda} \times \frac{I}{|r_2 + \lambda g - r_1|}\bigg|_{\lambda=1}. \tag{1}$$

Здесь ω_0 — ячейка с центром в начале координат, ω — объем ячейки, g пробегает центры всех ячеек решетки, $\rho(r_2|r_1)$ — матрица плотности для электронов с одним направлением спина (спины считаются компенсированными).

Фактически $\rho(r_2|r_1)$ вычисляется нами в приближении Вигнера–Зейтца, поэтому желательно и межъячеечные интегралы, входящие в (1), также считать в приближении Вигнера–Зейтца. Это даст логическую стройность, что должно упростить и уточнить расчеты. Сразу отметим, что все дальнейшее относится в основном к взаимодействию внутри незаполненной зоны (зон), что впрочем и составляет основную часть обменного давления.

[3] Обменную часть давления в приближении Хартри–Фока можно получить из общего выражения для него, полученного в работе [1]. Эта часть имеет вид (1) и эта формула впоследствии была опубликована в [2]. (Прим. М.Ф.С.)

Пусть функция $|\rho(r_2+g|r_1)|^2$ представлена в виде интеграла Фурье по g

$$|\rho(r_2+g|r_1)|^2 = \int dKe^{iKg} f_K(r_2|r_1). \tag{2}$$

Для удобства расчетов будем считать, что область интегрирования по K может выходить за пределы одной ячейки обратной решетки; таким образом, $f_K(r_2|r_1)$ определяется не вполне однозначно. Подставляя (2) в (1), имеем

$$P_{\text{exc}} = \frac{l^2}{3\omega}\int dK \times \int\limits_{\omega_0}\int\limits_{\omega_0} dr_1 dr_2 f_K(r_2|r_1)\frac{d}{d\lambda}\sum_g \frac{e^{iKg}}{|r_2+\lambda g - r_1|}.$$

Введем обозначение

$$G_k(r_2|r_1) = \sum_g \frac{e^{iKg}}{|r_2+g-r_1|}.$$

Функция $G_K(r_2|r_1)$ как функция r_1 определена в ячейке ω_0 и удовлетворяет уравнению $\Delta_1 G_K(r_2|r_1) = -4\pi\delta(r_1-r_2)$ и граничным условиям блоховского типа с квазиимпульсом K. При переходе к приближению Вигнера–Зейтца заменим ячейку ω_0 на сферу равного объема ω_0^0, а измененную функцию G_K^0 определим таким же уравнением

$$\Delta_1 G_K^0(r_2|r_1) = -4\pi\delta(r_1-r_2) \tag{3}$$

и граничным условием Вигнера–Зейтца на границе шара

$$\begin{cases} e^{-iKr_1}G_K^0(r_2|r_1) & \text{— функция четная от } r_1, \\ e^{-iKr_1}\frac{\partial}{\partial n_1}G_K^0(r_2|r_1) & \text{— функция нечетная от } r_1. \end{cases} \tag{4}$$

В наше определение не входит параметр λ из формулы (1). Чтобы ввести его, сделаем следующее преобразование:

$$\sum_g \frac{e^{iKg}}{|r_2+\lambda g-r_1|} = \frac{I}{\lambda}\sum_g \frac{e^{iKg}}{|\frac{I}{\lambda}r_2+g-\frac{I}{\lambda}r_1|} = \frac{I}{\lambda}G_K\left(\frac{I}{\lambda}r_2\middle|\frac{I}{\lambda}r_1\right).$$

Таким образом, в приближении Вигнера–Зейтца, переобозначая I/λ на λ, получаем

$$P_{\text{exc}} = -\frac{e^2}{3\omega}\int dK \times \int\limits_{\omega_0}\int\limits_{\omega_0} dr_1 dr_2 f_K(r_2|r_1)\frac{d}{d\lambda}\lambda G_K(\lambda r_2|\lambda r_1)\bigg|_{\lambda=1}.$$

В дальнейшем будем вместо G_K^0 и ω_0^0 писать G_K и ω_0.

