

однородный положительный фон модели желе на точечную решетку ионов. В одновалентном металле каждый ион занимает приблизительно объем сферы радиуса r_0 . Так, Na кристаллизуется в объемноцентрированную кубическую решетку, ячейку Вигнера — Зейтца (рис. 18, в, ч. I) которой можно хорошо аппроксимировать сферой. В (ч. I.11.1) кулоновское взаимодействие электронов было точно скомпенсировано положительным фоном. Если опустить фон, следует добавить в (1.42) член, представляющий энергию взаимодействия всех этих электронов (которые считаются равномерно распределенными по всему кристаллу). Выразив это через r_0 , получим вклад $+1,2/r_0 R_y$ на электрон.

Следующим этапом является добавление кулоновской энергии ионов решетки и энергии взаимодействия электронов с этими ионами. Для одновалентных металлов оказывается успешным следующий метод расчета (приближение Вигнера — Зейтца): вокруг каждого иона решетки размещают ячейку Вигнера — Зейтца и аппроксимируют ее сферой. Предполагают, что в основном состоянии электронного газа в каждой ячейке находится в точности один электрон. Этот электрон движется в поле соответствующего иона, а взаимодействие с другими ионами и электронами вне ячейки точно скомпенсировано. Единственное отличие от свободного атома состоит тогда в том, что атом заключен в сфере радиуса r_0 . Это изменяет граничные условия для радиальной составляющей волновой функции. Ее производная по r должна теперь стремиться к нулю при $r = r_0$, а не на бесконечности. Тем самым изменяется энергия основного состояния электрона по сравнению с его энергией ионизации в свободном атоме. Это изменение энергии следует добавить к вкладу электрона в энергию связи.

Таким образом, исследованы все вклады, возникающие в приближении Хартри — Фока в первом порядке теории возмущений. Однако, как мы видели в ч. I, § 11, в этом приближении электрон-электронное взаимодействие учитывается лишь не полностью. В обменном члене для электронов с параллельными спинами содержатся корреляции между электронами. Конечно, предположение об одном электроме на ячейку в приближении Вигнера — Зейтца также подразумевает корреляцию. Существует, однако, много способов более точного расчета электрон-электронного взаимодействия. Вклады, добавляемые к энергии, полученной в приближении Хартри — Фока, называют *корреляционной энергией*.

В качестве следующего шага можно было бы, все еще в рамках приближения Хартри — Фока, рассмотреть вклады поправок более высокого порядка из расчета по теории возмущений. Такие вклады представлены диаграммами на рис. 13, ч. I. Такой подход не ведет сколько-нибудь дальше, поскольку поправка второго порядка, изображенная на рис. 13, в, ч. I, логарифмически расходится. Расходимость обусловлена дальнедействующими кулоновскими силами, содержащимися в этом приближении.