

UNIVERZITA KOMENSKÉHO V BRATISLAVE
FAKULTA MATEMATIKY, FYZIKY A INFORMATIKY



Vplyv elektrón-elektrónovej interakcie a disorderu na hustotu
elektrónových stavov v kove: Teoretické skúmanie

BAKALÁRSKA PRÁCA

UNIVERZITA KOMENSKÉHO V BRATISLAVE
FAKULTA MATEMATIKY, FYZIKY A INFORMATIKY

**Vplyv elektrón-elektrónovej interakcie a disorderu na hustotu
elektrónových stavov v kove: Teoretické skúmanie**

BAKALÁRSKA PRÁCA

Študijný program: Fyzika
Študijný odbor: 17827 Fyzika
Školiace pracovisko: Katedra experimentálnej fyziky
Vedúci práce: Doc. RNDr. Martin Moško, DrSc.
Konzultant: RNDr. Antónia Mošková, CSc.



Univerzita Komenského v Bratislave
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky

ZADANIE ZÁVEREČNEJ PRÁCE

Meno a priezvisko študenta: Matúš Jenča
Študijný program: fyzika (Jednoodborové štúdium, bakalársky I. st., denná forma)
Študijný odbor: fyzika
Typ záverečnej práce: bakalárska
Jazyk záverečnej práce: slovenský
Sekundárny jazyk: anglický

Názov: Vplyv elektrón-elektrónovej interakcie a disorderu na hustotu elektrónových stavov v kove: Teoretické skúmanie
Effect of the electron-electron interaction and disorder on the electron density of states in metals: Theoretical investigation

Anotácia: Elektrón-elektrónová interakcia v kombinácii s neusporiadanosťou spôsobujú v kovoch potlačenie elektrónovej hustoty stavov v blízkosti Fermiho energie. Toto lokálne zmenšenie hustoty stavov blízko Fermiho energie, známe ako jav Altshulera-Aronova, je pozorovateľné metódami tunelovej spektroskopie a fotoelektrónovej spektroskopie. Cieľom tejto bakalárskej práce bude teoretický výpočet hustoty stavov. Študent sa v spolupráci s vedúcim práce a konzultantom naučí ako počítať hustotu stavov v elektrónovom plyne, v ktorom elektróny interagujú vzájomne cez slabú Hartree-Fockovú interakciu a zároveň sú vystavené pôsobeniu slabého náhodného potenciálu prímiesí.

Vedúci: doc. RNDr. Martin Moško, DrSc.
Konzultant: RNDr. Antónia Mošková, PhD.
Katedra: FMFI.KEF - Katedra experimentálnej fyziky
Vedúci katedry: prof. Dr. Štefan Matejčík, DrSc.
Dátum zadania: 19.01.2018

Dátum schválenia: 05.06.2018

prof. RNDr. Jozef Masarik, DrSc.
garant študijného programu

.....
študent

.....
vedúci práce

Čestne prehlasujem, že som túto prácu - *Vplyv elektrón-elektrónovej interakcie a disorderu na hustotu elektrónových stavov v kove: Teoretické skúmanie* - vypracoval samostatne, na základe konzultácií a použitej literatúry. Zoznam použitej literatúry je uvedený v závere práce.

V Bratislave, dňa 17. mája 2019

Matúš Jenča

Pod'akovanie Práca bola vypracovaná na Katedre experimentálnej fyziky FMFI UK a na Elektrotechnickom ústave SAV.

Moja vd'aka patrí najmä môjmu školiteľovi, Doc. RNDr. Martinovi Moškovi, DrSc. za podklady a ochotu konzultovať. Tak isto ďakujem aj mojej konzultantke RNDr. Antónii Moškovej, CSc. za odbornú pomoc. Napokon by som chcel poďakovať mojim rodičom za podporu počas celého vysokoškolského štúdia.

Abstrakt

Jenča, Matúš: Vplyv elektrón-elektrónovej interakcie a disorderu na hustotu elektrónových stavov v kove: Teoretické skúmanie [Bakalárska práca], Univerzita Komenského v Bratislave, Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, Katedra experimentálnej fyziky; školiteľ: Doc. RNDr. Martin Moško, DrSc., Bratislava, 2019, 38 s.

Elektrón-elektrónová interakcia v kombinácii s elektrónovými zrážkami s disorderom (s náhodnou priestorovou distribúciou prímiesí) spôsobuje v kovoch potlačenie elektrónovej hustoty stavov v blízkom okolí Fermiho energie. Toto lokálne zmenšenie hustoty stavov v okolí Fermiho energie (pod okolím sa rozumie energetický interval daný ako frekvencia zrážok s disorderom násobená Planckovou konštantou) prvý krát teoreticky predpovedali Altshuler a Aronov. Jav, nazývaný jav Altshulera-Aronova, bol experimentálne pozorovaný metódami tunelovej spektroskopie a fotoelektrónovej spektroskopie. Hlavným cieľom tejto bakalárskej práce je opísať odvodenie hustoty stavov blízko Fermiho energie a zreprodukovať výsledok Altshulera-Aronova. Na rozdiel od Altshulera a Aronova ktorí použili metódu Greenových funkcií a Feynmannových diagramov, v tejto práci budeme prezentovať mikroskopické odvodenie založené na elementárnej kvantovej mechanike, zvládnuteľné na bakalárskej úrovni. Stručne zhrnuté, v našej práci ide o kvantovo-mechanický výpočet hustoty stavov v elektrónovom plyne, v ktorom elektróny interagujú vzájomne cez slabú (tínenú) Coulombovskú interakciu vo Fockovej aproximácii a zároveň sú vystavené pôsobeniu slabého náhodného potenciálu prímiesí.

Kľúčové slová: elektrón-elektrónová interakcia, disorder, hustota stavov, jav Altshulera-Aronova

Abstract

Jenča, Matúš: Effect of the electron-electron interaction and disorder on the electron density of states in metals: Theoretical investigation [Bachelor Thesis], Comenius University in Bratislava, Faculty of Mathematics, Physics and Informatics, Department of Experimental Physics; Supervisor: Doc. RNDr. Martin Moško, DrSc., Bratislava, 2019, 38p.

Electron-electron interaction in disordered metals is combined with the electron scattering by disorder (by a random spatial distribution of impurities). Altshuler and Aronov predicted theoretically that interplay between the interaction and disorder causes suppression of the electron density of states in the vicinity of the Fermi level, where vicinity means the energy range given as the scattering frequency due to disorder multiplied by the Planck constant. This local suppression of the density of states, known as the Altshuler-Aronov effect, was confirmed experimentally by methods of the tunneling spectroscopy and photoelectron spectroscopy. The goal of this bachelor thesis is to describe the derivation of the suppressed density of states in the vicinity of the Fermi level and to reproduce the result of Altshuler and Aronov. Unlike Altshuler and Aronov who used methods too sophisticated for the bachelor level (Green's functions and Feynmann diagrams), we describe the microscopic derivation which relies on the basic quantum mechanics. To summarize the essence, our work describes the calculation of the density of states in the electron gas in which the electrons interact with weak disorder and with each other via the weak (screened) Coulomb interaction. The interaction between the electrons is described in the Fock approximation.

Keywords: electron-electron interaction, disorder, density of states, Altshuler-Aronov effect

Obsah

Úvod	8
1 Elektróny v kovovej mriežke ako voľné neinteragujúce častice	9
2 Hartree-Fockova aproximácia , netienená Coulombovská interakcia v modeli žele	12
3 Tienenie Coulombovskej interakcie, vplyv na Fockovu self-energiu	19
4 Interagujúce elektróny v kove s disorderom : Altshuler-Aronovova aproximácia	24
5 Experimentálne určenie hustoty stavov elektrónov v kovoch	31
5.1 Tunelovanie a Fermiho zlaté pravidlo	32
5.2 I-V charakteristika tunelového spoja	33
5.3 Určenie hustoty stavov	35
Záver	37
Zoznam použitej literatúry	38
Dodatok A	40
Dodatok B	43

Úvod

Altshuler a Aronov (AA) ukázali teoreticky [1],[2],[3], že elektrón-elektrónová (e-e) interakcia v slabo neusporiadanom trojrozmernom (3D) kove potláča jedoelektrónovú hustotu stavov v okolí Fermiho energie (E_F). Stručne, v teórii [1],[2],[3] ide o kvantový výpočet hustoty stavov v elektrónovom plyne, v ktorom elektróny interagujú cez tienenu Coulombovskú interakciu a zároveň sú vystavené pôsobeniu slabého náhodného potenciálu pochádzajúceho od disorderu. Konkrétnejšie, e-e interakcia je započítaná v prvom ráde poruchovej teórie vo Fockovej aproximácii a vplyv disorderu na vlnové funkcie elektrónov je zahrnutý v difúznej semiklasickej aproximácii.

AA teória [1],[2],[3] predpovedá, že hustota stavov závisí od energie elektrónu (E) ako $\sqrt{|E - E_F|}$, kde $|E - E_F| \lesssim U_{co}$ a U_{co} je charakteristická korelačná energia. (Ako uvidíme neskôr, v typických kovoch s Fermiho energiou rádovo jednotky elektrónvoltov je $U_{co} \simeq \hbar/\tau$, kde \hbar je Planckova konštanta a $1/\tau$ je frekvencia elastických elektrónových zrážok s disorderom.) Hustota stavov $\propto \sqrt{|E - E_F|}$ pre energie $|E - E_F| \lesssim U_{co}$ bola pozorovaná metódami tunelovej spektroskopie [4],[5],[6] [7], [8], [9], [10], [11], [12],[13], [14] a fotoelektrónovej spektroskopie [15].

Cieľom tejto bakalárskej práce je odvodiť hustotu stavov Altshulera=Aronova pre $|E - E_F| \lesssim U_{co}$ a zreprodukovať ich výsledok. Na rozdiel od Altshulera a Aronova ktorí použili metódu Greenových funkcií a Feynmannových diagramov, v tejto práci budeme prezentovať technicky iné odvodenie, ktoré sa autor tejto práce naučil z prednášok svojej konzultantky a vedúceho práce [16]. Ide o odvodenie založené na základnej kvantovej mechanike, ktoré je zvládnutelné na bakalárskej úrovni a pritom obsahuje tú istú fyziku (tienená e-e interakcia vo Fockovej aproximácii, vplyv disorderu v difúznej aproximácii) ako AA teória.

Text práce je zostavený nasledovne. Kapitola 1 je venovaná najjednoduchšiemu modelu vodivostných elektrónov v kove, voľnému neinteragujúcemu elektrónovému plynu. Kapitola 2 obsahuje úvod do Hartree-Fockovej aproximácie a odvodenie Fockovej aproximácie pre disperzný zákon elektrónu vo voľnom plyne (model želé) elektrónov, ktoré interagujú cez holý Coulombov potenciál. Ukážeme numerické výsledky pre spektrum energie aj hustotu stavov. V kapitole 3 vezmeme do úvahy tienenie Coulombovho potenciálu a opäť vypočítame vo Fockovej aproximácii disperzný zákon a hustotu stavov. Výsledky po-

rovnáme s výsledkami pre holý Coulombov potenciál. Kľúčové časti práce sú kapitoly 4 a 5. V kapitole 4 opíšeme mikroskopické odvodenie pôvodného výsledku Altshulera-Aronova. V kapitole 5 opíšeme fyzikálny princíp metódy tunelovej spektroskopie, pomocou ktorej bol AA efekt v minulosti pozorovaný. Uvedieme niekoľko experimentálnych výsledkov a spomenieme niektoré otvorené problémy, ktoré by sme chceli skúmať v budúcnosti v rámci diplomovej práce. Na konci textu sme pridali dodatok, ktorý obsahuje technické detaily.

1 Elektróny v kovovej mriežke ako voľné neinteragujúce častice

Najjednoduchšou aproximáciou pre vodivostné elektróny v kove je aproximácia voľných neinteragujúcich elektrónov, ktorú teraz predstavíme s dôrazom na fakty, na ktoré sa budeme neskôr odvolávať. Stav častice v kvantovej mechanike popisuje vlnová funkcia $\Psi(\vec{r}, t)$. Pomocou vlnovej funkcie je definovaná hustota pravdepodobnosti výskytu častice

$$\rho(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r}, t)\Psi^*(\vec{r}, t). \quad (1)$$

Táto hustota pravdepodobnosti musí spĺňať normalizačnú podmienku

$$\int_V d\vec{r} \rho(\vec{r}, t) = 1, \quad (2)$$

kde V je objem priestoru, v ktorom sa častica s istotou nachádza. Vlnová funkcia pre voľnú časticu má tvar

$$\Psi(\vec{r}, t) = Ae^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{E(k)t}{\hbar})}, \quad (3)$$

kde A je normovacia konštanta, $\hbar\vec{k} = \vec{p} = m\vec{v}$ je hybnosť voľnej častice, a

$$E(k) = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (4)$$

je energia voľnej častice. Pre voľnú časticu dostaneme z rovníc (3), (1) a (2) rovnicu

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx dy dz AA^* = 1, \quad (5)$$

ktorá určuje normováciu konštantu A . V tejto rovnici je objem V z definície nekonečný, nakoľko sa jedná o voľnú časticu. Preto sa rovnica dá splniť len pre nulové A , čím sa vlnová funkcia triviálne vynuluje. Tomuto problému sa dá vyhnúť použitím Born von

Karmanových podmienok. Uvažujeme priestor rozdelený na kvádre so stranami L_x , L_y a L_z a predpokladáme, že v každom kvádri sa nachádza elektrón s tou istou vlnovou funkciou ako v tých ostatných. Tento predpoklad vyjadrujú Born von Karmanove podmienky

$$\Psi(x, y, z, t) = \Psi(x + L_x, y, z, t)$$

$$\Psi(x, y, z, t) = \Psi(x, y + L_y, z, t)$$

$$\Psi(x, y, z, t) = \Psi(x, y, z + L_z, t).$$

Vďaka nim sa normovacia podmienka (5) zmení na

$$\int_0^{L_x} \int_0^{L_y} \int_0^{L_z} dx dy dz A A^* = 1. \quad (6)$$

Z poslednej rovnice dostaneme

$$A = \sqrt{\frac{1}{L_x L_y L_z}} e^{i\phi}, \quad (7)$$

kde $\phi \in [0, 2\pi)$ je ľubovoľná fáza. Pred použitím Born von Karmanových podmienok mohla hybnosť častice $\hbar \vec{k}$ vo vlnovej funkcii (3) nadobúdať spojité hodnoty. Ak vlnovú funkciu (3) dosadíme do Born von Karmanových podmienok, vidíme, že sú splnené len pre diskkrétne hodnoty \vec{k} ,

$$\begin{aligned} k_x &= \frac{2\pi}{L_x} n_x, & n_x &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ k_y &= \frac{2\pi}{L_y} n_y, & n_y &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ k_z &= \frac{2\pi}{L_z} n_z, & n_z &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned}$$