До перехода к приближению Вигнера–Зейтца ядро G_K обладает свойством эрмитовости (если решетка имеет центр симметрии): $G_K(r_2r_1) = G_{-K}(r_1|r_2) = G_K^*(r_1|r_2)$. Это свойство сохраняется и в приближении Вигнера–Зейтца. В самом деле (опускаем индекс K),

$$\begin{aligned} &G(r_2|r_1) - G^*(r_1|r_2) \\ &= \int\limits_{\omega_0}[G(r_2|r)\delta(r-r_1) - G^*(r_1|r)\delta(r-r_2)]\,dr \\ &= -\frac{1}{4\pi}\int [G(r_2|r)\Delta G^*(r_1|r) - G^*(r_1|r)\Delta G(r_2|r)]\,dr \\ &= -\frac{1}{4\pi}\int\limits_{\Gamma\omega_0} d\sigma\Big[G(r_2|r)\frac{\partial}{\partial n}G^*(r_1|r) \\ &\quad - G^*(r_1|r)\frac{\partial}{\partial n}G(r_2|r)\Big] \\ &= -\frac{1}{4\pi}\int\limits_{\Gamma\omega_0} d\sigma\Big[e^{-iKr}G(r_2|r)\left(e^{-iKr}\frac{d}{dn}G(r_1|r)\right)^* \\ &\quad - \left(e^{-iKr}G(r_1|r)\right)^* e^{-iKr}\frac{d}{dn}G(r_2|r)\Big] = 0, \end{aligned}$$

так как в силу граничного условия (4) подынтегральная функция — нечетная функция от r на Γ_{ω_0}-границе ω_0.

Положительным фактом, позволяющим надеяться на хорошую точность, является то, что при интегрировании плоских волн изложенный метод Вигнера–Зейтца является вполне точным (пока квазиимпульс и импульс одно и то же). Действительно, $J(r_1) = \int\limits_{\omega_0} e^{iKr_2}G_K(r_2|r_1)dr_2$ есть решение уравнения $\Delta J = -4\pi e^{iKr}$, удовлетворяющее вигнер-зейтцовскому граничному условию с квазиимпульсом K. Но этим условиям удовлетворяет сама плоская волна $(4\pi/K^2)e^{iKr}$, которую можно рассматривать как интеграл по всему пространству $\int e^{iKr_2}\frac{1}{|r_2-r|}dr_2$. В Приложении показано, что и для давления свободного электронного газа приближение Вигнера–Зейтца никакой ошибки не вносит.

3. Вычисление функции Грина

Для вычисления функции $G_K(r_2|r_1)$ разложим ее по сферическим гармоникам. Уравнение (3) равносильно условию $G_K(r_2|r_1) - \frac{1}{r_2-r_1}$ — гармоническая в ω_0 функция. Как известно,

$$\frac{1}{|r_2-r_1|} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(r_2^0 r_1^0)\varphi_1(r_2r_1) = \sum_{l=0}^{\infty}\varphi_1(r_2r_1)\frac{1}{2l+1}\sum_{m=-1}^{l} Y_{lm}^*\binom{r_0}{r_2}Y_{lm}^*(r_1^0),$$

где

$$\varphi_1(r_2,r_1)=\begin{cases}\frac{r_1^l}{r_2^{l+1}}, & \text{если } r_1<r_2,\\ \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}}, & \text{если } r_1>r_2,\end{cases}$$

а сферические гармоники Y_{1m} нормированы условием $\int |Y_{lm}^*|^2 \frac{d\Omega}{4\pi}=1$. За ось для сферических гармоник выберем направление квазиимпульса K. Разложим прежде всего $G_K(r_2|r_1)-\frac{1}{r_2-r_1}$ по сферическим гармоникам от направления r_2^0,

$$G_K(r_2|r_1)=\frac{1}{r_2-r_1}+\sum_{lm}F_{lm}(r_1;r_2)Y_{lm}^*(r_2^0).$$

Тогда

$$F_{lm}(r_1;r_2)=\int\left[G_K(r_2|r_1)-\frac{I}{|r_2-r_1|}\right]Y_{lm}(r_2^0)\,\frac{dr_2^0}{4\pi}$$

— гармоническая функция .

Поскольку в граничные условия (4) r_2 входит только как параметр, они должны удовлетворяться для каждой гармоники в отдельности. Учитывая, что на границе $r_1>r_2$, получаем

$$\left[F_{lm}(r_1;r_2)+\frac{1}{2l+1}\frac{r_2^l}{r_s^{l+1}}Y_{lm}(r_1^0)\right]e^{-iKr_1}\Bigg|_{r_1=r_s}$$

— четная функция,

$$\left[\frac{d}{dr_1}F_{lm}(r_1;r_2)-\frac{l+1}{2l+1}\frac{r_2^l}{r_s^{l+2}}Y_{lm}(r_1^0)\right]e^{-iKr_1}\Bigg|_{r_1=r_s}$$

— нечетная функция, где r_s — радиус ω_0.

