14. Medelfältapproximationen

14.1 Hartreeapproximationen

Schrödingerekvationen för elektronvågfunktionerna i en kristall:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + U(\vec{r})\psi(\vec{r}) = \epsilon\psi(\vec{r})$$

är en idealisering, som bortser från det faktum att potentialfunktionen $U(\vec{r})$ beror av de övriga elektronernas tillstånd. Den egentliga utgångspunkten bör vara vågfunktionen $\psi(\vec{r}_1, s_1, \ldots \vec{r}_N, s_N)$ för N-elektronsystemet i kristaller. Denna satisfierar Schrödinger ekvationen

$$\sum_{i=1}^{N}(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\psi - Ze^2\sum_{\vec{R}}\frac{1}{|r_i - \vec{R}|}\psi)$$
$$+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}\psi = E\psi,$$

där potentialen bildas av växelverkningarna mellan elektronerna och jonerna och den ömsesidiga repulsiva växelverkan mellan elektronerna.

För att åstadkomma en praktisk, om än approximativ, reduktion av N-elektron-Schrödingerekvationen för enskilda elektroner, kan man antaga att N-elektronvågfunktionen ψ kan skrivas som en produkt av en-elektronvågfunktioner:

$$\psi(\vec{r}_1, s_1, \ldots \vec{r}_N, s_N) = \psi_1(\vec{r}_1, s_1)\ldots\psi(\vec{r}_N, s_N).$$

En-elektronvågfunktionerna antas vara ortonomerade på sedvanligt sätt.

I denna approximation blir den elektroniska laddningsdensiteten

$$\rho(\vec{r}) = -e\sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2.$$

Ett approximativt uttryck för den potentialfunktion som de övriga elektronerna ger upphov till för en elektron i punkten $\vec{r}$ blir då

$$U^{el}(\vec{r}) = -e \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}.$$

Schrödingerekvationen för 1-elektrontillståndena blir då

$$\begin{aligned}
&-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla\psi_i(\vec{r}) + U^{jon}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) \\
&+e^2\sum_j \int d^3r' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\psi_i(\vec{r}) \\
&= \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}).
\end{aligned}$$

Här är den joniska potentialen $U^{jon}(\vec{r})$

$$U^{jon}(\vec{r}) = -Ze^2 \sum_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|}.$$

Schrödingerekvationerna för 1-elektrontillståndena är kopplade olineära differentialekvationer, som kallas Hartree-ekvationerna. Hartree-approximationen representerar en medelfältapproximation i vilken elektronerna antas röra sig i ett potentialfält som är ett medelvärde av de potentialfält som de övriga elektronerna ger upphov till.

Hartree-approximationen är "själv-konsistent" i den meningen att lösningen för $\psi_i(\vec{r})$ förutsätter att alla övriga vågfunktioner är kända. Hartree-ekvationerna löses genom iteration så att ett begynnelsevärde för elektron-elektronpotentialfunktionen väljs så att en lösningsfamilj $\{\psi_i^0(\vec{r})\}$ kan bestämmas genom numerisk lösning av differentialekvationerna. Denna lösningsfamilj utnyttjas till en ny uppskattning för elektron-elektron växelverkningspotentialen så att en nästa (och bättre) lösningsfamilj $\{\psi_i^1(\vec{r})\}$ kan beräknas. Denna metod upprepas ända tills att en stabil konvergerad lösningsfamilj $\{\psi_i(\vec{r})\}$ uppnås.

14.2 Hartree-Fock approximationen

Hartree-approximationen är bättre lämpad för en självkonsistent beskrivning av bosonsystem, vars vågfunktion bör vara symmetrisk vid utbyte av koordinaterna för vilketsomhelst partikelpar. En sådan vågfunktion kan åstadkommas med en produktvågfunktion genom att symmetrisera den.

För ett tvåpartikelsystem är en symmetrisk kombination

$$\psi_S(\vec{r}_1\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) + \psi_2(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2)\}.$$

I grundtillståndet för ett bosonsystem beskrivs alla partiklar med samma vågfunktion.

