

ВАКУУМНАЯ ЭНЕРГИЯ ДВУМЕРНОГО ЭЛЕКТРОННОГО КРИСТАЛЛА*

И.С. Калиниченко

Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

Изучается энергия двумерного электронного кристалла в пределе низких плотностей. Показано, что первая поправка к электростатической энергии кристалла задается выражением $1.62733r_s^{-3/2}$ Ry. Ответ получен с помощью метода численного интегрирования.

Ключевые слова: вигнеровский кристалл, вакуумная энергия.

Введение

Тот факт, что система взаимодействующих электронов на однородном компенсирующем фоне кристаллизуется при достаточно низких плотностях, считается сейчас общепринятым. Эта идея принадлежит Вигнеру [1], а соответствующая кристаллическая структура называется вигнеровским кристаллом. Так, например, конечной эволюцией белых карликов, по-видимому, является трехмерный вигнеровский кристалл. Двумерный электронный кристалл может быть создан, например, над поверхностью жидкого гелия приложением сильного электрического поля в направлении, перпендикулярном поверхности [2].

Энергия основного состояния N -электронного кристалла выглядит следующим образом:

$$\frac{E}{N} = \frac{a}{r_s} + \frac{b}{r_s^{3/2}} + \frac{c}{r_s^2} + \dots, \quad (1)$$

где r_s есть радиус сферы, совпадающей по объему с объемом, приходящимся на один электрон и измеренный в радиусах Бора. Первый член в (1) соответствует классической электростатической энергии, второй представляет собой энергию вакуумных колебаний фононов, третий и последующие описывают ангармонические эффекты. Ясно, что в пределе очень низких плотностей ($r_s \gg 1$) тип решетки определяется первым членом разложения. В трехмерном случае минимальную электростатическую энергию имеет ОЦК-решетка, в двумерном – это гексагональная (треугольная) решетка.

Разумно ожидать, что при увеличении плотности электронов возможен фазовый переход к другому типу решетки. Так, в работах [3, 4] обнаружены серии фазовых переходов в приближении Хартри – Фока. Аналогичные вычисления в рамках фононной теории отсутствуют. Здесь важно отметить, что энергии конкурирующих типов решеток чрезвычайно близки. В связи с этим задача о поиске возможных фазовых переходов сводится к задаче о прецизионном определении коэффициентов в формуле (1) для различных типов решеток. Значения коэффициентов a , b и c для трехмерной ОЦК-решетки известны с высокой степенью точности [5]. В двумерном случае с высокой степенью точности известен только первый член $-2.212205221r_s^{-1}$ [6], в качестве ответа для вакуумного вклада приводится [7, 8] величина $1.59r_s^{-3/2}$, что, по-видимому, соответствует результату, полученному квантовым методом Монте-Карло, а не вычислениям в рамках теории фононов, первая ангармоническая поправка также не известна. Настоящая работа посвящена получению прецизионного выражения для вакуумной энергии двумерного вигнеровского кристалла в пределе низких плотностей.

* Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0721-2020-0033.

1. Гармонический кристалл

Модель желе представляет собой совокупность взаимодействующих электронов с плотностью числа частиц n , движущихся на однородном нединамическом фоне противоположного заряда, единственная цель которого – обеспечить электронейтральность системы. Гамильтониан модели желе имеет следующий вид:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - e^2 n \sum_j \int \frac{d\mathbf{r}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} + \frac{e^2 n^2}{2} \int \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2)$$

Здесь первый член есть кинетическая энергия электронов, второй член представляет собой кулоновскую энергию взаимодействия электронов между собой, третий соответствует взаимодействию электронов с положительным фоном и последний – фону с самим собой.

В пределе низких плотностей электроны образуют кристаллическую структуру. Пусть тогда $\mathbf{r}_i = \mathbf{X}_i + \mathbf{u}_i$, где \mathbf{X}_i характеризуют положения узлов кристаллической решетки, а \mathbf{u}_i есть небольшие отклонения электронов от узлов. Если подставить выражение для \mathbf{r}_i в (2) и разложить его в ряд по малому параметру \mathbf{u}_i , то гамильтониан естественным образом распадется на сумму двух частей

$$H = V_{st} + H_{dyn}. \quad (3)$$

Величина

$$V_{st} = \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{X}_i - \mathbf{X}_j|} - e^2 n \sum_j \int \frac{d\mathbf{r}}{|\mathbf{r} - \mathbf{X}_j|} + \frac{e^2 n^2}{2} \int \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (4)$$

не зависит от \mathbf{u}_i и описывает энергию статической решетки. Каждый член в V_{st} является расходящимся, однако их сумма конечна. Анализ статической энергии решетки [9] показывает, что минимальное значение $V_{st} = -2.212205 r_s^{-1}$ достигается гексагональной, или треугольной, решеткой (связь параметра r_s с плотностью числа частиц n см. в разд. 2).