Поскольку эти условия должны выполняться тождественно по r_2, зависимость F_{lm} от r_2 должна иметь вид $F_{lm}(r_1;r_2)=F_{lm}(r_1)r_2^l$. Из гармоничности $F_{lm}(r_1)$ следует, что $F_{lm}(r_1)=\sum\limits_{L,M}F_{lm,LM}r_1^LY_{LM}(r_1^0)$.

Поскольку при вращении r_1 и r_2 вместе вокруг оси K $G(r_2|r_1)$ не должно меняться, отличны от нуля только члены с $M=m$. Окончательно, вводя обозначения $F_{lm,LM}=\delta_{mM}i^{l-L}F_{lLM}$, получаем

$$G_K(r_2|r_1)=\frac{I}{|r_2-r_1|}+\sum_{M,L,l}i^{l-L}F_{lLM}\frac{r_1^Lr_2l}{r_s^{L+l+1}}Y_{LM}(r_1)Y_{lm}^*(r_2^0),$$

а граничные условия принимают вид

$$\left[\frac{1}{2l+1}Y_{lM}(r_1^0)+\sum_{L=|M|}^{\infty}i^{l-L}F_{lLM}Y_{LM}(r_1^0)\right]e^{iKr_1}$$

— четная функция;

$$\left[-\frac{l+1}{2l+1}Y_{lM}(r_1^0)+\sum_{L=|M|}^{\infty}Li^{l-L}F_{lLM}Y_{LM}(r_1^0)\right]e^{-iKr_1}$$

— нечетная функция. Условие, что функция направления r_1^0 — четная, очевидно, равносильно условию, что интеграл от произведения этой функции на любую нечетную гармонику равен нулю; соответствующее условие справедливо для нечетной функции. При этом достаточно брать гармоники с тем же M; другие тривиально дадут нуль.

Введем обозначение

$$\int Y_{LM}(\theta,\varphi)Y_{pM}^*(\theta,\varphi)e^{-iKr_s\cos\theta}\frac{d\Omega}{4\pi}=i^{L+p}A_{pLM}(Kr_s). \quad (5)$$

Легко видеть, что в силу свойств четности произведения $Y_{LM}Y_{pM}^*$ A_{pLM} действительны и симметричны, $A_{pLM}=A_{LpM}$.

Подставляя (5) в граничные условия и сокращая на i^{p+l}, получаем

$$\sum_L A_{pLM}\left[-\frac{l+1}{2l+1}\delta_{Ll}+LF_{lLM}\right]=0$$

для четных p;

$$\sum_L A_{pLM}\left[\frac{1}{2l+1}\delta_{Ll}+F_{lLM}\right]=0 \quad (6)$$

для нечетных p.

Таким образом, F_{lLM} — действительны. В силу доказанной выше эрмитовости они симметричны. Видно, что система (6) распадается по M и по l. Эта система может быть решена заранее для всех случаев. F_{lLM} суть определенные безразмерные функции одного безразмерного параметра Kr_s, который в дальнейшем будет обозначаться через χ. Для решения системы (6) можно обрезать ее на некотором номере гармоник, на том же, на котором производится обрезание в других частях задачи. Такой подход, по-видимому, приведет к значительному искажению: например, теряется свойство эрмитовости, что показывается непосредственной проверкой для двух гармоник. Можно переходить к пределу по числу гармоник. Можно искать разложение в ряд по степеням χ; коэффициенты ряда определяются рекуррентно. Проделаем это.

Прежде всего разложение коэффициента A_{pLM} начинается с $\chi^{|p-L|}$. В самом деле, произведение $Y_{LM}Y_{pM}^*$ разлагается на сумму гармоник порядка от $|L-p|$ до $|L+p|$ (через два), так что коэффициенты при всех степенях χ ниже $|L-p|$ после интегрирования дадут нули.

Рассмотрим сначала систему (6) для $M\neq 0$. Тогда $l,L,p\geq|M|$, следовательно, $l,L,p\neq 0$. Выделяя диагональные элементы, систему можно переписать в виде

$$F_{lpm}=\frac{1}{pA_{ppM}}\left(\frac{l+1}{2l+1}A_{plM}-\sum_{L\neq p}LA_{pLm}F_{lLm}\right),$$

если p — четное;

$$F_{lpm}=\frac{1}{A_{ppM}}\left(-\frac{1}{2l+1}A_{plM}-\sum_{L\neq p}A_{pLm}F_{lLm}\right),$$

если p — нечетное.