En enkel produktvågfunktion kan inte beskriva ett elektronsystem ens i grundtillståndet, ty den uppfyller inte kravet att elektronvågfunktionen bör vara antisymmetrisk maå utbyte av partikelkoordinaterna. Den enklaste kombinationen av produktvågfunktioner som satisfierar kravet på antisymmetri är den s.k. Slaterdeterminanten

$$\psi(\vec{r}_1, s_1)...\vec{r}_N, s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1, s_1)... & \psi_1(\vec{r}_N, s_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1, s_1)... & \psi_2(\vec{r}_N, s_N) \\ ... & \\ \psi_N(\vec{r}_1, s_1)... & \psi_N(\vec{r}_N, s_N) \end{vmatrix}.$$

I mer kompakt form är denna

$$\psi(\vec{r}_1, s_1, ...\vec{r}_N, s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\epsilon_{i_1...i_N}\psi_{i_1}(\vec{r}_1, s_1)...\psi_{i_N}(\vec{r}_N, s_N).$$

Här är $\epsilon_{i_1...i_N}$ en fullständigt antisymmetrisk Levi-Civita tensor av rang N, vars värde är 0 ifall två index är lika, 1 om $(i_1...i_N)$ är en jämn permutation av $(123...N)$ och -1 om $(i_1...i_N)$ är en udda permutation av $(123...N)$.

Hamiltonoperatorn är

$$H = \sum_{i=1}^{N}(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - Ze^2\sum_{\vec{R}}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}|})$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}.$$

Formellt kan denna uttryckas som en summa av en-elektron och två-elektrontermer:

$$H = H_I + H_{II},$$

där

$$H_I = \sum_i H_I(\vec{r}_i),$$

$$H_{II} = \sum_{i<j} H_{II}(\vec{r}_i - \vec{r}_j).$$

Väntevärdet av en-elektronenergierna blir

$$< H_I >= \frac{1}{N!}\epsilon_{i_1...i_N}\,\epsilon_{j_1...j_N}\int d^3r_1...d^3r_N \sum_{s_1...s_N}$$

$$\psi^\dagger_{i_1}(\vec{r}_1,s_1)\psi^\dagger_{i_2}(\vec{r}_2,s_2)...\psi^\dagger_{i_N}(\vec{r}_N,s_N)\sum_k H_I(\vec{r}_k)$$

$$\psi_{j_i}(\vec{r}_1,s_1)...\,\psi_{j_N}(\vec{r}_N,s_N)$$

På grund av vågfunktionens antisymmetri är

$$< H_I >= \frac{1}{(N-1)!}\epsilon_{i_1...i_N}\,\epsilon_{j_1...j_N}\int d^3r_1...d^3r_N \sum_{s_1...s_N}$$

$$\psi^\dagger_{j_1}(\vec{r}_1,s_1)...\psi^\dagger_{i_N}(\vec{r}_N,s_N)H_I(\vec{r}_1)$$

$$\psi_{j_1}(\vec{r}_1,s_1)...\psi_{j_N}(\vec{r}_N,s_N)$$

$$= \frac{1}{(N-1)!}\epsilon_{i_1 i_2...i_N}\epsilon_{j_1 i_2...i_N}\int d^3r_1 \sum_{s_1}$$

$$\psi^\dagger_{i_1}(\vec{r}_1,s_1)H_I(\vec{r}_1)\psi_{j_1}(\vec{r}_1,s_1)$$

$$= \sum_i \int d^3r_1 \sum_{s_1}\psi^\dagger_i(\vec{r}_1,s_1)H_I(\vec{r}_1)\psi_i(r_1,s_1).$$

För två-elektrontermen blir väntevärdet

$$< H_{II} >= \frac{N(N-1)}{2N!}\epsilon_{i_1..i_N}\epsilon_{j_1...j_N}\int d^3r_1...d^3r_N \sum_{s_1...s_N}$$