Гамильтониан, описывающий динамику решетки, имеет вид

$$H_{dyn} = \sum_i \frac{m \mathbf{u}_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi_{\alpha\beta}(i,j) u_i^\alpha u_j^\beta + \mathcal{O}(u^3). \quad (5)$$

Матрица жесткости $\Phi_{\alpha\beta}(i,j)$, очевидно, представляет собой матрицу вторых производных потенциала взаимодействия электронов, вычисленную в положениях равновесия:

$$\Phi_{\alpha\beta}(i,j) = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta} \right|_{u=0}, \quad \text{где} \quad \Phi = \frac{e^2}{2} \sum_{l \neq m} \frac{1}{|\mathbf{X}_l + \mathbf{u}_l - \mathbf{X}_m - \mathbf{u}_m|}. \quad (6)$$

Гармоническое приближение соответствует случаю, когда все члены выше второго порядка по \mathbf{u}_i отброшены из гамильтониана (5). Энергия основного состояния для кристалла в гармоническом приближении, как известно, задается выражением

$$E = V_{st} + \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{f}, j} \omega(\mathbf{f}, j). \quad (7)$$

Здесь сумма по \mathbf{f} идет по первой зоне Бриллюэна, j нумерует ветви дисперсионных кривых, а частоты $\omega(\mathbf{f}, j)$ представляют собой решение задачи на собственные значения для динамической матрицы:

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{f}) v_\beta(\mathbf{f}, j) = \omega^2(\mathbf{f}, j) v_\alpha(\mathbf{f}, j). \quad (8)$$

Связь динамической матрицы с матрицей жесткости, а также детали ее вычисления приведены в разд. 3.

2. Геометрия гексагональной решетки

Базисными векторами для гексагональной (треугольной) решетки являются векторы $\mathbf{a}_1 = a_0(1, 0)$ и $\mathbf{a}_2 = a_0(1/2, \sqrt{3}/2)$, задающие общий вектор решетки

$$\mathbf{X} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 = a_0 \left(l_1 + \frac{l_2}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} l_2 \right), \quad l_i \in \mathbb{Z}, \quad (9)$$

где a_0 – длина стороны треугольника.

Объем, приходящийся на один электрон, традиционно представляется в виде объема d -мерной сферы:

$$\frac{V}{N} = \pi r_0^2 = \pi (r_s a_B)^2. \quad (10)$$

Здесь r_0 есть радиус Вигнера – Зейтца, измеренный в радиусах Бора, $a_B = \hbar^2/m_e^2$. Так как гексагональная решетка содержит один электрон в элементарной ячейке, то $V/N = V_{\text{cell}}$, где объем элементарной ячейки $V_{\text{cell}} = \sqrt{3}a_0^2/2$. Эти соображения позволяют связать длину стороны треугольной решетки с радиусом Вигнера – Зейтца (плотностью электронов):

$$a_0 = \left(\frac{4\pi^2}{3} \right)^{\frac{1}{4}} a_B r_s. \quad (11)$$

Базисными векторами решетки в обратном пространстве являются векторы $\mathbf{b}_1 = (2\pi/a_0)(1, -\sqrt{3}/3)$ и $\mathbf{b}_2 = (2\pi/a_0)(0, 2\sqrt{3}/3)$. Общий вектор обратной решетки тогда имеет вид

$$\mathbf{G} = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a_0} \left(h_1, -\frac{\sqrt{3}}{3} h_1 + \frac{2\sqrt{3}}{3} h_2 \right), \quad h_i \in \mathbb{Z}. \quad (12)$$

Несложно видеть, что решетка в обратном пространстве также является треугольной. Первая зона Бриллюэна (FBZ) представляет собой правильный шестиугольник со стороной $4\pi/(3a_0)$, а неприводимая зона Бриллюэна (IBZ) задается следующими соотношениями: $0 \leq y \leq x/\sqrt{3}$, $y + \sqrt{3}x \leq 4\pi/(\sqrt{3}a_0)$ (рис. 1).