Предположим, что порядок по χ в F_{1pM} определяется свободным членом, т.е. равен $|l-p|$. Члены суммы по L в скобках имеют порядок $|p-L|+|L-l|$, который равен $1-p$ для L, лежащих между p и λ, так что $|L-l|<|p-l|$. Для прочих L слагаемые имеют более высокий порядок. Таким образом, можно определять последовательно старшие члены разложений F_{lpm} для $|l-p|=0,1,2,\ldots$. Так же, очевидно, получаются и следующие члены разложения.

Пусть теперь $M=0$. Предыдущее рассуждение не подходит из-за того, что в уравнении для F_{l00} в знаменателе оказывается нуль. Выделив F_{l00}, систему можно записать в виде

$$F_{lp0}=\frac{1}{A_{pp0}}\left\{-\frac{A_{pl0}}{2l+1}-A_{p00}F_{l00}-\sum_{L\neq 0,p}A_{pL0}F_{lL0}\right\},$$

если p — нечетное;

$$F_{lp0}=\frac{1}{pA_{pp0}}\left\{-\frac{l+1}{2l+1}A_{pl0}-\sum_{L\neq 0,p}LA_{pL0}F_{lL0}\right\},$$

если p — четное.

$$-\frac{l+1}{2l+1}A_{0l0}+\sum_{L\neq 0}LA_{0L0}F_{lL0}=0.$$

Отбрасывая последнее уравнение, можно выразить F_{lp0}, $p\neq 0$ через F_{l00}: $F_{lp0}=F^{(1)}_{lp0}+F^{(2)}_{lp0}F_{l00}$, где $F^{(1)}_{lp0}$ и $F^{(2)}_{lp0}$ определяются системами уравнений

$$F^{(1)}_{lp0}=\frac{1}{A_{pp0}}\left\{-\frac{A_{pl0}}{2l+1}-\sum_{L\neq 0,p}A_{pL0}F^{(1)}_{lL0}\right\},$$

если p — нечетное;

$$F^{(1)}_{lp0}=\frac{1}{pA_{pp0}}\left\{\frac{l+1}{2l+1}A_{pl0}-\sum_{L\neq 0,p}LA_{pL0}F^{(1)}_{lL0}\right\},$$

если $p\neq 0$ — четное;

$$F^{(2)}_{lp0}=\frac{1}{A_{pp0}}\left\{-A_{pl0}-\sum_{L\neq 0,p}A_{pL0}F^{(2)}_{lL0}\right\},$$

если p — нечетное;

$$F^{(2)}_{lp0}=-\frac{1}{pA_{pp0}}\sum_{L\neq 0,p}LA_{pL0}F^{(2)}_{lL0},$$

если $p\neq 0$ — четное. Рассуждая так же, как выше, получаем, что $F^{(1)}_{lp0}$ имеют порядок $|l-p|$, а $F^{(2)}_{lp0}$ — порядок p; они располагаются в другой последовательности: сначала $F^{(2)}_{l00}$, затем $F^{(2)}_{l10}$ и т.д.

Используя отброшенное ранее уравнение, получаем

$$F_{l00}=\frac{\frac{l+1}{2l+1}A_{0l0}-\sum\limits_{L\neq 0}LA_{0L0}F^{(1)}_{lL0}}{\sum\limits_{L\neq 0}LA_{0L0}F^{(2)}_{lL0}}.$$

Члены в числителе имеют порядок соответственно $L+l-L=l$ для $L\leq l$, $L+L-l=2L-l>l$ для $L>l$. Итого числитель порядка λ. Члены в знаменателе имеют порядок $2L$, т.е. знаменатель имеет порядок 2 и F_{l00} — порядок $l-2$. Слагаемые F_{lp0} имеют порядок $|l-p|$ и $p+l-2$. Поскольку $p+l-2\geq|l-p|$, кроме тех случаев, когда $l=0$ или $p=0$, $F_{l00}=F_{0l0}$ имеет порядок $l-2$, а F_{lp0} ($l\neq 0$, $p\neq 0$) — порядок $|l-p|$, как и все остальные F_{lpm}.

Вычислим старший член F_{l00}

$$F_{000}=\frac{A_{000}-\ldots}{A_{010}F^{(2)}_{010}+\ldots},\qquad F^{(2)}_{010}=\frac{1}{A_{110}}(-A_{100}-\ldots),$$

$$F_{000}=-\frac{A_{000}A_{110}}{A_{010}A_{100}}+\ldots=-\frac{A_{000}A_{110}}{A^2_{100}}+\ldots,$$

$$Y_{00}=1;\quad Y_{10}=\sqrt{3}\eta,\quad \eta=\cos\Theta,$$

$$A_{000}=\int_{-1}^{1}1\cdot 1\cdot e^{i\chi\eta}\frac{d\eta}{2}=1+\ldots,$$

$$A_{110}=\frac{1}{i^2}\int_{-1}^{1}\sqrt{3}\eta\sqrt{3}\eta e^{-\chi\eta}\frac{d\eta}{2}=-1+\ldots,$$