Tieto diskkrétne hodnoty sú kvantové čísla priestorovej časti vlnovej funkcie a daná trojica k_x, k_y, k_z predstavuje jeden dostupný kvantový stav. Tento stav je vektor v trojrozmernom kartézskom \vec{k} priestore. Je vidno, že na jeden takýto stav pripadá objem

$$\Delta = \frac{8\pi^3}{L_x L_y L_z}. \quad (8)$$

Otočením posledného vzťahu získame dôležitú veličinu, hustotu stavov v \vec{k} priestore,

$$1/\Delta = \frac{L_x L_y L_z}{8\pi^3}. \quad (9)$$

Uvažujme kovovú vzorku veľkosti Born von Karmanovho kvádra, v ktorej sa nachádza N vodivostných elektrónov. Elektrón má okrem orbitálneho pohybu aj spin, ktorého priemet s_z na vybranú os z môže nadobúdať dve možné hodnoty, $s_z = \pm \hbar/2$. Elektrón je

teda fermión a platí preň Pauliho princíp, podľa ktorého orbitál (k_x, k_y, k_z, s_z) môže byť obsadený nanajvýš jedným elektrónom. Stredný počet elektrónov, ktorý sa nachádza na orbitáli k_x, k_y, k_z, s_z v termodynamickej rovnováhe, je daný Fermiho Diracovou funkciou $f(\vec{k}, s_z)$. Musí platiť, že

$$N = 2 \sum_{\vec{k}} f(\vec{k}), \quad (10)$$

kde sa sumuje cez všetky možné hodnoty k_x, k_y, k_z dané vyššie a suma cez s_z sa redukuje na násobenie faktorom 2. Pre dostatočne veľké L_x, L_y, L_z môžeme sumovanie cez k_x, k_y, k_z nahradiť integrálom

$$N = 2 \frac{L_x L_y L_z}{8\pi^3} \int d\vec{k} f(\vec{k}), \quad (11)$$

v ktorom je zohľadnené, že počet stavov v Newtonovom diferenciálnom objeme $d\vec{k}$ je daný ako hustota stavov $\frac{L_x L_y L_z}{8\pi^3}$ krát $d\vec{k}$. Prejdeme od kartézskych súradníc k_x, k_y, k_z k sférickým súradniciam k, ϕ, θ . Dostaneme vzťah,

$$n_e \equiv \frac{N}{L_x L_y L_z} = 2 \frac{1}{8\pi^3} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^\infty dk k^2 f(k), \quad (12)$$

kde n_e je elektrónová koncentrácia. Vzťah (12) po preintegrovaní cez premenné ϕ a θ prejde na vzťah

$$n_e = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty dk k^2 f(k). \quad (13)$$

a po zámene premennej k energiou E na vzťah

$$n_e = \int_0^\infty dE \frac{1}{\pi^2} \frac{dk}{dE} k^2 f(E). \quad (14)$$

V poslednej rovnici identifikujeme hustotu energetických hladín $\rho(E)$ danú vzťahom

$$\rho(E) = \frac{1}{\pi^2} \frac{dk}{dE} k^2, \quad (15)$$

ktorá platí nielen pre parabolický disperzný zákon $E = k^2/2m$, ale aj pre ľubovoľný iný izotropný disperzný zákon $E(k)$. Častejšie ako hustota energetických hladín sa pre $\rho(E)$ používa termín hustota stavov, ktorý ďalej požívame aj my. Pre $E = k^2/2m$ dostaneme z rovnice (15) dobre známu hustotu stavov pre voľné neinteragujúce častice,

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi^2} (2m_e/\hbar^2)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (16)$$

Vráťme sa k rovnici (13) a predpokladajme teplotu absolútnej nuly. Vtedy $f(k) = 1$ pre $k \leq k_F$ a $f(k) = 0$ pre $k > k_F$, kde k_F je polomer Fermiho gule. V tomto prípade sa

rovnica (13) zjednoduší na

$$n_e = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} dk k^2 = \frac{1}{\pi^2} \frac{k_F^3}{3}. \quad (17)$$

Posledná rovnica nám umožňuje vyjadriť k_F ako funkciu koncentrácie n_e ,

$$k_F = (3\pi^2 n_e)^{\frac{1}{3}}. \quad (18)$$

Posledný vzťah platí nielen pre parabolický disperzný zákon $E = k^2/2m$, ale aj pre ľubovoľný iný izotropný disperzný zákon $E = E(k)$. Fermiho energia $E_F = E(k_F)$ je energia elektrónov, ktoré obsadzujú stavy na povrchu Fermiho gule. Pre $E = k^2/2m$ dostávame

$$E_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n_e)^{\frac{2}{3}}}{2m_e}. \quad (19)$$

2 Hartree-Fockova aproximácia , netienená Coulombovská interakcia v modeli žele

Model voľných neinteragujúcich elektrónov z predchádzajúcej časti je užitočné ale hrubé priblíženie. V skutočnosti, elektróny v kryštalickej mriežke kovu nie sú ani voľné ani neinteragujúce, pretože v mriežke sa nachádzajú ióny a ostatné elektróny. Najväčším problémom je práve e-e interakcia, vďaka ktorej máme namiesto jednočasticového problému problém mnohočasticový. Uvažujme N -časticový Hamiltonián

$$\hat{H} = \sum_i \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U^{ion}(\vec{r}_i) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \quad (20)$$

kde posledný člen na pravej strane popisuje Coulombovskú interakciu medzi i -tým elektrónom a ostatnými $N - 1$ elektrónmi a

$$U^{ion}(\vec{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \quad (21)$$

popisuje Coulombovskú interakciu elektrónu s nehybnými iónmi (pre jednoduchosť uvažujeme N jednonásobne ionizovaných iónov a N valenčných elektrónov). Úloha je nájsť riešenie mnohočasticovej Schrodingerovej rovnice $\hat{H}\Psi = E\Psi$, kde E je vlastná hodnota energie všetkých N elektrónov a $\Psi(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N)$ je N -elektrónová vlnová funkcia, ktorá je funkciou polôh (\vec{r}) všetkých N elektrónov a vo všeobecnosti aj funkciou N spinových

súradníc (s). Cieľom Hartree-Fockovej aproximácie je nahradiť mnohočasticovú Schrödingerovu rovnicu jednočasticovým priblížením.

Najjednoduchšie je Hartreeho jednočasticové priblíženie, ktoré najprv sformulujeme kvalitatívne. Potenciál iónov, $U^{ion}(\vec{r})$, je jednočasticový, pretože v ňom vystupuje jediná premenná \vec{r} a polohy iónov sú fixované parametre. Aproximovať treba e-e interakciu (posledný člen v rovnici 20), ktorá závisí od N premenných \vec{r} . V tom prípade bude na elektrón pôsobiť efektívny jednočasticový potenciál $U(\vec{r}) = U^{ion}(\vec{r}) + U^{el}(\vec{r})$, kde $U^{el}(\vec{r})$ je efektívny potenciál e-e interakcie, ktorý treba navrhnúť. Označíme (hľadanú) jednoelektrónovú vlnovú funkciu j -tého elektrónu ako $\phi_j(\vec{r})$ a vyjadríme hustotu náboja všetkých elektrónov v bode \vec{r} ako

$$\rho_{el}(\vec{r}) = -e \sum_j |\phi_j(\vec{r})|^2, \quad (22)$$

kde sumujeme cez všetky elektróny. Efektívny potenciál $U^{el}(\vec{r})$ tak môžeme zvoliť v tvare

$$U^{el} = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}' \rho_{el}(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (23)$$

známom z elektrostatiky. Tým sa N -elektrónový problém redukuje na sústavu jednoelektrónových rovníc

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \phi_i(\vec{r}) + U^{ion}(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \int d\vec{r}' |\phi_j(\vec{r}')|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_i(\vec{r}) = E \phi_i(\vec{r}), \quad i = 1, \dots, N, \quad (24)$$

známu ako Hartreeho rovnice. Potenciál (23) s nábojovou hustotou (22) sa nazýva Hartreeho potenciál. Zdôraznime, že suma cez j zahŕňa elektróny oboch spinových orientácií.

Teraz sa venujme Hartree-Fockovej aproximácii. Hľadáme znovu N -elektrónovú vlnovú funkciu $\Psi(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_n, s_n)$ a N -elektrónovú energiu E . Ak sa obmedzíme na základný stav, tak hľadáme minimum funkcionálu

$$E[\Psi^*] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle, \quad (25)$$

kde \hat{H} je mnohočasticový Hamiltonián (20). Najjednoduchšie je navrhnúť $\Psi(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_n, s_n)$ ako jednoduchý súčin N jednoelektrónových vlnových funkcií $\phi_i(\vec{r}_i, s_i)$,

$$\Psi(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_n, s_n) = \phi_1(\vec{r}_1, s_1) \phi_2(\vec{r}_2, s_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n, s_n). \quad (26)$$

Tento návrh však nespĺňa požiadavku antisymetrie, ktorú na mnohoelektrónovú vlnovú funkciu kladie Pauliho princíp. Presnejšie, vlnová funkcia $\Psi(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_n, s_n)$ musí zmeniť

znamienko, ak v nej vzájomne vymeníme ľubovoľnú dvojicu elektrónových súradníc. Túto vlastnosť splňuje aproximácia

$$\Psi(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_n, s_n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1, s_1) & \dots & \phi_1(\vec{r}_N, s_N) \\ \dots & \phi_i(\vec{r}_j, s_j) & \dots \\ \phi_N(\vec{r}_1, s_1) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N, s_N) \end{vmatrix}, \quad (27)$$

kde objekt na pravej strane je Slaterov determinant. Keď do funkcionálu (25) dosadíme aproximáciu (27) a funkcionál minimalizujeme variačnou metódou, dostaneme známe Hartree-Fockovu rovnice

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U^{ion}(\vec{r}) + U^{el}(\vec{r}) - \sum_j' \int d\vec{r}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j^*(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}') \frac{\phi_j(\vec{r})}{\phi_i(\vec{r})}\right) \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r}), \quad (28)$$

kde potenciály $U^{ion}(\vec{r})$ a $U^{el}(\vec{r})$ sú totožné $U^{ion}(\vec{r})$ a $U^{el}(\vec{r})$ v Hartreeho rovnici (24) a posledný člen na ľavej strane je tzv. Fockov člen. Zdôraznime, že sumácia vo Fockovom člene zahŕňa len elektróny jednej spinovovej orientácie, čo znázorňuje čiarka nad symbolom sumy.

Keďže Hartree-Fockove rovnice idú nad rámec bakalárskeho štúdia, v dodatku B demonštrujeme naše porozumenie ich variačného odvodenia pre prípad dvoch elektrónov. Poznamenajme, že keď sa to isté variačné odvodenie urobí pre jednoduchšiu vlnovú funkciu (26), dostaneme namiesto Hartree-Fockových rovníc (28) Hartreeho rovnice (24).

Na tomto mieste je vhodné zaviesť model *želé*. Predpokladajme, že nabité ióny generujú nábojovú hustotu $\rho_{ion}(\vec{r})$ ako spojitú funkciu \vec{r} a vyjadrieme $U^{ion}(\vec{r})$ ako

$$U^{ion}(\vec{r}) = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}' \frac{\rho_{ion}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (29)$$

Model *želé* dostaneme, ak $\rho_{ion}(\vec{r})$, aproximujeme priestorovo homogénnou hustotou náboja $\rho_{ion} = Ne/V$, kde V je objem Born von Karmánovej vzorky. Ak v modeli *želé* dosadíme do Hartreeho rovníc (24) vlnovú funkciu voľnej častice, $\phi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, vidíme, že $\rho_{el} = -Ne/V$. To znamená, že potenciály $U^{ion}(\vec{r})$ a $U^{el}(\vec{r})$ sú až na znamienko rovnaké a vzájomne sa nulujú. Vidíme teda, že Hartreeho rovnice (24) sú v modeli *želé* totožné so Schrodigerovou rovnicou pre voľnú časticu. Keď to isté urobíme v Hartree-Fockových rovniciach (28), člen $U^{ion}(\vec{r})$ a $U^{el}(\vec{r})$ sa vzájomne vynulujú ale Fockov člen prežije. Zostane nám rovnica

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \frac{e^2}{V^{3/2}4\pi\epsilon_0} \sum_{\vec{k}'}' \int d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}'} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} = E(\vec{k}) \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (30)$$

kde suma cez \vec{k}' beží cez všetky stavy \vec{k}' obsadené elektrónmi s jednou spinovou orientáciou. Po využití Laplaceovho operátora a jednoduchých úpravách dostávame vzťah pre energiu elektrónu v stave \vec{k} v tvare,

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{8\pi^3} \int_{k' < k_f} d\vec{k}' \int d\vec{r}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}' - \vec{r}|} e^{i(\vec{k}' - \vec{k})(\vec{r}' - \vec{r})}. \quad (31)$$

kde suma cez \vec{k}' je už zamenená integrálom a predpokladá sa, že sú obsadené len stavy $|\vec{k}| < |\vec{k}_F|$. Člen $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ je energia voľného elektrónu a druhý člen je príspevok od e-e interakcie, self-energia vo Fockovej aproximácii.