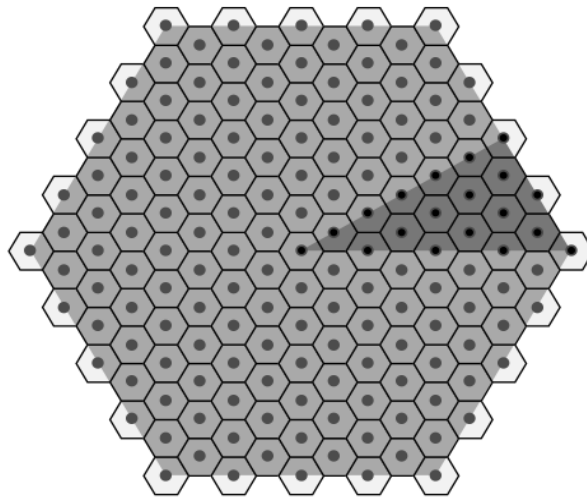


Рис. 1. Первая зона Бриллюэна и ее гексагональное замощение, сгенерированное разбиением $\mathbf{M} = \mathbf{G}/12$. Затемненный треугольник соответствует неприводимой зоне Бриллюэна

3. Динамическая матрица

Динамическая матрица есть Фурье-образ матрицы жесткости:

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{f}) = \frac{1}{m} \sum_j \Phi_{\alpha\beta}(i, j) e^{-i\mathbf{f}(X_i - X_j)}. \quad (13)$$

Вычисляя матрицу жесткости (6) и учитывая ее симметрии, несложно получить для динамической матрицы выражение

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{f}) = \frac{e^2}{ma_0^3} \sum_{\mathbf{X} \neq 0} (1 - \cos \mathbf{fX}) \nabla_\alpha \nabla_\beta \phi(\mathbf{X}), \quad \text{где} \quad \phi(\mathbf{X}) = \frac{1}{|\mathbf{X}|}. \quad (14)$$

Здесь сумма идет по всей решетке в прямом пространстве за исключением начала координат. В формуле (14) мы также перешли к безразмерным длинам, $\mathbf{X} \rightarrow a_0 \mathbf{X}$, где новый $\mathbf{X} = (l_1 + l_2/2, \sqrt{3} l_2/2)$ (см. формулу (9)). Отметим, что аргумент динамической матрицы \mathbf{f} теперь удобно считать принадлежащим первой зоне Бриллюэна, раздутой в a_0 раз (см. последний абзац разд. 2).

Форма (14) малоприспособна для вычислений, так как является медленно сходящимся рядом, однако его можно преобразовать в ряд, сходящийся быстро:

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{f}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{X} \neq 0} (1 - \cos \mathbf{fX}) \left[2X_\alpha X_\beta \phi_{\frac{3}{2}}(\mathbf{X}^2) - \delta_{\alpha\beta} \phi_{\frac{1}{2}}(\mathbf{X}^2) \right] + \frac{\sqrt{\pi}}{V_{\text{cell}}} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \left[\phi_{\frac{1}{2}} \left(\frac{(\mathbf{f} + \mathbf{G})^2}{4} \right) (\mathbf{f} + \mathbf{G})_\alpha (\mathbf{f} + \mathbf{G})_\beta - \phi_{\frac{1}{2}} \left(\frac{\mathbf{G}^2}{4} \right) G_\alpha G_\beta \right] + \frac{\sqrt{\pi}}{V_{\text{cell}}} \phi_{\frac{1}{2}} \left(\frac{\mathbf{f}^2}{4} \right) f_\alpha f_\beta. \quad (15)$$

В последней формуле фигурирует так называемая функция Мизры, $\phi_n(z) = \int_1^\infty dt t^n e^{-tz}$. Подробности вычисления могут быть найдены, например, в [7]. Отметим, что динамическая матрица (15) написана без учета размерного множителя e^2/ma_0^3 .

4. Вакуумная энергия

Мы уже упоминали, что первая поправка в энергию основного состояния электронного кристалла задается энергией нулевых колебаний

$$E_0 = \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{f}, j} \omega(\mathbf{f}, j), \quad (16)$$

где сумма по \mathbf{f} идет по всем точкам первой зоны Бриллюэна, определяемым периодическими граничными условиями. Выделяя из частот размерный множитель $\sqrt{e^2/ma_0^3}$ (см. формулы (14) и (11)) и выражая энергию в ридбергах, $1 \text{ Ry} = \hbar^2/2ma_B^2$, получаем

$$E_0(\text{Ry}) = \left(\frac{3}{4\pi^2} \right)^{\frac{3}{8}} \frac{1}{r_s^{3/2}} \sum_{\mathbf{f}, j} \omega(\mathbf{f}, j). \quad (17)$$

В термодинамическом пределе количество разрешенных векторов плотно заполняет первую зону, и от суммирования можно перейти к интегрированию

$$\sum_{\mathbf{f} \in \text{FBZ}} \omega(\mathbf{f}, j) = \frac{N}{S_{\text{FBZ}}} \int_{\text{FBZ}} \omega(\mathbf{f}, j) d\mathbf{f}. \quad (18)$$