$$\psi^\dagger_{i_1}(\vec{r}_1,s_1)\psi^\dagger_{i_1}(\vec{r}_2,s_2)...\psi^\dagger_{i_N}(\vec{r}_N,s_N)$$
$$H_{II}(\vec{r}_1-\vec{r}_2)\psi_{j_1}(\vec{r}_1,s_1)...\psi_{j_N}(\vec{r}_N,s_N)$$
$$=\frac{1}{(2N-3)!}\epsilon_{i_1i_2i_3...i_N}\epsilon_{j_1j_2i_3...i_N}\int d^3r_1d^3r_2\sum_{s_1,s_2}$$
$$\psi^\dagger_{i_1}(r_1,s_1)\psi^\dagger_{j_1}(\vec{r}_2,s_2)H_{II}(\vec{r}_1-\vec{r}_2)\psi_{j_1}(\vec{r}_1s_1)\psi_{j_2}(\vec{r}_2s_2)$$
$$=\sum_{i,j}\int d^3r_1d^3r_2\sum_{s_1s_2}\psi^\dagger_i(\vec{r}_1,s_1)\psi^\dagger_j(\vec{r}_2,s_2)H_{II}(\vec{r}_1-\vec{r}_2)$$
$$\{\psi_i(\vec{r}_1,s_1)\psi_j(\vec{r}_2,s_2)-\psi_j(\vec{r}_1,s_1)\psi_i(\vec{r}_2,s_2)\}.$$
Den första termen i integralen kallas den direkta och den andra utbytestermen.

Väntevärdet av Hamiltonoperatorn kan skrivas i formen

$$<H>=\sum_i\int d^3r_1\psi^\dagger_i(\vec{r}_1)H_I(\vec{r}_1)\psi_i(\vec{r}_1)$$
$$+\frac{1}{2}\sum_{jk}\int d^3r_1d^3r_2\psi^\dagger_i(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_2)H_{II}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)[\psi_i(\vec{r}_1)\psi_j(\vec{r}_2)-\psi_j(\vec{r}_1)\psi_i(\vec{r}_2)].$$
Grundtillståndet bör vara stabilt så att $\delta <H>=0$ i detta. Vidare gäller att alla en-elektronvågfunktioner bör vara nomerade så att

$$\int d^3r\psi^\dagger_j(r)\psi_j(r)=1.$$

Minimering av $<H>$ med beaktande av detta villkor med hjälp av Lagrangefaktorer ε_j (en för varje tillstånd) leder till de s.k. Hartree-Fock-ekvationerna:

$$\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\vec{r})+U^{jon}(\vec{r})\psi_i(\vec{r})$$
$$+e^2\sum_j\int d^3r'\,\frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\psi_i(\vec{r})$$
$$-e^2\sum_j\int d^3r'\frac{\psi^*_j(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\psi_j(\vec{r})$$

$$= \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}).$$

Hartree-Fock approximationen är överlägsen över Hartree-approximationen då den beaktar Paulipricipen, men den är mycket mer krävande att använda i praktiken pga av den komplicerade utbytestermen i vågekvationen.

Hartree-Fock approximationen för elektrongasen

För en elektrongas vid $T = 0$ bildas Slater-determinanten av planvågfunktioner

$$\psi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}} \chi_s,$$

där $\chi_s(s = \pm 1/2)$ är spinnvågfunktionen och varje vågvektor $|\vec{k}| < k_F$ uppträder $2ggr$ (en för vardera spinnriktningen). Denna modell leder till en konstant elektronisk laddningstäthet:

$$\rho(\vec{r}) = -e \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2.$$

Detta innebär att Hartree-potentialen är konstant:

$$e^2 \sum_j \int d^3 r' |\psi_j(\vec{r})|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$
$$\sim \int d^3 r' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \int d^3 r \frac{1}{r}$$

Denna konstanta potential går ut mot den konstanta joniska attraktiva bakgrundspotentialen.

Hartree-Fock-ekvationen reduceras då till

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) - \sum_j \int d^3 r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) \delta_{s_i s_j}$$
$$= \varepsilon_i \psi_i(\vec{r})$$

Hartree-Fock termen blir

$$-\sum_j \int d^3r' \frac{1}{V\sqrt{V}} \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r'}|} e^{-ik_j\cdot r'} e^{ik_i\cdot\vec{r'}} e^{ik_j\cdot\vec{r}} \delta_{s_is_j}$$

$$= -\sum_j \psi_i(\vec{r}) \int \frac{d^3r'}{V} \frac{e}{|\vec{r}-\vec{r'}|} e^{i(k_i-k_j)\cdot(\vec{r'}-\vec{r})} \delta_{s_is_j}$$

$$= -\sum_j \psi_i(\vec{r}) \frac{1}{V} e^2 \int d^3R \frac{e^{i(k_i-k_j)\cdot\vec{R}}}{R} \delta_{s_is_j}$$

$$= -4\pi e^2 \sum_j \frac{1}{V} \frac{1}{|\vec{k}_i-\vec{k}_j|^2} \delta_{s_is_j}$$

$$-4\pi e^2 \int_{k'<k_F} \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \frac{1}{|\vec{k}-\vec{k}'|} \delta_{s_is_j}$$