Všimnime si ďalej, že integrál cez \vec{r}' je vlastne Fourierová transformácia Coulombovho potenciálu. Výpočet integrálu je jednoduchý, výsledok transformácie je $e^2/\epsilon_0 |\vec{k}' - \vec{k}|^2$. Tak dostávame

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{8\pi^3} \frac{e^2}{\epsilon_0} \int_{k' < k_f} d\vec{k}' \frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2}. \quad (32)$$

Na pravej strane poslednej rovnice zostal trojný integrál, ktorý sa ale dá ľahko integrovať. Prichádzame k výsledku [17]

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_f}{4\pi^2 \epsilon_0} F\left(\frac{k}{k_f}\right), \quad (33)$$

kde

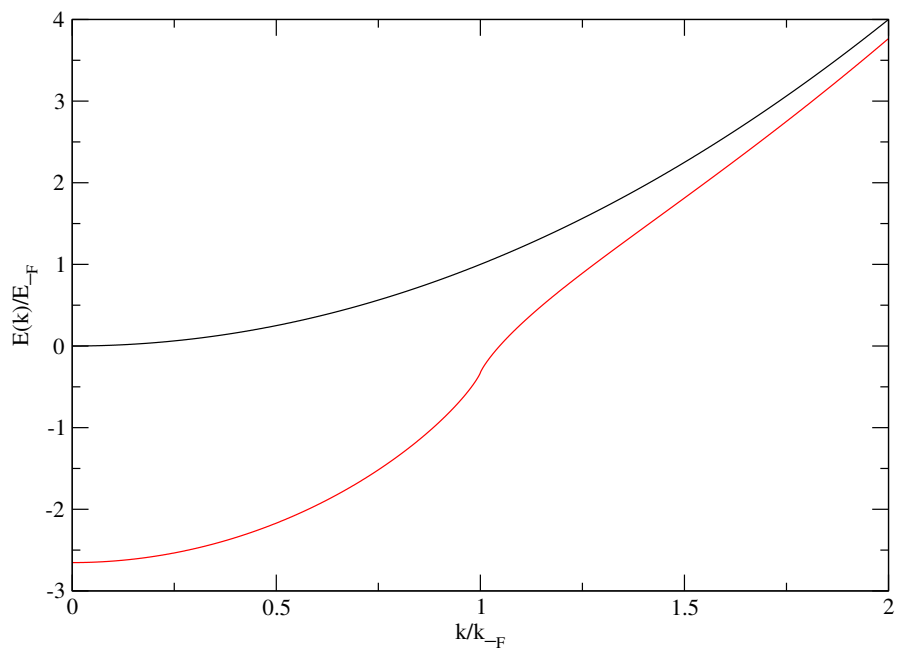
$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|. \quad (34)$$

Na obrázku 1 je disperzný zákon (33) porovnaný s disperzným zákonom voľnej častice, $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, pre parametre $m = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ a $k_F = 9.07 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$. Energia je normovaná na Fermiho energiu voľnej častice a k je normované na k_F . Je vidno, že Fockova self-energia spôsobuje významný posun celého disperzného zákona smerom k nižším hodnotám energie a zároveň významne mení tvar disperzného zákona. Napríklad, Fermiho energia resp. šírka pásu, definovaná ako $E(k_F) - E(0)$, sa e-e interakciou zväčšila viac ako dvojnásobne. Všimnime si tiež, že funkcia $F(x)$ má singulárne chovanie v bode $x = 1$. Na výslednej závislosti $E(k)$ sa toto singulárne chovanie prejavuje len ako jemné zvlnenie s inflexným bodom v $k = k_F$, významne sa však prejaví na hustote stavov, ktorú ukazujeme na nasledujúcom obrázku.

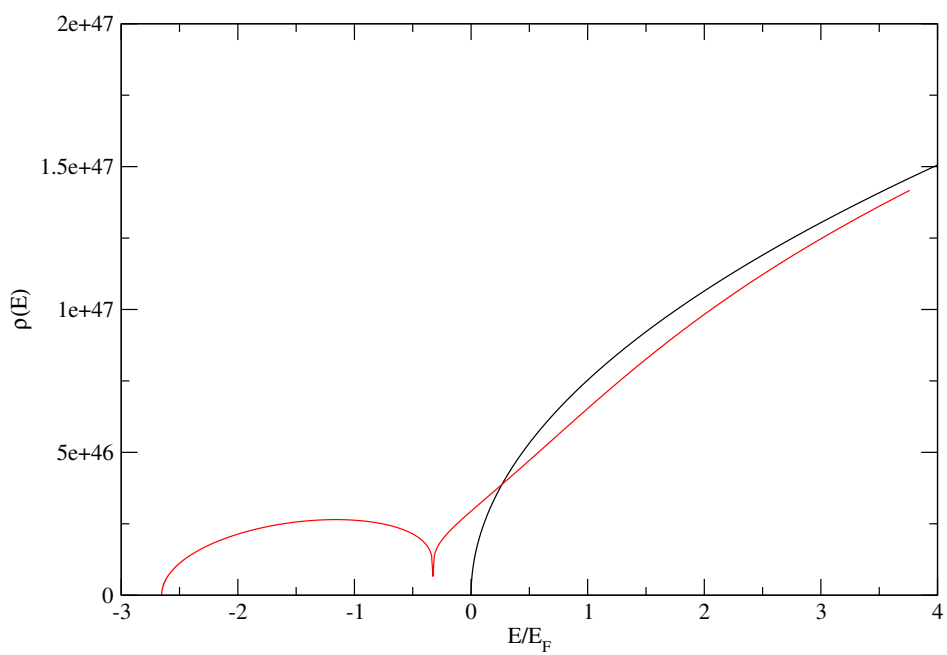
Ako sme uviedli v kapitole 1, hustotu stavov $\rho(E)$ môžeme pre ľubovoľný izotrópny disperzný zákon $E = E(k)$ vypočítať zo vzťahu $\rho(E) = \frac{1}{\pi^2} \frac{dk}{dE} k^2$. Potrebujeme len invertovať disperzný zákon (nájsť k ako funkciu E) a vypočítať dk/dE . V prípade disperzného zákona

(33) musíme k ako funkciu E hľadať numericky, dk/dE sa však dá ľahko vypočítať analyticky aj bez znalosti funkcie $k(E)$. Výslednú numericky vypočítanú hustotu stavov pre disperzný zákon (33) ukazujeme na obrázku 2, kde ju zároveň porovnáваме s obyčajnou hustotou stavov pre parabolický disperzný zákon. Vidno, že e-e interakcia mení hustotu stavov dramaticky. Konkrétne, už spomínané singulárne chovanie funkcie $F(x)$ pre $x = 1$ sa prejaví tak, že hustota stavov pre disperzný zákon (33) poklesne pri energii $E = E(k_F)$ až na nulu,

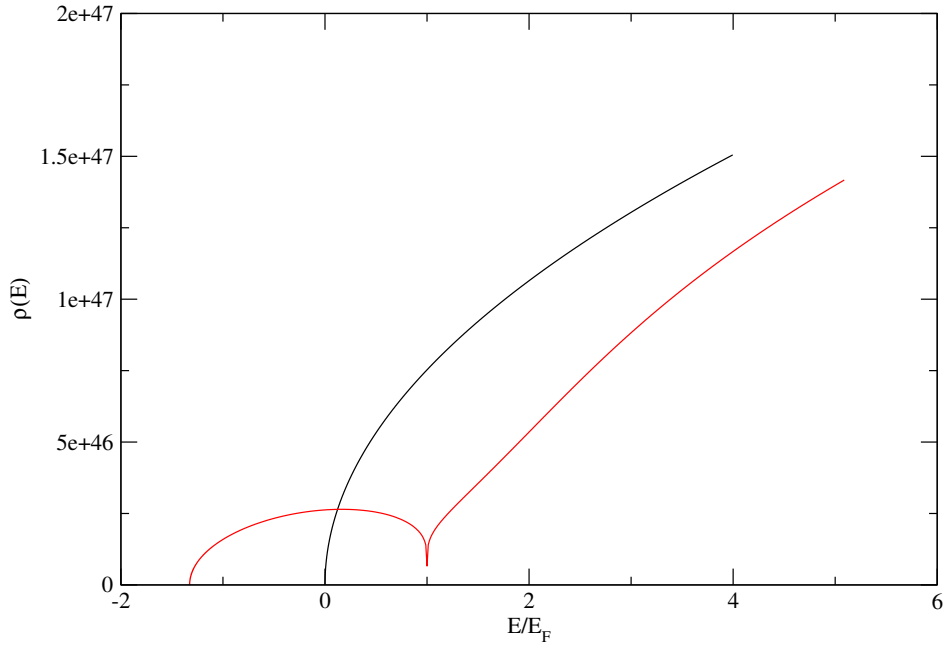
Na obrázku 3 ukazujeme obe hustoty stavov z obrázku 2 znovu, ibaže hustota stavov pre disperzný zákon (33) je teraz posunutá tak, aby jej Fermiho hladina bola na tej istej energii ako Fermiho hladina pre parabolický disperzný zákon. Takto je pekne vidno, že e-e interakcia vlastne spôsobila presunutie veľkej časti stavov pod dno parabolického pásu. Podotýkame, že keď obe hustoty stavov zintegrujeme od dna pásu až po Fermiho hladinu, dostaneme v oboch prípadoch rovnakú plochu rovnú elektrónovej koncentrácii. Rovnakosť plôch demonštruje zachovanie stavov. Počet stavov spočítaný od najnižšej energie po Fermiho hladinu sa musí zachovávať aj keď pôsobí e-e interakcia. Na obrázku 4 ukazujeme rozdiel oboch hustôt. Keby sme tento rozdiel integrovali od najnižšej energie po Fermiho hladinu, výsledok by bol nula kvôli už spomenutému zachovaniu stavov.



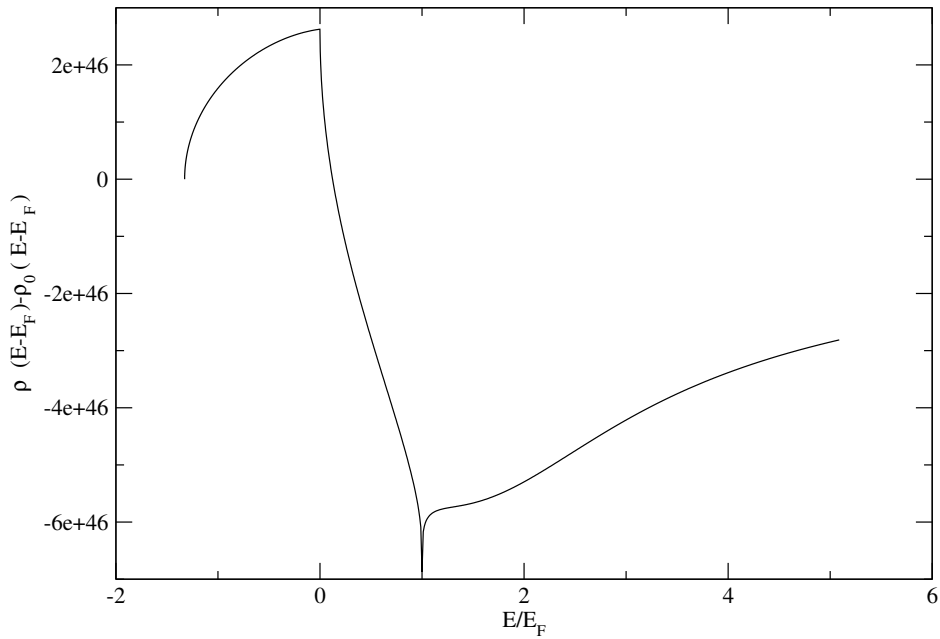
Obr. 1: Disperzný zákon (33) (červená čiara) v porovnaní s parabolickým disperzným zákonom (čierna čiara).



Obr. 2: Hustota stavov $\rho(E)$ vypočítaná pre disperzný zákon (33) (červená čiara) v porovnaní s hustotou stavov pre parabolický disperzný zákon (čierna čiara).



Obr. 3: Tie isté hustoty stavov ako na predchádzajúcom obrázku, ibaže teraz je hustota stavov pre disperzný zákon (33) (červená čiara) posunutá tak, aby sa Fermiho hladina pre Fockov výsledok nachádzala na tej istej energii ako Fermiho hladina pre neinteragujúce elektróny.



Obr. 4: Data z prechádzajúceho obrázku po ich vzájomnom odčítaní (červená krivka mínus čierna krivka).

3 Tienenie Coulombovskej interakcie, vplyv na Fockovu self-energiu

V predchádzajúcej kapitole sme videli, že Coulombovská e-e interakcia vo Fockovej aproximácii má na disperzný zákon a hustotu stavov výrazný vplyv. Zistenie, že hustota stavov na Fermiho hladine je vďaka e-e interakcii nulová, však ukazuje, že získaný výsledok pre Fockovu self-energiu je v rozpore s realitou. Vodivosť kovu je totiž úmerná hustote stavov na Fermiho hladine, takže nulová hustota stavov na Fermiho hladine by znamenala, že kov s interagujúcimi elektrónmi je izolant. To samozrejme nie je pravda. Ukazuje sa, že Fockova aproximácia dá oveľa rozumnejší výsledok, ak vezmeme do úvahy, že Coulombova interakcia medzi elektrónmi je v skutočnosti tienená.