$$A_{100}=\frac{1}{i}\int_{-1}^{1}1\sqrt{3}\eta e^{-i\chi\eta}\frac{d\eta}{2}$$

$$=-i\sqrt{3}\int_{-1}^{1}\eta(1-i\chi\eta+\ldots)\frac{d\eta}{2}=-\frac{\chi}{\sqrt{3}}+\ldots,$$

$$F_{000}=\frac{3}{\chi^2}+\ldots.$$

Разложение в ряд может быть вполне реальным способом вычисления.

В заключение этого раздела выпишем формулу для обменного давления через коэффициенты F_{lLM}

$$P_{\text{exc}}=-\frac{l^2}{3\omega r_s}\sum_{lLM}(l+L+1)i^{l-L}\int dKF_{lLM}(Kr_s)$$
$$\times\int_{\omega_0}\int_{\omega_0}f_K(r_2|r_1)\frac{r_2^l r_1^l}{r_s^{l+L}}Y^*_{lM}(r_2^0)Y_{LM}(r_1^0)dr_1dr_2. \quad (7)$$

4. Матрица плотности задачи

Матрица плотности $\rho(r_2|r_1)$ выражается через одноэлектронные функции $\Psi_{k,nm}$, нормированные на ячейку,

$$\rho(r_2+g|r_1)=\sum_{nm}\int\frac{dk}{4\pi k_0^3}e^{-ikg}\Psi^*_{k,nm}(r_2)\Psi_{k,nm}(r_1),$$

где $(4/3)\pi k_0^3=(2)^3/\omega$ — объем ячейки обратной решетки. Интегрирование по k производится до k_0, если n — номер заполненной зоны, и по части шара для незаполненной зоны. Отсюда

$$|\rho(r_2+g|r_1)|^2=\sum_{\substack{nm\\n'm'}}\iint\frac{dkdk'}{((4/3)\pi k_0^3)^2}e^{i(k'-k)g}$$

$$\times\Psi^*_{k,nm}(r_2)\Psi_{k,nm}(r_1)\Psi_{k',n'm'}(r_2)\Psi^*_{k',n'm'}(r_1),$$

$$f_k(r_2|r_1)=\sum_{\substack{nm\\n'm'}}\iint\frac{dkdk'}{((4/3)\pi k_0^3)^2}\delta(k'-k-K)$$

$$\times\Psi^*_{k,nm}(r_2)\Psi_{k,nm}(r_1)\Psi_{k',n'm'}(r_2)\Psi^*_{k',n'm'}(r_1).$$

Вводя обозначение

$$f_{LM}(k',n'm'|k,nm)$$

$$=i^{-L}\int_{\omega_0}\Psi^*_{k',n'm'}(r)\Psi_{k,nm}(r)\frac{r^L}{r_s^L}Y^{(K)}_{LM}(r^0)dr,$$

где $K=k'-k$, получаем

$$P_{\text{exc}}=-\frac{l^2}{3\omega r_s}\sum_{LlM}(L+l+1)\int dKF_{lLM}(Kr_s)$$

$$\times\sum_{\substack{nm\\n'm'}}\iint\frac{dkdk'}{((4/3)\pi K_0^3)^2}\delta(k'-k-K)$$

$$\times f^*_{lm}(k',n'm'|k,nm)f_{LM}(k',n'm'|k,nm). \quad (8)$$

Для вычисления f_{LM} введем обозначения

$$\Psi_{k,nm}(r)=\sum_{l=|m|}^{l_{max}}i^l v_{k,nml}(r)\frac{1}{\sqrt{4\pi}}Y^{(k)}_{lm}(r^0),$$

здесь осью для сферических гармоник служит не K, а k

$$f_{LM}(k',n'm'|k,nm)$$

$$=\sum_{l',l}i^{l-l'-L}\int_0^{r_s}v_{k,nml}(r)v_{k',n'm'l'}(r)\frac{r^L}{r_s^L}r^2dr$$

$$\times\int Y^{*(k')}_{l'm'}(r^0)Y^{(k)}_{lm}(r^0)Y^{(K)}_{LM}(r^0)\frac{dr^0}{4\pi}.$$