Hartree-Fock ekvationen reduceras till

$$\{\frac{\hbar^2k^2}{2m} - 4\pi e^2 \int_{k'<k_F} \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \frac{1}{|\vec{k}-\vec{k}'|^2}\} \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$
$$= \varepsilon(\vec{k})\psi_k(\vec{r}).$$

Integralen i Fock-termen kan utföras som

$$\frac{1}{(2\pi)^2} \int_{k'<k_F} dk' k'^2 \int_{-1}^{1} dx \frac{1}{k^2+k'^2-2kk'x}$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{k'<k_F} dk' k'^2 \frac{-1}{2kk'} \underbrace{|_{-1}^{1} log(\frac{k^2+k'^2}{2kk'}-x)}_{log\frac{(k-k')^2}{2kk'}-log\frac{(k+k')^2}{2kk'}}$$

$$= \frac{-1}{(2\pi)^2 k} \int_{k'<k_F} dk' k' \, log(\frac{k-k'}{k+k'})$$

Den återstående integralen kan också utföras i sluten form då

$$\int dk'k'log(k-k') = \frac{1}{2}[k'^2log(k-k') - \frac{k'^2}{2} - kk' - k^2log(k-k')],$$

$$\int dk'k'log(k+k') = \frac{1}{2}[k'^2log(k+k') - \frac{k'^2}{2} + kk' - k^2log(k+k')]$$

Slutresultatet för energierna för Hartree-Fock-vågfunktionerna blir

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{2e^2}{\pi} k_F F(\frac{k}{k_F})$$

där funktionen $F(x)$ definierats som

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} log|\frac{1+x}{1-x}|.$$

Funktionen $F(x)$ är 1 vid $x = 0$ och faller som $1/3x^2$ för stora värden på x. Hartree-Fock korrektionen representerar en attraktiv potential som minskar elektrontillståndenas energi.

Den totala energin för ett elektronsystem i Hartree-Fock-approximationen är

$$E = 2\sum_i E_i + \sum_{i,j} E_{ij}$$

$$= 2\sum_{k<k_F} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{\pi} \sum_{k<k_F} \{1 + \frac{k_F^2 - k^2}{2kk_F} log|\frac{k_F + k}{k_F - k}|\}.$$

Om summorna över k approximeras som integraler enligt

$$\sum_k = V \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3},$$

blir den totala energin

$$E = N(\frac{3}{5}\epsilon_F - \frac{3}{4}\frac{e^2 k_F}{\pi}).$$

Med

$$\frac{e^2}{2a_0} = 1Ry = 13,6\, eV, \quad r_s = (\frac{3}{4\pi n})^{1/3}$$

blir energin per partikel

$$\frac{E}{N} = \frac{e^2}{2a_0}\{\frac{3}{5}(k_F a_0)^2 - \frac{3}{2\pi}(k_F a_0)\}$$

$$\{\frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0.916}{r_s/a_0)}\}Ry.$$

Värdet för parameterna r_s/a_0 är mellan 2 och 6 för metaller. Därigenom representerar Fock-termen en betydlig korrektion.

Avskärmning av elektron-elektron-växelverkan

Uttrycket för $\varepsilon(\vec{k})$ i Hartree-Fock-approximationen leder till en logaritmisk singularitet i gradienten $\nabla\varepsilon(\vec{k})$ vid Fermiytan $k = k_F$. Detta medför att detta uttryck inte kan användas för att beskriva elektronhastigheten i den semiklassiska approximationen på basen av Hartree-Fock approximationen i dess ursprungliga form. Orsaken till denna singularitet är Coulombväxelverkans oändliga räckvidd, vilken i själva verket bör modifieras i kristaller så att den avskärmande effekten av mellanliggande joner tas i beaktande.

Avskärmningen kan beskrivas fenomenologiskt på följande sätt. Ifall en positiv jon placeras i en elektrongas kommer den att attrahera elektroner och därigenom uppstår det ett överskott av negativt laddade elektroner i dess lokala omgivning.