Vložme do elektrónového plynu externý náboj s nábojovou hustotou $\rho_{ext}(\vec{r})$. Keby nebolo elektrónového plynu, externý náboj by vytváral len potenciál $\Phi_{ext}(\vec{r})$ daný Poissonovou rovnicou $\Delta\Phi_{ext}(\vec{r}) = -\rho_{ext}(\vec{r})/\epsilon_0$. Externý náboj však svojim elektrickým poľom zmení koncentráciu elektrónového plynu z pôvodnej konštantnej hodnoty n_0 na hodnotu $n(\vec{r})$. Tým spôsobí vznik indukovaného náboja s nábojovou hustotou $\rho_{ind}(\vec{r}) = -e(n(\vec{r}) - n_0)$, ktorá k externému potenciálu pridá svoj vlastný. Vznikne tak celkový potenciál $\Phi_{tot}(\vec{r})$, ktorý je daný Poissonovou rovnicou

$$\Delta\Phi_{tot}(\vec{r}) = -\frac{\rho_{ext}(\vec{r}) + \rho_{ind}(\vec{r})}{\epsilon_0}. \quad (35)$$

Hľadáme $\rho_{ind}(\vec{r})$. Pôvodnú koncentráciu voľného elektrónového plynu, n_0 , vyjadríme vzťahom

$$n_0 = 2 \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \frac{1}{e^{\left(\frac{E(\vec{k}) - E_F}{k_B T}\right)} + 1}, \quad (36)$$

kde E_F je chemický potenciál elektrónového plynu (aproximovaný ako Fermiho energia) predtým ako bol vložený externý náboj. V aproximácii Thomasa-Fermiho predpokladáme, že vloženie externého náboja sa chemický potenciál zmení z hodnoty E_F na hodnotu $E_F - e\Phi_{tot}(\vec{r})$. Zmenenú elektrónovú koncentráciu $n(\vec{r})$ dostaneme tak, že vo vzťahu (36) zmeníme E_F na $E_F - e\Phi_{tot}(\vec{r})$. Ak potom využijeme limitu

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{e^{\left(\frac{E(\vec{k}) - E_F}{k_B T}\right)} + 1} = \Theta(E(\vec{k}) - E_F), \quad (37)$$

kde $\Theta(x)$ je Θ funkcia, a prejdeme od integrovania cez \vec{k} k integrovaniu cez E , dostaneme

$$n(\vec{r}) = \int_0^{E_F - e\Phi_{tot}(\vec{r})} dE \rho(E) = \int_0^{E_F} dE \rho(E) + \int_{E_F}^{E_F - e\Phi_{tot}(\vec{r})} dE \rho(E), \quad (38)$$

kde $\rho(E)$ je hustota stavov (16). Na pravej strane poslednej rovnice je výsledok zapísaný ako súčet dvoch členov. Prvý z týchto dvoch členov je očividne n_0 a druhý sa v limite $E_F \gg | -e\Phi_{tot} |$ zjednoduší na tvar $-e\Phi_{tot}(\vec{r})\rho(E_F)$. Tak dostaneme indukovaný náboj

$$\rho_{ind}(\vec{r}) = -e(n(\vec{r}) - n_0) = e^2\Phi_{tot}(\vec{r})\rho(E_F), \quad (39)$$

ktorý dosadíme do Poissonovej rovnice (35) spolu s externým nábojom $\rho_{ext}(\vec{r}) = -e\delta(\vec{r})$. Poissonova rovnica tak získa tvar

$$\Delta\Phi_{tot}(\vec{r}) = -\frac{e^2\rho(E_F)\Phi_{tot}(\vec{r}) - e\delta(\vec{r})}{\epsilon_0}. \quad (40)$$

ktorý sa dá vyriešiť pomocou Fourierovej transformácie. Dosadíme za funkcie $\Phi_{tot}(\vec{r})$ a $\delta(\vec{r})$ príslušné Fourierove integrály a dostaneme

$$\Delta\frac{1}{(2\pi)^3}\int d\vec{q}\Phi_{tot}(\vec{q})e^{i\vec{q}\vec{r}} = -\frac{e^2\rho(E_F)\frac{1}{(2\pi)^3}\int d\vec{q}\Phi_{tot}(\vec{q})e^{i\vec{q}\vec{r}} - e\frac{1}{(2\pi)^3}\int d\vec{q}e^{i\vec{q}\vec{r}}}{\epsilon_0}. \quad (41)$$

Po aplikácii Laplaceovho operátora a ďalších jednoduchých výpočtoch dostaneme

$$\Phi_{tot}(\vec{q}) = \frac{-e}{\epsilon_0(q^2 + k_s^2)}, \quad (42)$$

kde $k_s^2 = \frac{e^2\rho(E_F)}{\epsilon_0}$. Pre typické kovy nájdeme, že $k_s \simeq k_F$. Do reálneho priestoru sa dá vrátiť spätnou transformáciou

$$\Phi_{tot}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d\vec{q}\frac{-e}{\epsilon_0(q^2 + k_s^2)}e^{i\vec{q}\vec{r}}, \quad (43)$$

ktorá dá po jednoduchých výpočtoch exponenciálne tienový Coulombov potenciál

$$\phi_{tot}(\vec{r}) = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}|}e^{-k_s r}. \quad (44)$$

Teraz sa vrátime k Fockovej aproximácii z predchádzajúcej kapitoly a holý Coulombov potenciál v nej nahradíme tienovým Coulombovým potenciálom, ktorý sme diskutovali vyššie. Konkrétne, stačí, keď sa Fourierov obraz holej Coulombovej interakcie, $e^2/\epsilon_0|\vec{k}' - \vec{k}|^2$, nahradí vo výsledku (32) Fourierovým obrazom tienenej Coulombovej interakcie, $e^2/\epsilon_0(|\vec{k}' - \vec{k}|^2 + k_s^2)$. Výsledná elektrónová energia vo Fockovej aproximácii tak nadobudne tvar

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{8\pi^3}\frac{e^2}{\epsilon_0}\int d\vec{k}'\frac{1}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2 + k_s^2}, \quad (45)$$

ktorý sa dá upraviť až na konečnú analytickú formulu

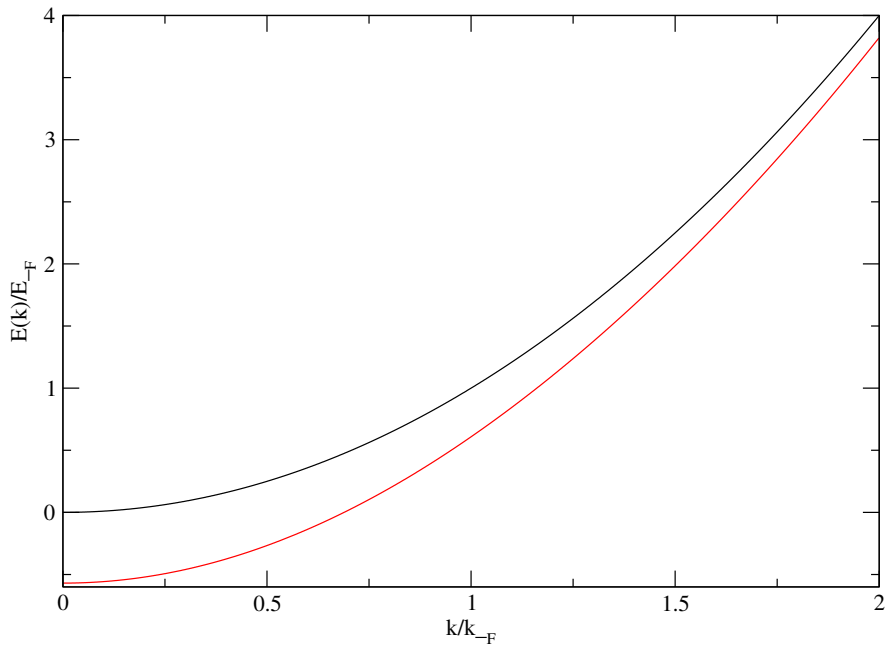
$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2}{(2\pi)^2 \epsilon_0} \left(\frac{k_F^2 - k^2 + k_s^2}{4k} \ln \frac{(k_F + k)^2 + k_s^2}{(k_F - k)^2 + k_s^2} - k_s \left(\arctan \frac{k_F + k}{k_s} + \arctan \frac{k_F - k}{k_s} \right) + k_F \right). \quad (46)$$

Ak v poslednom výsledku položíme $k_s = 0$, dostaneme naspäť formulu (33).

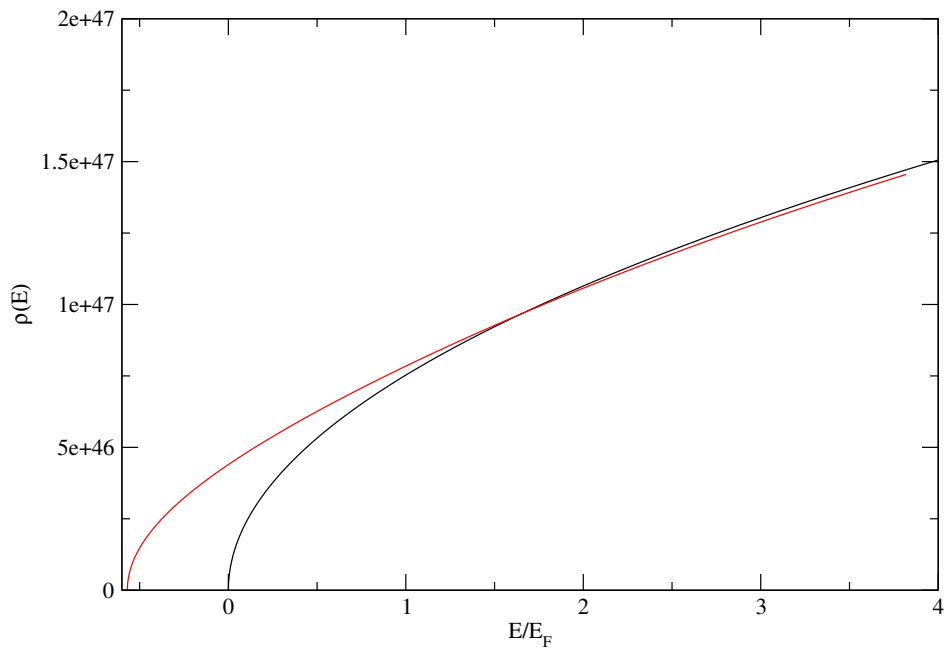
Na obrázku 5 je disperzný zákon (46) porovnaný s disperzným zákonom voľnej častice, $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, pre parametre $m = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ a $k_F = 9.07 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$, a $k_s = k_F$. Vidno že tienená Fockova self-energia (druhý člen na pravej strane rovnice 46) stále hrá nezanedbateľnú úlohu, avšak jej kvantitatívny vplyv na energiu častice je oveľa menší ako v prípade bez tienenia na obrázku 1.

Hustotu stavov pre disperzný zákon (46) sme vypočítali numericky tým istým spôsobom ako sme to robili pre netienenú Fockovu self-energiu v kapitole 2. Získaný výsledok je ukázaný na obrázku 6, kde je porovnaný s hustotou stavov pre voľné neinteragujúce elektróny. Keď výsledky na obrázku 6 porovnáme s výsledkami pre netienenú Coulombovskú interakciu na obrázku 2, vidíme, že tienenie úplne odstránilo nefyzikálne vynulovanie hustoty stavov na Fermiho hladine, pozorované v netienenom prípade.

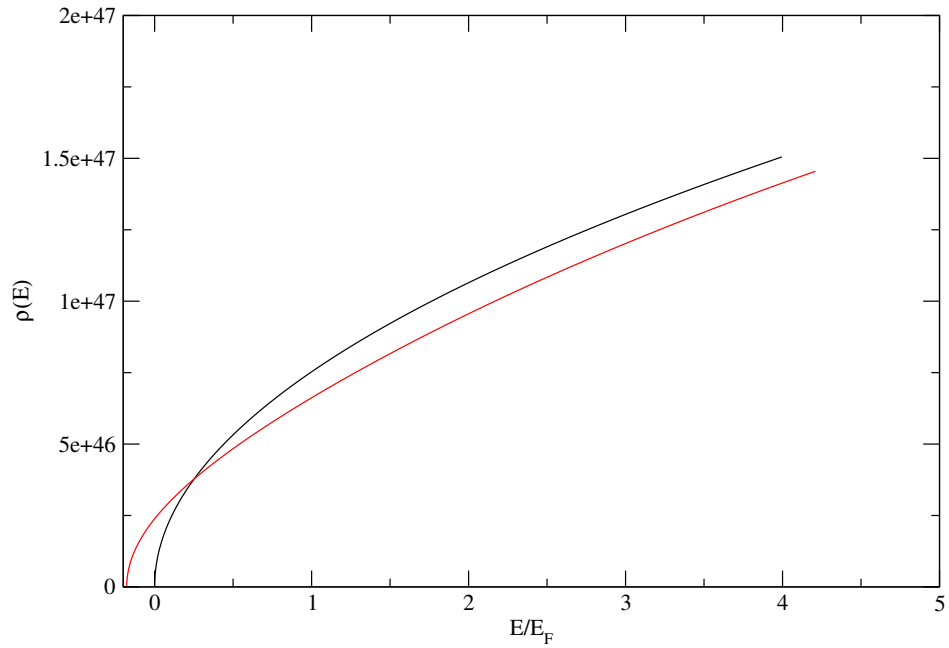
Výsledky pre hustotu stavov z obrázku 6 ukazujeme ešte raz na obrázku 7, ibaže na obrázku 7 je hustota stavov pre disperzný zákon (46) posunutá tak, aby jej Fermiho hladina bola na tej istej energii ako Fermiho hladina pre voľnú časticu. Vidno, že aj tienená e-e interakcia spôsobuje presunutie určitej časti stavov pod dno parabolického pásu, avšak oveľa menej ako netienená. Konečne, na obrázku 8 sú ukázané data z obrázku 7 po ich vzájomnom odčítaní (červená krivka mínus čierna krivka). Keby sme krivku na obrázku 8 zintegrovali od najnižšej energie po Fermiho hladinu, výsledok by bol nula kvôli zachovaniu stavov.



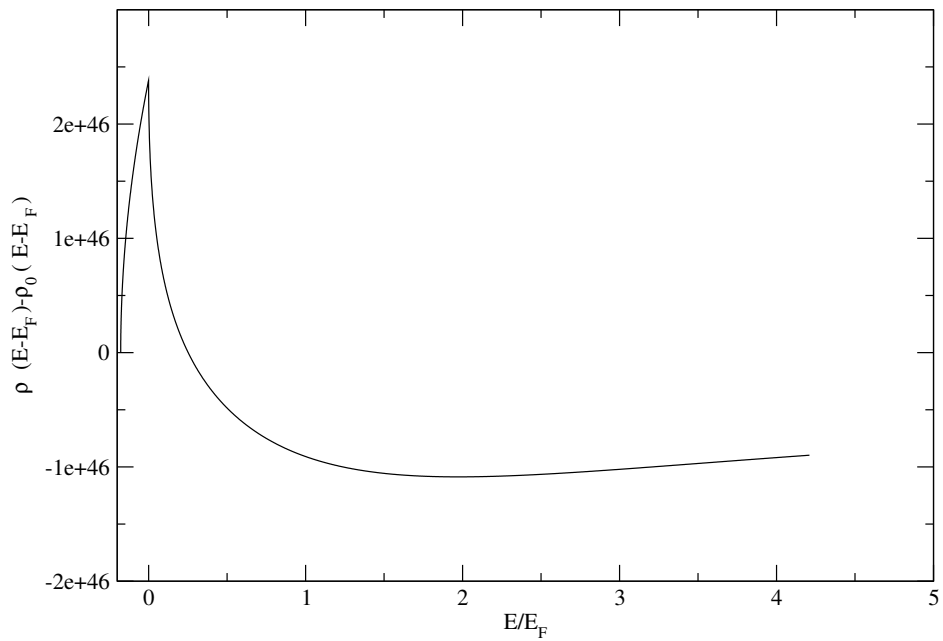
Obr. 5: Disperzný zákon (46) (červená čiara) v porovnaní s parabolickým disperzným zákonom (čierna čiara).



Obr. 6: Hustota stavov $\rho(E)$ vypočítaná pre disperzný zákon (46) (červená čiara) v porovnaní s hustotou stavov pre parabolický disperzný zákon (čierna čiara).



Obr. 7: Tie isté hustoty stavov ako na predchádzajúcom obrázku, avšak teraz je hustota stavov pre disperzný zákon (46) (červená čiara) posunutá tak, aby sa Fermiho hladina pre Fockov výsledok nachádzala na tej istej energii ako Fermiho hladina pre neinteragujúce elektróny.