При вычислении интеграла по углам можно считать, что азимуты гармоник с осями k, k' и K отсчитываются от плоскости, в которой лежат эти три оси. Это справедливо вследствие того, что любой фазовый множитель в f_{LM}, не зависящий от λ, исчезнет в произведении $f_{LM}f^*_{lM}$. Теперь угловой интеграл зависит только от углов между k, k' и K, т. е. выражается через длины k, k' и K. Обозначим его, включая степени i, через

$$H_{LM}(k',l',m'|k,l,m;K)$$

$$=i^{l-l'-L}\int Y^{(k')^*}_{l'm}(r^0)Y^{(k)}_{lm}(r^0)Y^{(K)}_{LM}(r^0)\frac{dr^0}{4\pi}. \quad (9)$$

Введем следующее обозначение:

$$V_L(k',n'm',l'|k,nm,l)=\int_{\omega_0}v_{k,nml}(r)v_{k',n'm'l'}(r)\frac{r^{L+2}}{r_s^L}dr \quad (10)$$

и наконец заменим переменный интегрирования $dkdk'dK\delta(k'-k-K)=dkK^2dkd\Phi d\cos\Theta$. Очевидно, от направления k и от азимута Φ ничто не зависит, так что $dkd\Phi$ можно заменить на $4\pi k^2dk2\pi$

$$\cos\Theta=k^0K^0=\frac{k'^2-k^2-K^2}{2kK},\quad d\cos\Theta\Big|_{k,K-\text{const}}=\frac{k'dk'}{kK}.$$

Итак, $dkdk'dK\delta(k'-k-K)=8\pi^2kdkk'dk'KdK$, $|k-k'|\le K\le k+k'$.

Учитывая формулы (8)–(10), имеем

$$f_{LM}=(k',n'm'|k,nm)$$

$$=\sum_{l,l'}V_L(k',n'm',l'|k,nm,l)H_{LM}(l',m',k'|l,m,k;K),$$

$$K=k'-k,$$

$$P_{\text{exc}}=-\frac{l^2}{3\omega r_s}\sum_{\substack{nm\\n'm'}}\iint\frac{9}{2}\frac{kdkk'dk'}{k_0^4}\sum_{ML\Lambda}(L+\Lambda+1)$$

$$\times\int_{|k-k'|}^{k+k'}F_{\Lambda LM}(Kr_s)\frac{KdK}{k_0^2}$$

$$\times f^*_{\Lambda M}(k',n'm'|k,nm)f_{LM}(k',n'm'|k,nm).$$

Наметим, как вычисляется угловой интеграл H:

$$Y^{(k)}_{lm}=\sum_{\mu=-l}^{l}P^l_{m\mu}(k^0K^0)Y^{(K)}_{l\mu},$$

где

$$P^l_{m\mu}(k^0K^0)=P^l_{m\mu}\left(\frac{k'^2-k^2-K^2}{2kK}\right)$$

— обобщенные сферические функции (см. [3] стр. 87 и далее). $\int Y^*_{l'\mu'}Y_{l\mu}Y_{LM}\frac{d\Omega}{4\pi}=C^{LM}_{l'\mu',l\mu}$ выражается через коэффициенты Клебша–Гордана (см. [3] стр. 152 и далее).

Итак,

$$H_{LM}(k', l', m'|k, l, m; K) = \sum_{\mu,\mu'} C^{LM}_{l'\mu',l\mu} i^{l-l'-L}$$

$$\times P^l_{m\mu}\left(\frac{k'^2-k^2-K^2}{2kK}\right) P^{*l'}_{m'\mu'}\left(\frac{k'^2-k^2-K^2}{2kK}\right),$$

$C^{LM}_{l'\mu',l\mu} = \sqrt{\frac{(2l+1)(2L+1)}{2l'+1}} B^{l'\mu'}_{l\mu LM} B^{l'0}_{l0L0}$, если $l+L-l'$ четно и $|l-L| \le l' \le l+L$; $C^{LM}_{l'\mu',l\mu} = (-1)^{\mu} C^{LM}_{l\mu l'''\mu'}$.

5. Монопольное приближение

Разложение по L, Λ есть разложение по мультиполям. Выпишем последовательно первый член $L = \Lambda = 0$. Это даст чисто кулоновскую часть в отличие от дипольных и тому подобных взаимодействий. Имеем

$$P^{(0)}_{\text{exc}} = -\frac{l^2}{3\omega r_s}\int dKF_{000}(Kr_s)\int_{\omega_0}\int_{\omega_0} f_K(r_2|r_1)dr_2dr_1,$$

$$P^{(0)}_{\text{exc}} = -\frac{l^2}{3\omega r_s}\int dKF_{000}(Kr_s)$$

$$\times \sum_{\substack{nm\\ n'm'}} \iint \frac{dkdk'}{((3/4)\pi k_0^3)^2}\delta(k'-k-K)|f_{00}(k', n'm'|k, nm)|^2,$$