Om den införda positiva laddningen beskrivs med en laddningstäthet $\rho^{ext}(\vec{r})$, och den inducerade laddningstätheten i elektrongasen betecknas $\rho^{ind}(\vec{r})$ blir den totala laddningstätheten

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{ext}(\vec{r}) + \rho^{ind}(\vec{r}).$$

Den avskärmade totala potentialen $\phi(\vec{r})$ satisfierar Poisson's ekvation

$$\nabla^2\phi(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}),$$

medan potentialfältet från den positiva laddningen $\phi^{ext}(\vec{r})$ satisfierar

$$\nabla^2\phi^{ext}(\vec{r}) = -4\pi\rho^{ext}(\vec{r}).$$

Då de elektromagnetiska fält-ekvationerna är lineära är det naturligt att antaga att det existerar en lineär relation mellan $\phi(\vec{r})$ och $\phi^{ext}(\vec{r})$:

$$\phi^{ext}(\vec{r}) = \int d^3r' \epsilon(\vec{r}, \vec{r}')\phi(\vec{r}').$$

På grund av translationsinvariansen beror funktionen ϵ enbart av avståndet mellan $\vec{r}$ och $\vec{r}'$ så att

$$\phi^{ext}(\vec{r}) = \int d^3r' \epsilon(\vec{r} - \vec{r}')\phi(\vec{r}').$$

Då detta är en konvolution leder gäller för Fouriertransformationen av denna:

$$\overset{\sim ext}{\phi}(\vec{r}) = \epsilon(\vec{q})\,\overset{\sim}{\phi}(\vec{q}).$$

Här är

$$\epsilon(\vec{q}) = \int d^3r e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}\epsilon(\vec{r}),$$

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

För den avskärmade potentialen $\overset{\sim}{\phi}(\vec{q})$ gäller då att

$$\overset{\sim}{\phi}(\vec{q}) = \frac{1}{\epsilon(\vec{q})}\phi^{ext}(\vec{q}).$$

Funktionen $\epsilon(\vec{q})$ representerar mediets dielektriska konstant. I allmänhet är $|\epsilon| > 1$.

Fouriertranformationerna av Poisson-ekvationerna för $\phi(\vec{r})$ och $\phi^{ext}(\vec{r})$ är

$$q^2\phi(\vec{q}) = 4\pi\rho(\vec{q}),$$
$$q^2\phi^{ext}(\vec{q}) = 4\pi\rho^{ext}(\vec{q}).$$

Om $\chi(\vec{q})$ betecknar proportionalitetsfaktorn mellan den inducerade laddningstätheten och $\phi(\vec{r})$ är

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = \chi(\vec{q})\phi(\vec{q})$$

och

$$\frac{q^2}{4\pi}(\phi(\vec{q}) - \phi^{ext}(\vec{q})) = \chi(\vec{q})\phi(\vec{q}).$$

Lösningen för $\phi(\vec{q})$ leder till

$$\phi(\vec{q}) = \frac{\phi^{ext}(\vec{q})}{1 - \frac{4\pi}{q^2}\chi(\vec{q})}.$$

Sambandet mellan $\epsilon(\vec{q})$ och $\chi(\vec{q})$ blir därigenom

$$\epsilon(\vec{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2}\chi(\vec{q}).$$

Thomas-Fermi-approximationen

I Thomas-Fermi-approximationen utgår man från antagandet att $\phi(\vec{r})$ är en funktion som varierar med $\vec{r}$ bara över avstånd som är stora i jämförelse med atomära dimensioner. I så fall kan man antaga att elektronenergierna i det "område" som beskrivs av vektorn $\vec{r}$ är

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - e\phi(\vec{r}),$$

där $\phi(\vec{r})$ är den totala potentialen som de positiva jonerna i området $\vec{r}$ ger upphov till. För att den kvantmekaniska obestämdhetsprincipen skall gälla måste $\phi(\vec{r})$ då vara konstant över områden med den lineära dimensionen $1/k_F$.