Obr. 8: Data z prechádzajúceho obrázku po ich vzájomnom odčítaní (červená krivka mínus čierna krivka).

4 Interagujúce elektróny v kove s disorderom : Altshuler-Aronovova aproximácia

Doteraz sme sa zaoberali elektrónmi v ideálnej kryštalickej mriežke v rámci modelu *želé*, v rámci ktorého boli náboje iónov mriežky aproximované priestorovo homogénnym nábojom. V reálnom kove však existujú aj rôzne odchýlky od ideálnej kryštalickej mriežky, ktoré sa zvyknú nazývať disorder. Vo veľkých 3D vzorkách ide najmä o náhodne rozmiestnené atómy prímiesí. Tie vytvárajú náhodný potenciál $V_{dis}(\vec{r})$, ktorý elektróny rozptyľuje. V zhode s AA aproximáciou budeme predpokladať tzv. slabý disorder, pre ktorý platí, že $k_F l \gg 1$, kde l je elektrónová stredná voľná dráha, spôsobená elektrónovými zrážkami s disorderom. Ak neuvažujeme e-e interakciu, elektrón interagujúci s disorderom je v rámci modelu *želé* popísaný Schrodingerovou rovnicou

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{dis}(\vec{r})\right)\phi_m^{(0)}(\vec{r}) = \mathcal{E}_m\phi_m^{(0)}(\vec{r}), \quad (47)$$

kde index (0) na vlnovej funkcii $\phi_m^{(0)}(\vec{r})$ zdôrazňuje absenciu e-e interakcie. Posledná rovnica je exaktne riešiteľná len numericky, aj to len pre jeden špecifický náhodný potenciál $V_{dis}(\vec{r})$. Keď do rovnice (47) zahrnieme e-e interakciu v Hartree-Fockovej aproximácii a Hartreeho interakciu vynecháme, dostaneme sústavu Fockových rovníc v tvare

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{dis}(\vec{r})\right)\phi_m(\vec{r}) - \sum_{m'} \int d\vec{r}' \phi_{m'}^*(\vec{r})\phi_m(\vec{r}')V(\vec{r}-\vec{r}')\phi_m'(\vec{r}) = E_m\phi_m(\vec{r}). \quad (48)$$

v ktorej $\phi_m(\vec{r})$ a E_m sú vlnové funkcie a vlastné energie elektrónov vo Fockovej aproximácii a $V(\vec{r}-\vec{r}')$ je potenciálna energia e-e interakcie. Poznamenajme, že na rozdiel od modelu *želé* bez disorderu, teraz sa Hartreeho člen nenuluje presne, takže jeho zanedbanie je aproximácia. V článkoch Alshulera a Aronova je ukázané, že Hartreeho príspevok k interakcii je v porovnaní s Fockovým príspevkom naozaj malý. Opäť, presné riešenie Fockových rovníc (48) je možné len numericky. V zhode s AA aproximáciou ich tu budeme riešiť v prvom ráde poruchovej teórie za predpokladu, že interakcia $V(\vec{r}-\vec{r}')$ je slabá.

Najprv vynásobíme Fockovu rovnicu (48) zľava vlnovou funkciou $\phi_{m'}^*(\vec{r})$, potom na obe strany rovnice aplikujeme integrál $\int d\vec{r}$ a zintegrujeme cez celý priestor. Takto získaná rovnica (nepíšeme ju explicitne) je ešte stále presná vo Fockovej aproximácii. Keď v tejto rovnici nahradíme všetky vlnové funkcie v prvom ráde poruchovej teórie aproximáciou

$\phi_m(\vec{r}) \simeq \phi_m^{(0)}(\vec{r})$, rovnica po jednoduchovej úprave nadobudne tvar

$$E_m = \mathcal{E}_m - \sum_{\forall m'} \int d\vec{r}' \int d\vec{r} \phi_{m'}^*(\vec{r}') \phi_m(\vec{r}') \phi_{m'}^*(\vec{r}) \phi_m(\vec{r}) V(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (49)$$

ktorý vyjadruje Fockovu energiu E_m ako energiu \mathcal{E}_m neinteragujúceho problému (47) plus Fockova oprava v prvom ráde poruchovej teórie. Zdôraznime, že funkcie $\phi_m^{(0)}(\vec{r})$ sú v rovnici (49) kvôli jednoduchosti preznačené na $\phi_m(\vec{r})$. Odteraz už teda symbol $\phi_m(\vec{r})$ označuje presné riešenie neinteragujúceho problému (47). Keď do rovnici (49) dosadíme Fourierovu transformáciu

$$V(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} V(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}, \quad (50)$$

dostaneme rovnici

$$E_m = \mathcal{E}_m - \sum_{\forall m'} \int d\vec{q} V(\vec{q}) | \langle \phi_m | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \phi_{m'} \rangle |^2. \quad (51)$$

Posledná rovnica platí pre jednu vzorku s jednou konkrétnou konfiguráciou disorderu. Vystredujeme túto rovnici cez štatistický súbor vzoriek, z ktorých každá má makroskopický rovnaký ale mikroskopický rôzny disorder. Dostaneme

$$\overline{E_m} = \overline{\mathcal{E}_m} - \sum_{\forall m'} \int d\vec{q} V(|\vec{q}|) \overline{| \langle \phi_m | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \phi_{m'} \rangle |^2}. \quad (52)$$

kde $\overline{X_m}$ označuje strednú hodnotu veličiny X_m , získanú vyššie spomenutým vystredovaním. Pre slabý disorder je rozumné predpokladať, že približne platí $\overline{\mathcal{E}_m} = \hbar^2 \vec{k}_m^2 / 2m$. Vzťah (52) obsahuje však aj vlnové funkcie $\phi_m(\vec{r})$, ktoré nepoznáme. Našťastie, ani ich poznať nemusíme, pretože nám stačí vypočítať strednú hodnotu štvorca maticového elementu $M_{mm'}$,

$$|\overline{M_{mm'}}|^2 = \overline{| \langle \phi_m | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \phi_{m'} \rangle |^2}. \quad (53)$$

Výpočet urobíme v semiklasickej difúznej aproximácii, na ktorú sa spolieha aj AA teória.

Analýza vodivosti kovov so slabým disorderom ukazuje, že k vodivosti kovu prispievajú najmä elektróny z Fermiho hladiny a jej blízkeho okolia veľkosti $k_B T$, pričom tieto elektróny sa pohybujú podobne ako difundujúce klasické častice. Konkrétne, elektrón sa pohybuje rýchlosťou blízkou Fermiho rýchlosti $v_F = \sqrt{\frac{2\mathcal{E}_F}{m}}$ a v priemere raz za čas τ sa elasticky rozptýli v náhodnom smere. Taký elektrón má strednú voľnú dráhu $l = v_F \tau$ a na jeho pohyb sa dá nazerať ako na difúziu klasickej Brownovskej časti, teda náhodné kráčanie s dĺžkou kroku l . Ak sa taká Brownovská častica v čase $t = 0$ nachádza v polohe

$\vec{r} = \vec{r}_0$, potom pravdepodobnosť, že časticu nájdeme v čase t v polohe \vec{r} , je daná známym vzťahom

$$P(\vec{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{|\vec{r}-\vec{r}_0|^2}{4Dt}}, \quad (54)$$

kde $D = \frac{1}{3}v_F l$ je difúzny koeficient častice. Nech $\psi(\vec{r}, t)$ je nestacionárna vlnová funkcia častice, ktorá difunduje v jednom špecifickom disorderi. Ako sme uviedli v kapitole 1, kvantovomechanická pravdepodobnosť výskytu kvantovomechanickej častice v čase t v bode \vec{r} , je

$$P(\vec{r}, t) = \psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t). \quad (55)$$

Semiklasická difúzna aproximácia spočíva v postulovaní rovnice

$$\overline{\psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t)} = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{|\vec{r}-\vec{r}_0|^2}{4Dt}}, \quad (56)$$

kde na ľavej strane je $\psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t)$ vystredované cez disorder. Ako ešte upresníme, aproximácia (56) platí rozumne pre dostatočne dlhý čas t . Nestacionárny stav $\psi(\vec{r}, t)$ sa dá rozvinúť do stacionárnych stavov $\phi_m(\vec{r})$ ako

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m \phi_m^*(\vec{r}_0) \phi_m(\vec{r}) e^{-i\frac{\mathcal{E}_m}{\hbar}t}, \quad (57)$$

kde N je počet stavov cez ktoré sa sumuje a sumovanie beží iba cez stavy m , ktorých energie \mathcal{E}_m sa nachádzajú v intervale $\Delta\mathcal{E}$ okolo energie, ktorú má zodpovedajúca klasická častica. Keďže častica začína náhodné kráčanie počnúc prvou zrážkou, vlnový balík (57) môže popisovať difúziu iba ak $t > \tau$. Energia častice popísanej vlnovým balíkom s dobou života t má neurčitost' \hbar/t , takže maximálna neurčitost' počas difúzie je $\Delta\mathcal{E} = \hbar/\tau$.

Rozvoj (57) dosadíme do postulátu (56). Dostaneme

$$\frac{1}{N} \sum_m \sum_{m'} \overline{\phi_m^*(\vec{r}_0) \phi_{m'}^*(\vec{r}) \phi_m(\vec{r}) \phi_{m'}(\vec{r}_0)} e^{-i\frac{\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_{m'}}{\hbar}t} = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{|\vec{r}-\vec{r}_0|^2}{4Dt}}. \quad (58)$$

Vezmime najprv ľavú stranu rovnice (58). Násobíme ju výrazom $e^{-i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}_0)}$, integrujeme cez $\int d\vec{r}$ a $\int d\vec{r}_0$, a ešte násobíme $\frac{1}{V}$, kde V je integračný objem. Stredovaciú čiaru na chvíľu vynecháme a upravujeme.

$$\begin{aligned} & \frac{1}{NV} \sum_m \sum_{m'} \int d\vec{r}_0 \phi_m^*(\vec{r}_0) \phi_{m'}^*(\vec{r}_0) e^{i\vec{q}\vec{r}_0} \int d\vec{r} e^{-i\vec{q}\vec{r}} \phi_m(\vec{r}) \phi_{m'}(\vec{r}) e^{-i\frac{\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_{m'}}{\hbar}t} \\ &= \frac{1}{NV} \sum_m \sum_{m'} \left| \int d\vec{r} e^{-i\vec{q}\vec{r}} \phi_m(\vec{r}) \phi_{m'}(\vec{r}) \right|^2 e^{-i\frac{\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_{m'}}{\hbar}t} \\ &= \frac{1}{NV} \sum_m \sum_{m'} |M_{mm'}|^2 e^{-i\frac{\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_{m'}}{\hbar}t}. \end{aligned}$$

kde nám už vznikol štvorec maticového elementu $|M_{mm'}|^2$, ktorý chceme vypočítať. Teraz ešte na posledný riadok aplikujme Fourierovu transformáciu v tvare $Re(\int_0^\infty dt e^{i\omega t})$. Dostaneme

$$\frac{1}{NV} \sum_m \sum_{m'} |M_{mm'}|^2 Re(\int_0^\infty dt e^{-i\frac{\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_{m'}}{\hbar} t} e^{i\omega t}). \quad (59)$$

Upravíme si výraz $Re(\int_0^\infty dt e^{-i\frac{\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_{m'}}{\hbar} t} e^{i\omega t})$:

$$\begin{aligned} Re(\int_0^\infty dt e^{-i\omega_{mm'} t} e^{i\omega t}) &= \\ \frac{1}{2} (\int_0^\infty dt e^{-i(\omega_{mm'} - \omega)t} + \int_0^\infty dt e^{i(\omega_{mm'} - \omega)t}) &= \frac{1}{2} (\int_0^\infty dt e^{-i(\omega_{mm'} - \omega)t} + \int_{-\infty}^0 dt e^{-i(\omega_{mm'} - \omega)t}) = \\ \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty dt e^{-i(\omega_{mm'} - \omega)t} &= \pi \delta(\omega_{mm'} - \omega), \end{aligned}$$

kde $\omega_{mm'} = \frac{\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_{m'}}{\hbar}$. Výraz (59) tak nadobudne tvar

$$\frac{1}{NV} \sum_m \sum_{m'} |M_{mm'}|^2 \pi \delta(\omega_{mm'} - \omega), \quad (60)$$

kde sme už vrátili stredovanie cez disorder. Tento výraz môžeme ľahko integrovať vďaka prítomnosti delta funkcie. Integrujeme cez $\mathcal{E}_{m'}$ tak že prejdeme od sumy k integrálu. Dostaneme

$$\frac{\pi \hbar}{N} \sum_m \int d\mathcal{E}_{m'} \rho(\mathcal{E}_{m'}) \delta(\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_{m'} + \hbar\omega) |M_{mm'}|^2 = \frac{\pi \hbar}{N} \sum_m \rho(\mathcal{E}_m + \hbar\omega) \overline{|M_{(\mathcal{E}_m)(\mathcal{E}_m + \hbar\omega)}|^2}, \quad (61)$$

kde $\rho(\mathcal{E})$ je hustota stavov, ktorú pre slabý disorder môžeme približne považovať za hustotu stavov voľných elektrónov a vyňať ju zo stredovania. Konečne, sumu $N^{-1} \sum_m$ môžeme chápať ako stredovanie cez stavy m a dostávame záverečný výsledok

$$\pi \hbar \rho(\mathcal{E}_m + \hbar\omega) \overline{|M_{(\mathcal{E}_m)(\mathcal{E}_m + \hbar\omega)}|^2}, \quad (62)$$

ktorý chápeme ako vystredovaný cez m .