Тот факт, что величины $\omega(\mathbf{f}, j)$ одинаковы для эквивалентных \mathbf{f} -векторов, т.е. векторов, связанных операциями точечной группы симметрии обратной решетки, позволяет ограничить область интегрирования в \mathbf{f} -пространстве неприводимым элементом первой зоны:

$$\frac{N}{S_{\text{FBZ}}} \int_{\text{FBZ}} \omega(\mathbf{f}, j) d\mathbf{f} = \frac{N}{S_{\text{IBZ}}} \int_{\text{IBZ}} \omega(\mathbf{f}, j) d\mathbf{f}. \quad (19)$$

В силу того, что аналитическая зависимость собственной частоты от вектора \mathbf{f} неизвестна, разумно считать интеграл численно, по точкам некоторого разбиения. Обычно выбирают набор точек, имеющий геометрию, аналогичную геометрии обратной решетки, но на масштабе в N_0 раз меньше, т.е. разбиение, задаваемое с помощью вектора $M = G/N_0$. Такое разбиение задает гексагональное замощение плоскости (см. рис. 1).

Тогда

$$\int_{\text{IBZ}} \omega(\mathbf{f}, j) d\mathbf{f} = \sum_{\mathbf{f} \in \text{Mesh}} \omega(\mathbf{f}, j) S_{\text{tile}} W(\mathbf{f}), \quad (20)$$

где S_{tile} – площадь «плиточки», а $W(\mathbf{f})$ – так называемые весовые коэффициенты. Они учитывают тот факт, что не все «плиточки» целиком лежат внутри неприводимого элемента первой зоны. Так, для точек разбиения, попадающих в вершину треугольника, $W = 1/4$, для левого и правого углов треугольника $W = 1/12$ и $W = 1/6$ соответственно; точки, попавшие на ребра треугольников (но не в вершины) имеют $W = 1/2$, все внутренние точки берутся с единичным коэффициентом. Площадь «плиточки» легко найти из уравнения

$$S_{\text{IBZ}} = \sum_{\mathbf{f} \in \text{Mesh}} S_{\text{tile}} W(\mathbf{f}). \quad (21)$$

Собирая все вместе, имеем

$$\varepsilon_0 := \frac{E_0}{N} = \sum_j \frac{\sum_{\mathbf{f} \in \text{Mesh}} \omega(\mathbf{f}, j) W(\mathbf{f})}{\sum_{\mathbf{f} \in \text{Mesh}} W(\mathbf{f})}. \quad (22)$$

Отметим, что в последней формуле отсутствует множитель $(3/4\pi^2)^{3/8} r_s^{-3/2}$.

Задача на собственные значения была решена нами на компьютере для вышеприведенного разбиения при $N_0 = 12$; такое разбиение привело к ответу $\varepsilon_0 = 1.626 r_s^{-3/2} \text{ Ry}$. Кроме того, были рассмотрены разбиения с другой геометрией, а также вышеупомянутое разбиение с большим значением N_0 . Самый точный результат соответствует гексагональному разбиению с 374 точками в IBZ:

$$\varepsilon_0 = 1.62733 r_s^{-3/2} \text{ Ry}. \quad (23)$$

Корректность полученных формул и программного кода была проверена на примере вычисления вакуумной энергии трехмерного вигнеровского кристалла. Результаты проверки отлично согласуются с ответом, приведенным в [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wigner E. // Phys. Rev. – 1934. – V. 46. – P. 1002–1011.
2. Crandall R. // Phys. Rev. A. – 1973. – V. 8. – No. 4. – P. 2136–2142.
3. Bague et al. // Phys. Rev. Lett. – 2013. – V. 111. – P. 166402(1–5).
4. Bague et al. // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 84. – P. 115115(1–7).
5. Albers R. C., Gubernatis J. E. // Phys. Rev. B. – 1986. – V. 33. – No. 8. – P. 5180–5185.
6. Borwein D. et al. // J. Phys. A: Math. Gen. – 1988. – V. 21. – P. 1519–1531.
7. Giuliani G., Vignale G. Quantum Theory of the Electron Liquid. – N.Y.: CUP, 2005. – 777 p.
8. Loos P.-F., Gill P.M.W. // Comput. Mol. Sci. – 2016. – V. 6. – P. 410–429.
9. Bonsall L., Maradudin A.A. // Phys. Rev. B. – 1977. – V. 15. – No. 4. – P. 1959–1973.

Поступила в редакцию 28.06.2021.

Калиниченко Игорь Степанович, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр. лаборатории теоретической и математической физики, доцент кафедры квантовой теории поля НИ ТГУ, e-mail: probustom@gmail.com.