Elektrontätheten vid $\vec{r}$ blir då

$$n(\vec{r}) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{1}{e^{\beta[\hbar^2 k^2/2m - e\phi(\vec{r}) - \mu]} + 1}$$

Den inducerade laddningsdensiteten är $\rho^{ind}(\vec{r})$ kan då uttryckas som

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = -e[n_0(\mu + e\phi(\vec{r})) - n_0(\mu)].$$

Ifall potentialen ϕ är svag är

$$\rho^{ind}(\vec{r}) \simeq -e^2(\frac{\partial n_0}{\partial \mu})\phi(\vec{r}),$$

varigenom koefficienten χ blir

$$\chi(\vec{q}) = -e^2\frac{\partial n_0}{\partial \mu},$$

ett uttryck som är oberoende av $\vec{q}$.

I Thomas-Fermi-approximationen blir den dielektriska konstanten därigenom

$$\epsilon(\vec{q}) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2}\frac{\partial n_0}{\partial \mu}.$$

Beteckna

$$k_0 \equiv 4\pi e^2(\frac{\partial n_0}{\partial \mu}).$$

Då är

$$\epsilon(\vec{q}) = 1 + \frac{k_0^2}{q^2}.$$

Konstanten k_0 kallas Thomas-Fermi-vågvektorn.

Approximationen kan illustreras med följande exempel. Antag att $\phi^{ext}(\vec{r})$ är Coulomb-potentialen från en punktladdning Q vid origo:

$$\phi^{ext}(\vec{r}) = \frac{Q}{r},$$

varvid

$$\overset{\sim}{\phi}^{ext}(\vec{q}) = \frac{4\pi Q}{q^2}.$$

Den totala potentialen $\widetilde{\psi}(\vec{q})$ blir då

$$\widetilde{\psi}(\vec{q}) = \frac{1}{\epsilon(q)}\psi^{ext}(\vec{q})$$

$$= \frac{4\pi Q}{q^2 + k_0^2}.$$

Fouriertransformation till positionsrymden leder till den avskärmade Coulombpotentialen

$$\psi(\vec{r}) = 4\pi Q \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}}{q^2 + k_0^2} = \frac{Q}{r} e^{-k_o r}.$$

Detta illustrerar hur elektronerna avskärmar den införda positiva laddningen.

Vid $T = 0$ är $\partial n_0 / \partial\mu$ densiteten av energinivåer vid Fermienergin:

$$\frac{\partial n_0}{\partial \mu} = g(\varepsilon_F) = \frac{mk_F}{h^2\pi^2}.$$

Därigenom är

$$\frac{k_0^2}{k_F^2} = \frac{4}{\pi} \frac{me^2}{\hbar^2 k_F} = (\frac{16}{3\pi^2})^{2/3} (\frac{r_s}{a_o}),$$

med

$$r_s = (\frac{3}{4\pi n})^{1/3}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}.$$

Då $r_s/a_0 = 2...6$ för metaller är $k_0 \sim k_F$. Detta innebär att positiva laddningar är avskärmade redan vid avstånd av samma storleksordning som de interatomära avstånden.

Lindhards beskrivning av avskärmning

Laddningstätheten i elektrongasen är

$$\rho = -e \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2.$$

För att bestämma denna i en potential $\phi(\vec{r}) = \phi^{ext}(\vec{r}) + \phi^{ind}(\vec{r})$ bör elektronvågfunktionerna bestämmas genom lösning av Schrödingerekvationen

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\vec{r}) - e\phi(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}).$$

Om lösningarna till Schrödingerekvationen då $\phi = 0$ betecknas $\{\phi_i^0(\vec{r})\}$ blir vågfunktionerna $\psi_i(\vec{r})$ i första ordningens störningsteori

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi^0_{\vec{k}}(\vec{r}) - e\sum_{\vec{k}'} \frac{1}{\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}'}}(\psi^0_{\vec{k}'}, \phi\psi_{\vec{k}})\psi^0_{\vec{k}'}.$$

Matriselementet av potentialen ϕ är

$$(\psi^0_{\vec{k}'}, \phi\psi_{\vec{k}}) = \int \frac{d^3r}{V}\phi(\vec{r})e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}}$$

Detta leder till

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - e\int\frac{d^3k'}{(2\pi)^3}e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}}\frac{\tilde{\phi}\,(\vec{k}-\vec{k}')}{\frac{\hbar^2k^2}{2m} - \frac{\hbar^2k'^2}{2m}}\},$$

där

$$\tilde{\phi}\,(\vec{q}) \equiv \int d^3r e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}\phi(\vec{r}).$$

För elektrongasen kan laddningstätheten uttryckas som

$$\rho = -e\sum f_{\vec{k}}|\psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2,$$

där $f_{\vec{k}}$ är Fermi-Dirac-fördelningen för vågvektorerna $\vec{k}$.