Teraz tým istým spôsobom upravíme pravú stranu rovnice (58). Násobíme ju výrazom $e^{-i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}_0)}$, integrujeme cez $\int d\vec{r}$ a $\int d\vec{r}_0$, a násobíme $\frac{1}{V}$. Dostaneme

$$\frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \frac{1}{V} \int d\vec{r} \int d\vec{r}_0 e^{-\frac{|\vec{r} - \vec{r}_0|^2}{4Dt}} e^{-i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}_0)} = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \int d\vec{r} e^{-\frac{|\vec{r}|^2}{4Dt}} e^{-i\vec{q}\vec{r}}, \quad (63)$$

pravú stranu môžeme faktorizovať na súčin troch rovnakých integrálov v premenných

x, y, z a každý vypočítať. Napr. integrál cez x dá

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{x^2}{4Dt}} e^{-iq_x x} &= \\ \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{(x-2iq_x t)^2}{4Dt} - q_x^2 Dt} &= \\ \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} ds e^{-s^2} e^{-q_x^2 Dt} &= e^{-q_x^2 Dt}. \end{aligned}$$

a analogicky pre y a z . Týmto sa pravá strana rovnice (58) pretransformovala na tvar $e^{-q^2 Dt}$, ktorý ešte transformujeme Fourierovou transformáciou cez čas:

$$Re \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} e^{-q^2 Dt} = Re \left(\frac{1}{-i\omega + q^2 D} \right) = \frac{q^2 D}{\omega^2 + q^4 D^2}. \quad (64)$$

Posledný výsledok je rovný výrazu (62), odkiaľ nachádzame hľadaný výsledok

$$|\overline{M_{mm'}}|^2 = \frac{\hbar D q^2}{\rho(E'_m)(E_m - E_{m'})^2 + (\hbar D q^2)^2}. \quad (65)$$

Vezmime vzťah (52) a vystredujme ho cez všetky energie $\mathcal{E}_m = \mathcal{E}$. Dostaneme

$$\tilde{E}(E) = \bar{\mathcal{E}} + E_{self}(E), \quad (66)$$

kde $\bar{\mathcal{E}}$ je rovné energii voľnej častice podľa kapitoly 1 a self=energia má tvar

$$E_{self} = - \int_0^{E_F} dE' \int \frac{d\vec{q}}{8\pi^3} V(q) \frac{\rho(E) \hbar D q^2}{(\hbar D q^2) + (E - E')}, \quad (67)$$

v ktorom sme prešli od sumy cez m' k integrálu cez energiu ako $dm' = \rho(E') dE'$.

Hustotu stavov vyjadríme z (66). Celú rovnicu pre energiu derivujeme podľa počtu stavov n .

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{E}(E)}{dn} &= \frac{d\mathcal{E}}{dn} + \frac{dE_{self}(E)}{dn} \\ \frac{d\tilde{E}(E)}{dn} &= \frac{d\mathcal{E}}{dn} + \frac{dE_{self}(E)}{dE} \frac{dE}{dn} \\ \frac{d\tilde{E}(E)}{dn} &= \frac{d\mathcal{E}}{dn} \left(1 + \frac{dE_{self}(E)}{dE} \right). \end{aligned} \quad (68)$$

Keďže hustota stavov je derivácia počtu stavov podľa energie, pre hustotu stavov dostávame

$$\rho(E) = \rho_0(E) \frac{1}{1 + \frac{dE_{self}(E)}{dE}}, \quad (69)$$

kde $\rho_0(E)$ je hustota stavov pre voľný elektrón (16). Pre malé $\frac{dE_{self}(E)}{dE}$ urobíme Taylorov rozvoj:

$$\rho(E) \doteq \rho_0(E_F) \left[1 - \frac{dE_{self}(E)}{dE} \right], \quad (70)$$

Zavedením jednoduchých substitúcií integrál (71) prejde na

$$E_{self} = \int_0^\epsilon d\epsilon' \int \frac{d\vec{q}}{8\pi^4} V(\vec{q}) \frac{\hbar D q^2}{(\hbar D q^2)^2 + (\epsilon')^2}. \quad (71)$$

Teraz urobíme takzvanú aproximáciu nekonečného pásu, čiže dno energetického pásu presunieme do $-\infty$. Po ďalších substitúciách sa táto aproximácia prejaví ako

$$E_{self} = \int_\epsilon^\infty d\epsilon' \int \frac{d\vec{q}}{8\pi^4} V(\vec{q}) \frac{\hbar D q^2}{(\hbar D q^2)^2 + (\epsilon')^2}. \quad (72)$$

Z definície derivácie potom vieme vyjadriť deriváciu self energie ako

$$\frac{dE_{self}(\epsilon)}{d\epsilon} = \int \frac{d\vec{q}}{8\pi^3} V(\vec{q}) \frac{\hbar D q^2}{(\hbar D q^2)^2 + (\epsilon)^2}. \quad (73)$$

Týmto sme vyriešili jeden integrál, ostáva nám integrovať cez $d\vec{q}$. Za potenciál $V(q)$ dosadíme tienený Coulombov potenciál z kapitoly 3 a prejdeme do sférických súradníc:

$$\frac{dE_{self}(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{4\pi}{8\pi^3} \int_0^\infty dq q^2 \frac{e^2}{\epsilon_0(q^2 + k_s^2)} \frac{\hbar D q^2}{(\hbar D q^2)^2 + (\epsilon)^2}. \quad (74)$$

Zavedieme substitúcie substitúciou $x = \frac{q}{k_s}$ a $a = \sqrt{\frac{|\epsilon|}{\hbar D k_s^2}}$, a pravú stranu poslednej rovnice rozložíme na zlomky:

$$\frac{e^2}{4\pi^2 \epsilon_0 \hbar D k_s^{-1}} \left[1 + \frac{|\epsilon|^2}{\hbar^2 D^2 k_s^4} \right] \frac{2}{\pi} \int dx \left(\frac{1}{1+x^2} - \frac{1}{1+(\frac{x}{a})^4} + \frac{x^2}{1+(\frac{x}{a})^4} \right). \quad (75)$$

Jednotlivé integrály vieme vypočítať napríklad prechodom do komplexnej roviny. Pre prvý integrál dostaneme

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{dx}{1+x^2} = 1, \quad (76)$$

pre druhý

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{dx}{1+(\frac{x}{a})^4} = \frac{a}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{|\epsilon|}{\hbar D k_s^2}} \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (77)$$

a napokon pre tretí

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{1+(\frac{x}{a})^4} = \frac{a^3}{\sqrt{2}}. \quad (78)$$

Integrály však nemôžeme rátať s nekonečnou hornou hranicou. Dôvodom je semiklasický postulát (56) použitý na výpočet maticového elementu (65), vďaka ktorému je maticový element (65) platný len pre $q < 1/l$. Hornú hranicu integrovania cez q preto musíme obmedziť na $q_{max} = \frac{1}{l}$.

Po substitúcii $x = \frac{q}{k_s}$ hranica prejde na $x_{max} = \frac{1}{k_s l}$ a teda prvý integrál prejde na:

$$\frac{2}{\pi} \int_0^{(lk_s)^{-1}} dx \frac{1}{1+x^2} = \frac{2}{\pi} \arctan((lk_s)^{-1}) \doteq \frac{2}{\pi k_s l}, \quad (79)$$

kde sme v poslednom kroku sme využili Taylorov rozvoj $\arctan x \doteq x$ pre $x \ll 1$.

Pri počítaní druhého integrálu je vhodné urobiť substitúciu $y = \frac{x}{a}$, hranica prejde na $y_{max} = \frac{1}{k_s l a}$. Pripomeňme vzťahy pre difúzny koeficient, $D = \frac{1}{3} v_F^2 \tau$, a pre strednú voľnú dráhu, $l = v_F \tau$. Hornú hranicu potom vieme prepísať na $y_{max} = \sqrt{\frac{\hbar}{3\tau\epsilon}}$. Druhý integrál je teda:

$$\frac{2}{\pi} a \int_0^{\sqrt{\frac{\hbar}{3\tau\epsilon}}} dy \frac{1}{1+y^4} = a F\left(\sqrt{\frac{\hbar}{3\tau\epsilon}}\right) = a F(y_{max}), \quad (80)$$

kde $F(y)$ je primitívna funkcia:

$$F(y) = \frac{1}{4\sqrt{2}} [\ln(y^2 + \sqrt{2}y + 1) - \ln(y^2 - \sqrt{2}y + 1) + 2 \arctan(1 + \sqrt{2}y) - 2 \arctan(1 - \sqrt{2}y)]. \quad (81)$$

Funkciu $F(y)$ rozvineme do Taylorovho radu v nekonečne. Pre jednotlivé členy dostaneme:

$$\begin{aligned} \arctan(\sqrt{2}y + 1) &= \frac{\pi}{2} - \frac{1}{\sqrt{2}y} + \frac{1}{2y^2} - \frac{1}{3\sqrt{2}y^3} \dots \\ \arctan(\sqrt{2}y - 1) &= -\frac{\pi}{2} + \frac{1}{\sqrt{2}y} + \frac{1}{2y^2} + \frac{1}{3\sqrt{2}y^3} \dots \\ \ln(y^2 + \sqrt{2}y + 1) &= 2 \ln y + \frac{\sqrt{2}}{y} - \frac{\sqrt{2}}{3y^3} \dots \\ \ln(y^2 - \sqrt{2}y + 1) &= 2 \ln y - \frac{\sqrt{2}}{y} + \frac{\sqrt{2}}{3y^3} \dots \end{aligned}$$

Pre celý rozvoj $F(y)$ dostávame:

$$F(y) \doteq \frac{1}{2\sqrt{2}\pi} - \frac{1}{3y^3}. \quad (82)$$

Za y dosadíme $y_{max} = \sqrt{\frac{\hbar}{3\tau\epsilon}}$ v našom prípade uvažujeme ϵ len do prvého rádu, teda členy $\frac{1}{3y^3}$ a vyššie zanedbáme.

Pre (80) sme dostali rovnaký výsledok ako pre (77):

$$\frac{2}{\pi} a \int_0^{\sqrt{\frac{\hbar}{3\tau\epsilon}}} dy \frac{1}{1+y^4} = \sqrt{\frac{|\epsilon|}{\hbar D k_s^2}} \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (83)$$

Pre tretí integrál dostaneme:

$$\frac{2a^3}{\pi} \int_0^{(k_{sl})^{-1}} \frac{y^2}{1+y^4} = a^3 G(x). \quad (84)$$

Primitívnu funkciu $G(x)$ vieme vypočítať podobne ako (81). Prenásobením a^3 však dostaneme všetky členy rádu $\epsilon^{\frac{3}{2}}$ a vyššie, teda celý tretí integrál zanedbáme.

Po zavedení ďalších substitúcií pre $U_{co} = 2\hbar D k_s^2$ a $U_i = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 k_s^{-1}}$ vzťah (75) prejde na:

$$\frac{dE_{self}}{d\epsilon} = \frac{2U_i}{\pi U_{co}} \left[1 + \frac{4\epsilon^2}{U_{co}^2}\right]^{-1} \frac{2}{\pi l k_s} \left[1 - l k_s \frac{\pi\sqrt{\epsilon}}{2\sqrt{2\hbar D k_s^2}}\right], \quad (85)$$

kde členy vyššieho rádu ako $\epsilon^{\frac{1}{2}}$ zanedbáme, teda platí

$$\frac{dE_{self}}{d\epsilon} = \frac{2U_i}{\pi U_{co}} \frac{2}{\pi l k_s} \left[1 - l k_s \frac{\pi\sqrt{\epsilon}}{2\sqrt{2\hbar D k_s^2}}\right]. \quad (86)$$

Výraz (86) dosadíme do rovnice pre hustotu stavov (70).

$$\rho(E) = \rho_0(E_F) \left[1 - \frac{4U_i}{\pi^2 U_{co} l k_s} + \frac{2U_i}{\pi U_{co} \sqrt{2\hbar D k_s^2}} \sqrt{\epsilon}\right]. \quad (87)$$

Keďže sme substituovali $\epsilon = E - E_F$, vieme že na Fermiho energii bude $\epsilon = 0$, teda hustota stavov bude:

$$\rho(E_F) = \rho_0(E_F) \left[1 - \frac{4U_i}{\pi^2 U_{co} l k_s}\right]. \quad (88)$$

Hustotu stavov potom možno skrátene písať ako:

$$\rho(E) = \rho(E_F) + \rho_0(E_F) \frac{2U_i}{\pi U_{co} \sqrt{2\hbar D k_s^2}} \sqrt{\epsilon}. \quad (89)$$

Zostáva nám už len vyjadriť si substituované členy. Po dosadení za substituované premenné a za $k_s = \sqrt{\frac{e^2 \rho_0(E_F)}{\epsilon_0}}$ dostaneme finálny Altshuler-Aronovov vzťah pre hustotu stavov

$$\rho(E) = \rho(E_F) + \frac{\sqrt{|E - E_F|}}{4\sqrt{2}\pi^2 (\hbar D)^{3/2}}. \quad (90)$$

5 Experimentálne určenie hustoty stavov elektrónov v kovoch

V tejto kapitole popíšeme, ako experimentálne merať hustotu stavov v disorderovanom kove. Využijeme pri tom efekt tunelovania cez potenciálovú bariéru, ktorú bude predstavovať izolant medzi dvoma kovmi. Na ľavo máme veľmi čistý kov so známou hustotou stavov. Na pravo máme skúmaný kov z neznámou hustotou stavov. Izolant medzi kovmi tvorí potenciálovú bariéru, cez ktorú musia elektróny pretunelovať.

5.1 Tunelovanie a Fermiho zlaté pravidlo

Tunelovanie cez potenciálnu bariéru $V(x)$ má hamiltonián:

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V(x), \quad (91)$$

kde:

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & \text{pre } 0 < x < b \\ 0, & \text{inak} \end{cases}, \quad (92)$$

kde b je šírka bariéry. Tento problém sa tradične rieši nájdením vlnovej funkcie v troch oblastiach potenciálu, a následným zlepením riešenia pomocou spojitosti vlnovej funkcie a jej derivácie.

Na celú vec sa však dá pozrieť aj inak, a to určením vlnových funkcií ψ_l a ψ_r pre nekonečne širokú bariéru zľava $V_l(x)$ a sprava $V_r(x)$, teda:

$$V_l(x) = \begin{cases} V_0, & \text{pre } 0 < x \\ 0, & \text{inak} \end{cases}, \quad (93)$$

a podobne sprava

$$V_r(x) = \begin{cases} V_0, & \text{pre } b > x \\ 0, & \text{inak} \end{cases}. \quad (94)$$

Pre oba potenciály možno určiť vlnové funkcie $\psi_l(x)$ a $\psi_r(x)$. Treba poznamenať, že stavy $\psi_r(x)$ a $\psi_l(x)$ môžu mať rôzne kvantové čísla l a r .