$$f_{00}(k', n'm'|k, nm) = \sum_l \int_0^{r_s} v_{knml}(r) v_{k'n'm'l}(r) r^2 dr$$

$$\times \int Y^{*(k')}_{lm'}(r^0) Y^{(k)}_{lm}(r^0)\frac{dr^0}{4\pi}$$

$$= \sum_l P^l_{mm'}\left(\frac{k^2+k'^2-K^2}{2kk'}\right)\int_0^{r_s} v_{knml} v_{k'n'm'l} r^2 dr,$$

$$P^{(0)}_{\text{exc}} = -\frac{l^2}{3\omega r_s}\sum_{\substack{nm\\ n'm'}}\iint \frac{kdkk'dk'}{((3/4)\pi k_0^3)^2}$$

$$\times \int_{|k-k'|}^{k+k'} 8\pi^2 KdKF_{00}(Kr_s)\left|\sum_l P^l_{mm'}(L)V_0\right|^2,$$

$V_0 = \int_0^{r_s} v_{knml}(r) v_{k'n'm'l}(r) r^2 dr$, что может быть выражено через $v(r_S)$ и $v'(r_S)$ (теория возмущений).

Для проверки, большую ли ошибку даст замена P_{exc} на $P^{(0)}_{\text{exc}}$, следует найти $P^{(0)}_{\text{exc}}$ для свободного электронного газа. В этом случае имеем

$$\rho(r_2|r_1) = \int_0^{k_1} \frac{dk}{(2\pi)^3} e^{ik(r_1-r_2)};$$

$$|\rho(r_2|r_1)|^2 = \int dK e^{iK(r_2-r_1)}\varphi(K).$$

Тогда и $f_K(r_2|r_1) = e^{iK(r_2-r_1)}\varphi(K)$.

$$P^{(0)}_{\text{exc}} = -\frac{l^2}{3\omega r_s}\int dKF_{000}(Kr_s)\int_{\omega_0}\int_{\omega_0}\varphi(K)e^{iK(r_2-r_1)}dr_2dr_1$$

$$= -\frac{l^2}{3\omega r_s}\int \omega dKF_{000}(Kr_s)\omega\varphi(K)\left|\frac{1}{\omega}\int_{\omega_0} e^{iKr}dr\right|^2.$$

С другой стороны (см. Приложение), в этом случае

$$P_{\text{exc}} = -\frac{l^2}{3\omega}\int dK\varphi(K)\omega\frac{4\pi}{K^2},$$

$$\frac{4\pi}{K^2} = \frac{4\pi r_s^3}{3r_s}\frac{3}{K^2r_s^2} = \frac{\omega}{r_s}\frac{3}{K^2r_s^2},$$

так что

$$\frac{P^0_{\text{exc}}}{P_{\text{exc}}} = \frac{\int dK\varphi(K)F_{000}(Kr_s)\left|\frac{1}{\omega}\int_{\omega_0} e^{iKr}dr\right|^2}{\int dK\varphi(K)\frac{d}{K^2r_s^2}}.$$

Заметим, что при $Kr_s = 1\left|\frac{1}{\omega}\int_{\omega_0} e^{iKr}dr\right|^2 \cong 1$, $F_{000}(Kr_s) \cong$ $\cong \frac{3}{K^2r_s^2}$ и $P^{(0)}_{\text{exc}} \cong P_{\text{exc}}$. При $Kr_s = x$ конечном имеем $\frac{1}{\omega}\int_{\omega_0} e^{iKr}dr = \frac{3}{x^3}(\sin x - \cos x)$,

$$\varphi(K) = \iint \frac{dkdk'}{(2\pi)^6}\delta(K-k'+k) = \frac{1}{(2\pi)^6}\,2\int_{K/2}^{k_1}\pi(k_1^2-z^2)dz$$

$$= \frac{k_1^3}{3(2\pi)^5}\left(1-\frac{K}{2k_1}\right)^2\left(2+\frac{K}{2k_1}\right),$$

где k_1 — граница Ферми,

$$\frac{P^0_{\text{exc}}}{P_{\text{exc}}}$$

$$= \frac{\int_0^{2k_1r_s} x^2dx\left(1-\frac{x}{2k_1r_s}\right)^2\left(2+\frac{x}{2k_1r_s}\right)F_{000}(x)\left(3\frac{\sin x-\cos x}{x^3}\right)^2}{\int_0^{2k_1r_s} x^2dx\left(1-\frac{x}{2k_1r_s}\right)^2\left(2+\frac{x}{2k_1r_s}\right)\frac{3}{x^2}}.$$

Приложение

Для свободного электронного газа матрица плотности есть $\rho(r_2|r_1) = \int_0^{k_1}\frac{dk}{(2\pi)^3}e^{ik(r_1-r_2)}$. Отсюда легко получается, что f_K принимает вид $f_K(r_2|r_1) = e^{iK(r_2-r_1)}\varphi(K)$.

