

Nearly Free Electron Model

2012 年 3 月 13 日

1 イントロ

サイトに固定された原子核の周りの電子の状態を決定する近似法の一つ Nearly free Electron Model、いわゆる「ほとんど自由な電子近似」のうち、解くに Jellium model として知られる物を解説する。

エッセンスとしては、平面波展開してポテンシャルを無視する。

近似の精度を上げるために、有効質量を導入することなどもあるが話はほとんど一緒。

もちろん原子核ポテンシャルをもうちょっと入れたいなどの目的に応じ適当に入れば良い。

多くの固体の古い教科書だと、電子電子相互作用の方を無視して、原子核ポテンシャルで摂動を入れてある。

2 Nearly Free Electron Model

第二量子化の基底として運動量確定状態 $|k\rangle$ を用い、1つの電子が感じる原子核ポテンシャルを無視すると、

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{V}_{ee} \\ \hat{H}_0 &= \sum_{k,\sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma} \\ \hat{V}_{ee} &= \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4 \sigma \sigma'} \langle k_1, k_2 | \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\hat{r}|} | k_3 k_4 \rangle a_{k_1\sigma}^\dagger a_{k_2\sigma'}^\dagger a_{k_3\sigma'} a_{k_4\sigma}\end{aligned}$$

ただし、 k の和のとり範囲は原子核ポテンシャルの並進対称性によって基本格子ベクトル a_i 、結晶の一辺の大きさ $N_i |a_i|$ に対し、 $k = \sum \frac{2\pi p_i}{N_i} \frac{a_i}{|a_i|}$ のうち第一ブリルアンゾーン内に制限されているとする。(逆格子ベクトル G だけずれたものはブロッホ関数が同じで、波動関数が同じなので同じ状態)

後は計算で周期的境界条件のために、実空間が体積 V の有限系になっていることに注意して、

$$\begin{aligned}
\langle k_1, k_2 | \frac{e^2}{4\pi\epsilon|\hat{r}|} | k_3 k_4 \rangle &= \int \frac{dr_1 dr_2 dr_3 dr_4}{(2\pi\hbar)^2} e^{\frac{i}{\hbar}(-k_1 r_1 - k_2 r_2 + r_3 k_3 + r_4 k_4)} \delta(r_1 - r_3) \delta(r_2 - r_4) \frac{e^2}{4\pi\epsilon|r_1 - r_3|} \\
&= \int \frac{dr_1 dr_2}{(V\hbar)^2} e^{\frac{i}{\hbar}((-k_1+k_3)r_1 + (-k_2+k_4)r_2)} \frac{e^2}{4\pi\epsilon|r_1 - r_3|} \\
&= \int \frac{dr_1 dr_2}{(V\hbar)^2} e^{\frac{i}{\hbar}((-k_1+k_3)(r_1-r_3) + (-k_1-k_2+k_3+k_4)r_3)} \frac{e^2}{4\pi\epsilon|r_1 - r_3|} \\
&= \int \frac{dr dr'}{(V\hbar)^2} e^{\frac{i}{\hbar}((-k_1+k_3)r + (-k_1-k_2+k_3+k_4)r')} \frac{e^2}{4\pi\epsilon|r|} \\
&= \int \frac{dr}{V\hbar^2} e^{\frac{i}{\hbar}(-k_1+k_3)r} \frac{e^2}{4\pi\epsilon|r|} \delta(k_1 + k_2 - (k_3 + k_4)) \\
&= \frac{1}{V\hbar^2} V_{ee}(-k_1 + k_3) \delta(k_1 + k_2 - (k_3 + k_4)) \\
&= \frac{1}{V\hbar^2} \sum_q V_{ee}(q) \delta(k_1 + q - k_3) \delta(k_1 + k_2 - (k_3 + k_4))
\end{aligned}$$

より、(上の δ 関数はディラックデルタじゃなくてクロネッカデルタ)

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2V\hbar^2} \sum_{k, k', q} V_{ee}(q) a_{k-q, \sigma}^\dagger a_{k'+q, \sigma'}^\dagger a_{k' \sigma'} a_{k \sigma}$$

この項は図 1 の様なダイアグラムで理解できる。

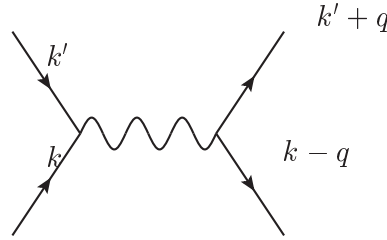


図 1 運動量空間でのクーロンポテンシャルのダイアグラム

問題設定はこれで終わり、後は厳密に解くなり（ほぼ不可能だが）摂動で求めるなりする。

3 疑問点とか

そのうち具体的な計算例とかを追加する。