Funkcia $\psi_l(x)$ je očividne dobrou aproximáciou stavu častice na ľavo od bariéry $V(x)$. Nieje však stacionárnym stavom príslušného hamiltoniánu (91), preto musíme riešiť časovú SchR:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi(x, t) = \hat{H} \psi(x, t). \quad (95)$$

Časticu je v čase $t = 0$ na ľavo od bariéry teda v stave $\psi_l(x)$, čo nám dáva počiatočnú podmienku:

$$\psi(x, 0) = \psi_l(x). \quad (96)$$

Vieme, že častica má nenulovú pravdepodobnosť pretunelovať doprava. Zároveň považujeme prechod za elastický, teda budeme riešenie (95) hľadať v tvare:

$$\psi(x, t) = c_l(t) \psi_l(x) e^{-\frac{iE_l t}{\hbar}} + \sum_{\forall r} c_r(t) \psi_r(x) e^{-\frac{iE_r t}{\hbar}}, \quad (97)$$

kde s počiatočných podmienok (96) dostávame:

$$c_l(0) = 1, c_r(0) = 0. \quad (98)$$

Pre slabo preniknuteľnú bariéru vieme koeficienty aproximovať ako:

$$c_l(t) \doteq 1, c_l'(t) \doteq 1, c_r(t) \doteq 0. \quad (99)$$

Dosadením (97) do (95) a použitím (99) a následnými úpravami dostaneme pravdepodobnosť prechodu zo stavu naľavo l do stavu napravo r za jednotku času ako:

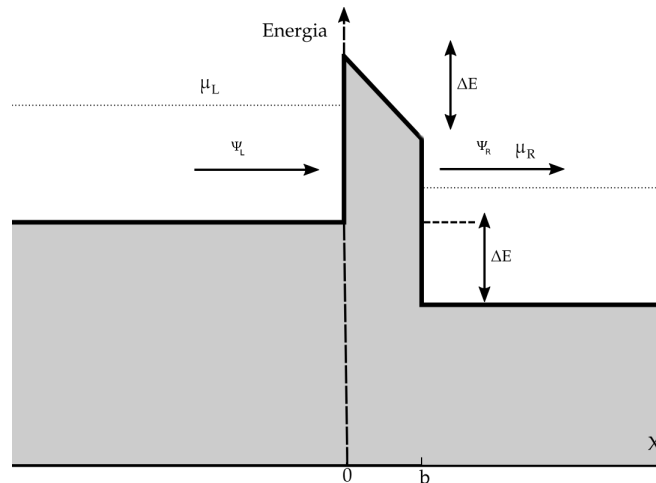
$$w_{r \rightarrow l} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle \psi_l | H - E_l | \psi_r \rangle \delta(E_l - E_r). \quad (100)$$

Dostali sme vzťah podobný Fermiho Zlatému pravidlu, známy ako Bardinovo zn

5.2 I-V charakteristika tunelového spoja

Vypočítali sme pravdepodobnosť tunelovania za jednotku času, presnejšie pravdepodobnosť prechodu z konkrétneho stavu naľavo, do konkrétneho stavu napravo. Z toho vieme vypočítať I-V charakteristiku, čo je dôležité preto, lebo sme ju schopný merať.

Sústavu kov-izolant-kov zapojíme na zdroj napätia U . Napätie nám spôsobí zmenu dna energetického pásu na pravej strane o ΔE_c . Potenciálová bariéra už nebude ako v prípade (92) ale bude mať kôli zdroju napätia tvar lineárnej funkcie. (pozri obrázok).



Obr. 9: Asymetrická potenciálová bariéra a náčrt stavu ψ_l s energiou E_l naľavo od bariéry a stavu ψ_r a ψ_l napravo od bariéry. O týchto stavoch vieme, že nie sú vlastné stavy hamiltoniánu. V praxi sa bežne postupuje formálne tak, že ψ_l a ψ_r sa nerátajú, a maticový element $\langle \psi_r | H - E_l | \psi_l \rangle$ je parameter teórie.

Obsadzovacie čísla jednotlivých elektrónových stavov budú na ľavo dané Fermi-Diracovým rozdelením:

$$f_l(k_l) = \frac{1}{e^{\frac{E_{k_l} - \mu_l}{k_b T}} + 1}, \quad (101)$$

podobne pre stavy na pravo:

$$f_r(k_r) = \frac{1}{e^{\frac{E_{k_r} - \mu_r}{k_b T}} + 1}. \quad (102)$$

Pri odvodení zlatého pravidla (100) sme nikde explicitne nevyužili, že bariéra má tvar (92), preto ho zrejme môžeme použiť pre náš potenciál.

Počet elektrónov, ktoré za jednotku času prejdú zľava do prava je

$$\Gamma^+(\Delta E) = 2 \sum_{\forall k_l} \sum_{\forall k_r} w_{k_l \rightarrow k_r} f_l(k_l) [1 - f_r(k_r)], \quad (103)$$

výraz $[1 - f_r(k_r)]$ je pravdepodobnosť že stav je voľný, čo vyžaduje Pauliho princíp. Podobný výraz dostaneme pre prechod sprava do ľava.

$$\Gamma^-(\Delta E) = 2 \sum_{\forall k_l} \sum_{\forall k_r} w_{k_r \rightarrow k_l} f_r(k_r) [1 - f_l(k_l)]. \quad (104)$$

Zo vzťahov (103) a (104) potom dostaneme:

$$I = e[\Gamma^+(\Delta E) - \Gamma^-(\Delta E)]. \quad (105)$$

Dosadením (103) a (104) do (105) a prejdéní od sumy k integrálu dostaneme:

$$I = e \int d\vec{k}_r \int d\vec{k}_l w_{k_l \rightarrow k_r} f_l(k_l) [1 - f_r(k_r)] - w_{k_r \rightarrow k_l} f_r(k_r) [1 - f_l(k_l)]. \quad (106)$$

Vo $w_{k_l \rightarrow k_r}$ máme $\delta(E_l - E_r)$ prejdeme teda do energetických súradníc a jednu z nich využijeme, dostaneme:

$$I = e \frac{4\pi |t^2|}{\hbar} \left[\int_{E_{cl}}^{\infty} dE_l N_e E_l N_r E_l (f_l(E_l) - f_r(E_l)) \right], \quad (107)$$

kde $N_l(E_l)$ a $N_r(E_r)$ sú hustoty stavov naľavo a napravo od bariéry a t je transmisný koeficient. Celý problém riešime v limite nízkych teplôt, kde nám Fermi-Diracove rozdelenia prejdú na Θ -funkcie, teda výraz (107) prejde na:

$$I = e \frac{4\pi |t^2|}{\hbar} \left[\int_{E_{cl}}^{\mu_l} dE_l N_r(E_l) N_l(E_l) - \int_{E_{cl}}^{\mu_r} dE_l N_r(E_l) N_l(E_l) \right], \quad (108)$$

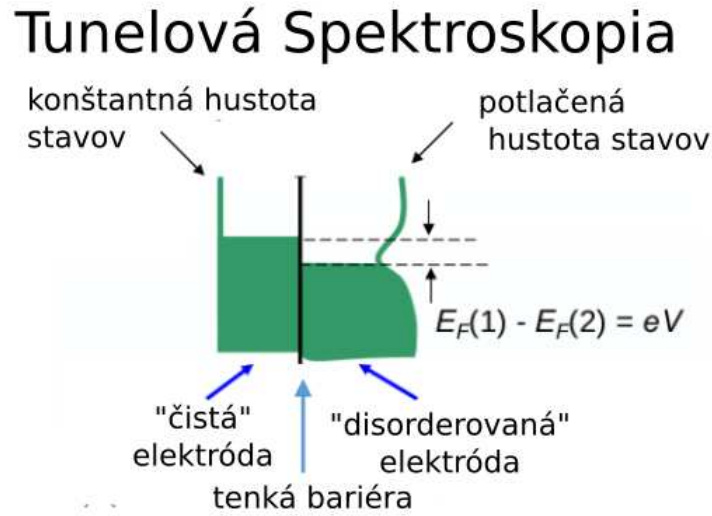
keďže chemický potenciál naľavo a napravo sa líši o $\delta E = -Ue$, kde U je napätie zdroja dostávame finálny vzťah pre prúd.

$$I = e \frac{4\pi|t^2|}{\hbar} \left[\int_{\mu_r}^{\mu_r - Ue} dE_l N_r(E_l) N_l(E_l) \right]. \quad (109)$$

5.3 Určenie hustoty stavov

Odvodili sme vzťah medzi prúdom a napätím (I-V charakteristiku) pre tunelový spoj dvoch kovov. Vidíme, že napätie závisí od hustoty stavov naľavo a napravo. Kov naľavo je čistý, bez disorderu, preto poznáme jeho hustotu stavov. Preto vieme vyjadriť hustotu stavov pre neznámy kov napravo.

Chemický potenciál μ_r je rádovo desiatky eV. Rozdiel energií ΔE je rádovo stovky meV. Hustota stavov $N_l(E_l)$ sa teda v okolí μ_r dá aproximovať konštantou $N_l(\mu_l)$ a vyňať pred integrál.



Obr. 10: Meranie hustoty stavov tunelovou spektroskopiou. V experimente máme "čistý" a "disorderovaný" kov, oddelené sú tenkou vrstvou izolantu, ktorý tvorí potenciálovú bariéru. Meraná veličina je diferenciálna vodivosť $\frac{dI(U)}{dU} = G(U)$. Vzťah medzi diferenciálnou vodivosťou a hustotou stavov je $\frac{\rho(\epsilon)}{\rho_0(0)} = \frac{G(U)}{G_0(U)}$; kde G_0 je diferenciálna vodivosť v prípade, že na oboch stranách máme "čistý" kov.

Hľadanú hustotu stavov máme teraz pod integrálom. Preto je vhodné určiť diferenciálnu vodivosť:

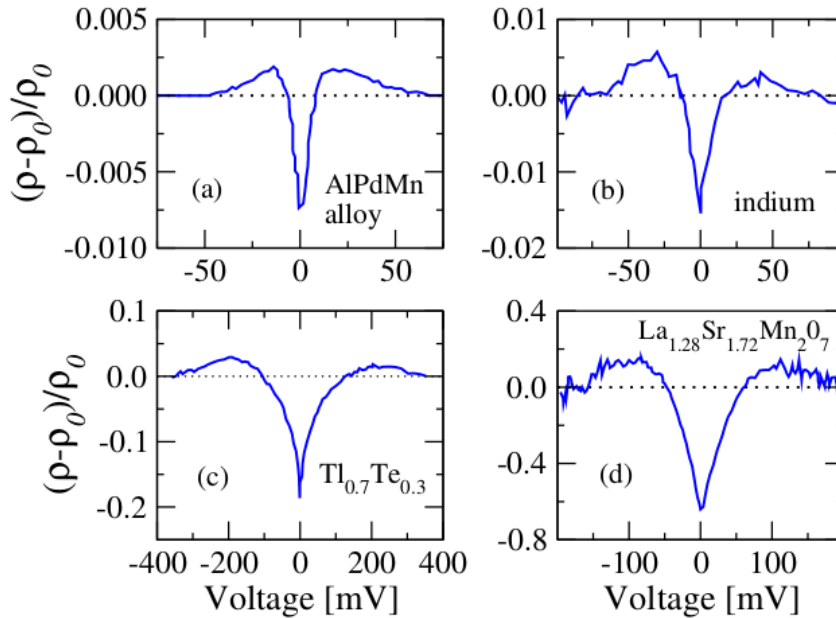
$$\frac{dI}{dU} = e \frac{4\pi|t^2|}{\hbar} N_l(\mu_l) N_r(\mu_r - Ue) \quad (110)$$

Deriváciu prúdu podľa napätia určíme z I-V charakteristiky. Hustotu stavov vieme vyjadriť ako funkciu merateľných veličín.

$$N_r(\mu_r - Ue) = \frac{\frac{dI}{dU}(U)}{e \frac{4\pi |t^2|}{h}} = \alpha \frac{dI}{dU}(U) \quad (111)$$

kde konštantu α môžeme určiť fitovaním.

Pri odvodení vzťahu pre deriváciu prúdu (110) sme predpokladali, že od napätia závisí iba hustota stavov. Vo všeobecnosti to však nieje pravda, pretože aj tunelový koeficient $t(U)$ je funkciou napätia. V našom prípade lineárne klesajúcej bariéry tým získa meraná hustota stavov (111) parabolické pozadie.



Obr. 11: Výsledky merania hustoty stavov tunelovou spektroskopiou pre rôzne kovy a zliatiny. Vo výsledných grafoch môžeme vidieť pokles hustoty stavov v okolí Fermiho energie

Záver

V práci sme skúmali vplyv e-e interakcie na hustotu elektrónových stavov v slabo neusporiadanom 3D kove. Zamerali sme sa na teóriu Altshulera-Aronova [1],[2],[3], podľa ktorej interakcia spolu s disorderom potláčajú hustotu stavov pri energiách $|E - E_F| \lesssim \hbar/\tau$, a to tak že vykazuje závislosť $\propto \sqrt{|E - E_F|}$. Formalizmus použitý v práci Altshulera-Aronova (Greenove funkcie a diagramy) bol pre nás zatiaľ príliš náročný. Preto sme si dali za cieľ odvodiť výsledok Altshulera-Aronova iným postupom [16] ktorý má ten istý fyzikálny obsah ako AA teória, avšak je založený na terminológii základnej kvantovej mechaniky a ľahšie zvládnuteľný na bakalárskej úrovni. Tento cieľ sme splnili v kapitole 3. Zhrnuté stručne, prezentovali sme výpočet hustoty stavov v elektrónovom plyne, v ktorom elektróny interagujú cez tienenu Coulombovskú interakciu a zároveň sú rozptyľované slabým disorderom. Tak ako v AA teórii, e-e interakcia bola započítaná v prvom ráde poruchovej teórie vo Fockovej aproximácii a vplyv disorderu na vlnové funkcie elektrónov bol zahrnutý v difúznej semiklasickej aproximácii.

V kapitole 4 sme popísali fyzikálny princíp metódy tunelovej spektroskopie, ktorá umožňuje pozorovať hustotu stavov a AA efekt. Ukázali sme niekoľko experimentálnych výsledkov pre AA efekt a spomenuli sme otvorené problémy, ktorým sa chceme venovať v budúcnosti v rámci diplomovej práce.

Spomeňme tiež, že ešte pred tým ako sme odvodili výsledok Altshulera-Aronova, sme (v kapitolách 2 a 3) diskutovali jednoduchší problém, výpočet elektrónového spektra a hustoty stavov vo voľnom elektrónovom plyne bez disorderu, v ktorom elektróny vzájomne interagujú vo Fockovej aproximácii cez Coulombov potenciál. Uvažovali sme holý Coulombov potenciál a tienený Coulombov potenciál. Získané výsledky, najmä naše numerické výpočty hustoty stavov, kvantitatívne demonštrovali význam tienenia. Videli sme, ako tienenie potláča vplyv interakcie a odstraňuje známe anomálie, spôsobené holým Coulombovým potenciálom. Tiež ale bolo vidno, že vplyv tienej interakcie na elektrónové spektrum a hustotu stavov voľného plynu je nezanedbateľný.