Då blir

$$\begin{aligned}\rho^{ind} &= -e\sum f_k|\psi^0_k + \psi'_k|^2 \\ &\quad +e\sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}}|\psi^0_k|^2 \\ &\cong -e\sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}}(\psi^{0*}_{\vec{k}}\psi'_{\vec{k}} + \psi'^{*}_{\vec{k}}\psi^0_{\vec{k}})\end{aligned}$$

Här är

$$\psi'_{\vec{k}} = -\frac{e}{\sqrt{V}}\int\frac{d^3k'}{(2\pi)^3}e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}}\frac{\tilde{\phi}\,(\vec{k}-\vec{k}')}{\frac{\hbar^2k^2}{2m} - \frac{\hbar^2k'^2}{2m}}.$$

Summorna leder till

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = +2e^2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} f_{\vec{k}} \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} \frac{\tilde{\phi}\,(\vec{k}-\vec{k}')}{\frac{\hbar^2k^2}{2m} - \frac{\hbar^2k'^2}{2m}}$$

$$+2e^2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} f_{\vec{k}} \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} \frac{\tilde{\phi}\,(\vec{k}-\vec{k}')}{\frac{\hbar^2k^2}{2m} - \frac{\hbar^2k'^2}{2m}}$$

Fouriertransformationen av den inducerade laddningstätheten är

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = \int d^3r e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \rho(\vec{r})$$

Detta leder till

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = 2e^2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} (2\pi)^3 \delta(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{q}) f_{\vec{k}}$$

$$\frac{\tilde{\phi}\,(\vec{k}-\vec{k}')}{\frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - k'^2)}$$

$$+2e^2 \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} (2\pi)^3 \delta(\vec{k} - \vec{k}' - \vec{q}) f_{\vec{k}}$$

$$\frac{\tilde{\phi}\,(\vec{k}-\vec{k}')}{\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}^2 - \vec{k}'^2)}.$$

Byte av integrationsvariabler till

$$\vec{Q} = \vec{k}' - \vec{k}, \quad \vec{K} = \frac{1}{2}(\vec{k}' + \vec{k})$$

i den första termen och till

$$\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}', \quad \vec{k} = \frac{1}{2}(\vec{k}' + \vec{k});$$

i den andra termen leder till

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = -2e^2 \int \frac{d^3K}{(2\pi)^3} \frac{f_{\vec{K}-q/2} - f_{\vec{K}+\vec{q}/2}}{\frac{\hbar^2}{m}\vec{K}\cdot\vec{q}} \tilde{\phi}\,(\vec{q}).$$

Därigenom blir proportionalitetsfaktorn $\chi(\vec{q})$

$$\chi(\vec{q}) = -2e^2 \int \frac{d^3K}{(2\pi)^3} \frac{f_{\vec{K}-\vec{q}/2} - f_{\vec{K}+\vec{q}/2}}{\frac{\hbar^2}{m}\vec{K}\cdot\vec{q}} \tilde{\phi}\,(\vec{q}).$$

För långa våglängder eller små $\vec{q}$-värden blir

$$f_{\vec{K}\pm\vec{q}/2} = \frac{1}{e^{\beta[\hbar^2(K\pm\vec{q}/2)^2/2m-\mu]}+1}$$

$$\simeq f_{\vec{K}} \pm \frac{\hbar^2}{2}\frac{\vec{K}\cdot\vec{q}}{m}\frac{\partial}{\partial\mu}f_{\vec{K}} + O(q^2)$$

Termerna av storleksordningen $O(q)$ leder tillbaka till Thomas-Fermi approximationen.

Funktionen $\chi(\vec{q})$ ovan kallas Lindhard-funktionen. Vid $T = 0$ är

$$\chi(\vec{q}) = -e^2(\frac{mk_F}{h^2\pi^2})[\frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x}log|\frac{1+x}{1-x}|],$$

med

$$x = \frac{q}{2k_F}.$$

För stora avstånd leder Lindhard-teorin till en avskärmad Coulomb-potential, vars form är

$$\phi(\vec{r}) \sim \frac{1}{r^3}cos(2k_Fr).$$