Нам нужно вычислить следующий интеграл:

$$\int\limits_{\omega_0}\int\limits_{\omega_0} dr_1 dr_2 e^{iK(r_2-r_1)} \frac{d}{d\lambda}\lambda G_K(\lambda r_2|\lambda r_1)\Big|_{\lambda=1}$$

$$=\frac{d}{d\lambda}\lambda \int\limits_{\omega_0}\int\limits_{\omega_0} dr_1 dr_2 e^{iK(r_2-r_1)} G_K(\lambda r_2|\lambda r_1)\Big|_{\lambda=1}$$

$$=\frac{d}{d\lambda}\lambda \int\limits_{\lambda^3_{\omega_0}}\int\limits_{\lambda^3_{\omega_0}} \frac{dr_1}{\lambda^3}\frac{dr_2}{\lambda^3} e^{iK\frac{(r_2-r_1)}{\lambda}} G_K(r_2|r_1)\Big|_{\lambda=1}$$

$$=-5\int\limits_{\omega_0}\int\limits_{\omega_0} dr_1 dr_2 e^{iK(r_2-r_1)} G_K(r_2|r_1)$$

$$-\int\limits_{\omega_0}\int\limits_{\omega_0} dr_1 dr_2 iK(r_2-r_1) e^{iK(r_2-r_1)} G_K(r_2|r_1)$$

$$+r_s\int d\sigma_1 \int dr_2 e^{iK(r_2-r_1)} G_K(r_2|r_1)\Big|_{r_1=r_s}$$

$$+r_s\int d\sigma_2 \int dr_1 e^{iK(r_2-r_1)} G_K(r_2|r_1)\Big|_{r_2=r_s}.$$

Учитывая, что (см. раздел 1)

$$\int\limits_{\omega_0} e^{iKr_2} G_K(r_2|r_1) dr_2 = \frac{4\pi}{K^2} e^{iKr_1},$$

получаем, что первое слагаемое равно $-5\frac{4\pi}{K^2}\omega$, третье слагаемое равно $r_s\int d\sigma_1 \frac{4\pi}{K^2} = 4\pi r_s^3 \frac{4\pi}{K^2} = 3\frac{4\pi}{K^2}\omega$. Четвертое слагаемое в силу эрмитовости равно третьему.

Разбивая второе слагаемое на две части, получаем, что первая

$$\int\limits_{\omega_0}\int\limits_{\omega_0} dr_1 dr_2 iKr_1 e^{iK(r_2-r_1)} G_K(r_2|r_1) = \int dr_1 iKr_1 \frac{4\pi}{K^2} = 0,$$

а вторая часть комплексно сопряжена с первой, т.е. тоже равна нулю. Таким образом, наш интеграл равен $(-5+3+3)\omega\frac{4\pi}{K^2} = \omega\frac{4\pi}{K^2}$ и

$$P_{\text{exc}} = -\frac{l^2}{3\omega}\int dK\varphi(K)\omega\frac{4\pi}{K^2}.$$

С другой стороны, для свободного электронного газа плотность обменной энергии на единицу объема равна

$$\varepsilon = \varepsilon(r_1) = -\int dr_2 \frac{l^2}{2}\frac{2|\rho(r_2|r_1)|_2}{|r_2-r_1|}$$

$$= -l^2\int dr_2 \frac{1}{|r_2-r_1|}\int dK\varphi(K) e^{iK(r_2-r_1)}$$

$$= -l^2\int dK\varphi(K)\frac{4\pi}{K^2}.$$

Поскольку обменная энергия на электрон обратно пропорциональна среднему расстоянию между электронами, т.е. обратно пропорциональна корню кубическому из объема, давление действительно должно равняться одной трети плотности энергии.

Список литературы

[1] Н.А. Дмитриев. ЖЭТФ **42**, 772 (1962).
[2] А.И. Воропинов, Г.М. Гандельман, Н.А. Дмитриев, В.Г. Подвальный. ФТТ **19**, 3332 (1977).
[3] Гельфанд, Минлос, Шапиро. Представления группы вращений и группы Лоренца. Физматгиз (1958).