Zoznam použitej literatúry

- [1] B. L. Altshuler and A. G. Aronov, “Zero bias anomaly in tunnel resistance and electron-electron interaction,” *Solid State Communications*, vol. 30, pp. 115–117, 1979.
- [2] B. L. Altshuler and A. G. Aronov, “Fermi-liquid theory of the electron-electron interaction effects in disordered metals,” *Solid State Communications*, vol. 46, pp. 429–435, 1983.
- [3] B. L. Altshuler and A. G. Aronov, “Electron-electron interactions in disordered systems,” p. 1, Elsevier, 1985.
- [4] B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, and Y. Arie, “Structural and electrical properties of granular metal films,” *Advances in Physics*, vol. 24, pp. 407–461, 1975.
- [5] R. C. Dynes and J. P. Garno, “Metal-insulator transition in granular aluminum,” *Physical Review Letters*, vol. 46, pp. 137–140, 1981.
- [6] W. L. McMillan and J. Mochel, “Electron tunneling experiments on amorphous $Ge_{1-x}Au_x$,” *Physical Review Letters*, vol. 46, pp. 556–557, 1981.
- [7] Y. Imry and Z. Ovadyahu, “Density-of-states anomalies in a disordered conductor: A tunneling study,” *Physical Review Letters*, vol. 49, pp. 841–844, 1982.
- [8] S. Schmitz and S. Ewert, “Electron density of states anomalies in disordered gold, silver and indium films,” *Solid State Communications*, vol. 74, pp. 1067–1070, 1990.
- [9] S. Schmitz and S. Ewert, “Electron tunneling experiments on amorphous Ti_xTe_{1-x} films,” *Solid state communications*, vol. 79, pp. 525–529, 1991.
- [10] R. Escudero, J. C. Lasjaunias, Y. Calvayrac, and M. Boudard, “Tunnelling and point contact spectroscopy of the density of states in quasicrystalline alloys,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 11, pp. 383–404, 1999.
- [11] W. Teizer, F. Hellman, and R. C. Dynes, “Density of states of amorphous Gd_xSi_{1-x} at the metal-insulator transition,” *Physical Review Letters*, vol. 85, pp. 848–851, 2000.

- [12] D. Mazur, K. E. Gray, J. F. Zasadzinski, L. Ozyuzer, I. S. Beloborodov, H. Zheng, and J. F. Mitchel, “Redistribution of the density of states due to coulomb interactions in $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$,” *Physical Review B*, vol. 76, pp. 193102–1–4, 2007.
- [13] K. Luna, P. Giraldo-Gallo, T. Geballe, I. Fisher, and M. Beasley, “Disorder driven metal-insulator transition in $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ and inference of disorder-free critical temperature,” *Physical Review Letters*, vol. 113, pp. 177004–1–5, 2014.
- [14] K. Luna, P. M. Wu, J. S. Chen, E. Morosan, and M. Beasley, “Point-contact tunneling spectroscopy measurement of $Cu_xTi_{1-x}Se_2$: Disorder-enhanced coulomb effects,” *Physical Review B*, vol. 91, pp. 094509–1–4, 2015.
- [15] M. Kobayashi, K. Tanaka, A. Fujimori, S. Ray, and D. D. Sarma, “Critical test for altshuler-aronov theory: Evolution of the density of states singularity in double perovskite Sr_2FeMoO_6 with controlled disorder,” *Physical Review Letters*, vol. 98, pp. 246401–1–4, 2007.
- [16] A. Mošková and M. Moško, “Elementárne odvodenie javu Altshulera Aronova.” ne-publikované, 2019.
- [17] N. Mermin N.W, Ashcroft, *Solid State Physics*. No. 2, Cengage Learning, 1976.

Dodatok A

Odvodenie Hartree-Fockovej rovnice z variačného princípu

Potenciál $U(r)$ si znova rozdelíme na elektrónovú a iónovú časť. Tak isto si pre elektróny zavedieme nové súradnice τ ktoré v sebe zahŕňajú aj spin. Keď budeme integrovať cez $d\tau$ myslíme tým integrál cez dr a sumu cez jednotlivé spiny.

Najskôr si určíme strednú hodnotu Hamiltoniánu pre dva elektróny. Hamiltonián sa dá potom napísať ako

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + V_{12}, \quad (\text{A.1})$$

kde \hat{h}_i popisujú kinetickú energiu a potenciál od iónov pre jednotlivé elektróny a V_{12} ich vzájomnú interakciu:

$$\begin{aligned} \hat{h}_i &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + U^{ion}(r_i) \\ V_{12} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r} - \vec{r}'|}, \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Teraz ideme minimalizovať strednú hodnotu hamiltoniánu:

$$\langle H \rangle = \int d\tau_1 d\tau_2 \Psi^*(\tau_1, \tau_2) \hat{H} \Psi(\tau_1, \tau_2). \quad (\text{A.3})$$

Do (A.3) dosadíme Slatterov determinant pre dve funkcie:

$$\Psi(\tau_1, \tau_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(\tau_1)\phi_2(\tau_2) - \phi_2(\tau_1)\phi_1(\tau_2)), \quad (\text{A.4})$$

$$\langle H \rangle = \int d\tau_1 d\tau_2 (\phi_1(\tau_1)\phi_2(\tau_2) - \phi_2(\tau_1)\phi_1(\tau_2))^* \hat{H} (\phi_1(\tau_1)\phi_2(\tau_2) - \phi_2(\tau_1)\phi_1(\tau_2)). \quad (\text{A.5})$$

Teraz dosadíme dosadíme (A.1) za \hat{H} a roznásobíme. Dostaneme 12 členov.

$$\langle H \rangle = \quad (\text{A.6})$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int d\tau_1 d\tau_2 \phi_1^*(1)\phi_2^*(2)\hat{h}_1\phi_1(1)\phi_2(2) + \\ & \frac{1}{2} \int d\tau_1 d\tau_2 \phi_1^*(1)\phi_2^*(2)\hat{h}_2\phi_1(1)\phi_2(2) - \frac{1}{2} \int d\tau_1 d\tau_2 \phi_1^*(2)\phi_2^*(1)\hat{h}_1\phi_1(1)\phi_2(2) - \\ & \dots \\ & \frac{1}{2} \int d\tau_1 d\tau_2 \phi_1^*(1)\phi_2^*(2)V_{12}\phi_1(1)\phi_2(2) - \frac{1}{2} \int d\tau_1 d\tau_2 \phi_1^*(2)\phi_2^*(1)V_{12}\phi_1(1)\phi_2(2) - \\ & \frac{1}{2} \int d\tau_1 d\tau_2 \phi_1^*(1)\phi_2^*(2)V_{12}\phi_1(2)\phi_2(1) + \frac{1}{2} \int d\tau_1 d\tau_2 \phi_1^*(2)\phi_2^*(1)V_{12}\phi_1(2)\phi_2(1). \end{aligned}$$

Integrály obsahujúce \hat{h}_1 a \hat{h}_2 budú rovnaké, pretože sa líšia len zámenou premenných. Členy z V_{12} sa dajú prepísať na sumy

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \sum_{i \neq j}^2 \int d\tau_a d\tau_b \phi_i(a) \phi_j(b) V_{ab} \phi_i(a) \phi_j(b) - \\ & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \sum_{i \neq j}^2 \int d\tau_a d\tau_b \phi_i(a) \phi_j(b) V_{ab} \phi_i(b) \phi_j(a). \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

V tvare sumy sa potom dá napísať celé $\langle H \rangle$:

$$\begin{aligned} & \sum_i^2 \int d\tau_a \phi_i^*(a) \hat{h}_a \phi_i(a) + \\ & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \sum_{i \neq j}^2 \int d\tau_a d\tau_b \phi_i^*(a) \phi_j^*(b) V_{ab} \phi_i(a) \phi_j(b) - \\ & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \sum_{i \neq j}^2 \int d\tau_a d\tau_b \phi_i^*(a) \phi_j^*(b) V_{ab} \phi_i(b) \phi_j(a). \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Teraz je vhodné sa zbaviť spinovej súradnice. V prvom a v druhom člene (A.9) dostaneme integrovaním cez spiny 1, lebo tvoria ortogonálnu bázu. V poslednom člene nám s rovnakých dôvodov prežijú len paralelné spiny.

$$\begin{aligned} & \sum_i^2 \int d\vec{r}_a \phi_i^*(a) \hat{h}_a \phi_i(a) + \\ & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \sum_{i \neq j}^2 \int d\vec{r}_a d\vec{r}_b \phi_i^*(a) \phi_j^*(b) V_{ab} \phi_i(a) \phi_j(b) - \\ & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \sum_{i \neq j; \text{cez} || \text{spiny}}^2 \int d\vec{r}_a d\vec{r}_b \phi_i^*(a) \phi_j^*(b) V_{ab} \phi_i(b) \phi_j(a), \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Tento výsledok možno zovšeobecniť na viac elektrónov.

Teraz ideme nájsť funkcie ϕ_i^* ktoré minimalizujú funkcionál $E[\phi_i^*] = \langle H \rangle$, v Diracovej notácii:

$$E[\Psi^*] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle. \quad (\text{A.10})$$

V minime funkcionálu musí byť variácia nulová $\delta E[\Psi^*] = 0$, kde

$$\delta E = \langle \Psi + \delta \Psi | H | \Psi \rangle - \langle \Psi | H | \Psi \rangle. \quad (\text{A.11})$$

Toto však nieje jediná podmienka pre minimum. Funkcia Ψ musí navyše spĺňať väzobnú podmienku ortogonalitu:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1. \quad (\text{A.12})$$

Táto podmienka platí aj pre jednotlivé ϕ_i a dá sa prepísať do integrálneho tvaru.

$$\int d\vec{r} \phi_j^* \phi_i - \delta_{ij} = 0. \quad (\text{A.13})$$

Rovnicu (A.13) vynásobíme Lagrangeovým multiplikátorom λ_{ij} . Potom odpočítame od A.10 a dostaneme

$$L[\phi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \lambda_{ij} \left(\int d\vec{r} \phi_j^* \phi_i - \delta_{ij} \right). \quad (\text{A.14})$$

Lagrangián (A.14) bude rovný funkcionálu (A.10) pretože sme od neho odčítali nulový člen. Ak položíme variáciu δL rovnú nule, dostaneme minimum funkcionálu (A.10) ktoré navyše spĺňa väzobnú podmienku (A.12).

Teraz za H dosadíme hamiltonián (A.1) a za Ψ Slaterov determinant (A.4) pre dve funkcie.

Všimnime si, že variovaním prvého člena sme dostali

$$\sum_i^2 \int d\vec{r}_a \delta \phi_i^*(a) \hat{h}_a \phi_i(a), \quad (\text{A.15})$$

pretože od $L[\Psi + \delta\Psi]$ sa členy s $\phi_i^* + \delta\phi_i^*$ sa nám odčítajú s pôvodnými členmi $L[\Psi]$.

Pri druhom a treťom člene máme roznásobiť $(\phi_i^* + \delta\phi_i^*)(\phi_j^* + \delta\phi_j^*)$. Tu nám prežijú len dva členy $\phi_i^* \delta\phi_j^* + \phi_i^* \delta\phi_j^*$ pretože člen s dvoma deltami je druhého rádu, čo pri variácii neuvažujeme, a člen bez delty sa znova odčíta s $L[\Psi]$. Teda suma bude vyzeráť nasledovne

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \sum_{i \neq j}^2 \int d\vec{r}_a d\vec{r}_b \delta \phi_i^*(a) \phi_j^*(b) V_{ab} \phi_i(a) \phi_j(b) + \int d\vec{r}_a d\vec{r}_b \phi_i^*(a) \delta \phi_j^*(b) V_{ab} \phi_i(a) \phi_j(b). \quad (\text{A.16})$$

Vidíme však, že tieto dva členy sa líšia len integračnými premennými, preto ich môžeme napísať ako jeden, čím sa faktor $\frac{1}{2}$ stratí. Veľmi podobne viem zredukovať tretí člen. Posledne po odčítaní $L[\Psi]$ časti nám člen s Lagrangeovým multiplikátorom prejde na

$$\sum_j \lambda_{ij} \phi_j(a). \quad (\text{A.17})$$

Celková variácia lagrangiánu $L[\Psi]$ bude

$$\delta L = \int d\vec{r}_a \delta\phi_i^*(a) \quad (\text{A.18})$$

$$\left(\sum_i \hat{h}_a \phi_i(a) + \sum_{j \neq i} |\phi_j(a)|^2 V_{ab} \phi_i(a) + \sum_{j \neq i | sp} \int d\vec{r}_b \phi_i(b)^* V_{ab} \phi_i(b) \phi_j(a) - \sum_j \lambda_{ij} \phi_j(a) \right) = 0.$$

Z nulovosti integrálu vyplýva nulovosť podinitegrálnej funkcie Rovnosť (A.18) musí platiť pre ľubovoľné malé $\delta\phi_i^*(a)$, teda členy v zátvorke musia byť nulové.

$$\hat{h}_a \phi_i(a) + \sum_{j=1}^2 \int d\vec{r}_b |\phi_j(b)|^2 V_{ab} |\phi_i(a)|^2 - \sum_{j=1}^2 \int d\vec{r}_b \phi_i(b)^* V_{ab} \phi_i(b) \phi_j(a) = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j(a). \quad (\text{A.19})$$

Ľavá strana rovnice sa dá napísať ako operátor pôsobiaci na vlnovú funkciu (Fockov operátor) $\hat{\mathcal{F}}\phi_i$. Pravá strana je vlastne násobenie maticou $\Lambda = \lambda_{ij}$. Keby sme vedeli maticu diagonalizovať, úloha prejde na hľadanie vlastných hodnôt Fockovho operátora.

Nech C je unitárna transformácia ($CC^\dagger = I$). Taká, že $C\Lambda C^\dagger = \text{diag}(E_1, E_2)$. Fockovu rovnicu vieme jednoducho upraviť na

$$\hat{\mathcal{F}}\phi'_i = E_i \phi'_i, \quad (\text{A.20})$$

kde ϕ'_i je nová báza.

Po rozpísaní $\hat{\mathcal{F}}$ dostaneme Hartree-Fockovu rovnicu (28), v ktorej už píšeme iba ϕ_i .

Dodatok B