

Федеральное агентство по образованию  
САНКТ–ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО

---

В. К. Иванов, А. Н. Ипатов, Р. Г. Полозков

**КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ МНОГИХ ТЕЛ**

**Учебное пособие**

Санкт-Петербург  
Издательство Политехнического университета  
2012

УДК

**Квантовая теория многих тел.** Учебное пособие. В. К. Иванов, А. Н. Ипатов, Р. Г. Полозков. – СПб.: Изд-во Политехнического ун-та, 2012. – 172 с.

Пособие представляет собой обзор современных методов и подходов теоретического исследования квантовых систем, состоящих из большого количества взаимодействующих тел. Основное внимание уделено теории нерелятивистских многоэлектронных систем, таких как атомы, молекулы, кластеры и электронный газ. Пособие предназначено для студентов старших курсов, обучающихся по программе магистров по программам "Физика конденсированного состояния" и "Физика наносистем и наноэлектроника" в рамках направлений "Физика" и "Техническая физика". Оно представляет собой введение не только в теорию многих тел, но также в практическое использование различных методов для определения структуры квантовых систем и их взаимодействия с внешними полями.

Пособие написано на основе лекционного курса, читаемого в течение 15 лет на физико-механическом факультете студентам-физикам 5-го курса.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

© Санкт-Петербургский государственный  
политехнический университет, 2012

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр
Сокращения, принятые в пособии	5
<b>Введение</b>	7
<b>1. Системы невзаимодействующих частиц. Теория возмущений</b>	
1.1. Гамильтониан системы частиц.	9
1.2. Системы невзаимодействующих частиц.	10
1.3. Системы невзаимодействующих бозонов.	12
1.4. Системы невзаимодействующих фермионов.	14
1.5. Однородный электронный газ.	15
1.6. Система свободных квазичастиц.	16
1.7. Теория возмущений.	19
<b>2. Метод самосогласованного среднего поля.</b>	
2.1. Приближение Хартри.	24
2.2. Приближение Хартри-Фока.	28
2.3. Электронный газ в приближении Хартри-Фока.	30
2.4. Многоэлектронный атом в приближении Хартри-Фока.	38
<b>3. Метод функционала плотности</b>	
3.1. Теория Томаса-Ферми.	46
3.2. Приближение локальной плотности.	55
<b>4. Вторичное квантование. Теория представлений.....</b>	
4.1. Пространство чисел заполнения.....	61
4.2. Операторы рождения и уничтожения в Бозе-системе ...	62
4.3. Операторы рождения и уничтожения в Ферми-системе	65
4.4. Полевые операторы рождения и уничтожения.....	69
4.5. Представление Шредингера.....	71
4.6. Представление Гейзенберга .....	75
4.7. Представление взаимодействия.....	77
<b>5. Нестационарная теория возмущений. Диаграммная техника...</b>	
5.1. Разложение S - матрицы .....	82
5.2. Функция Грина.....	90

5.3. Функция Грина невзаимодействующих частиц ...	91
5.4. Функция Грина взаимодействующих частиц .....	96
5.5. Диаграммы Фейнмана для функции Грина.....	102
5.6. Диаграммная техника в координатном пространстве....	106
5.7. Диаграммная техника в импульсном пространстве	109
5.8. Взаимодействие многочастичной системы с фононами	113
5.9. Взаимодействие с внешним полем.....	116
5.10. Уравнение Дайсона.....	117
<b>6. Применение диаграммной техники</b>	
6.1. Голстоуновские диаграммы.	123
6.2. Приближение Хартри-Фока с точки зрения диаграмм- ной техники.	129
6.3. Приближение случайных фаз с обменом.	134
6.4. Взаимодействие системы с налетающими частицами.	148
<b>Заключение</b>	156
<b>Приложения. Альтернативные методы описания много- частичных систем</b>	
П1.Зависящее от времени приближение локальной плотно- сти.	158
П2.Многоконфигурационное приближение Хартри-Фока.	161
Практические задания.	166
<b>Библиографический список</b>	172

## СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ, ПРИНЯТЫЕ В ПОСОБИИ

- $\hat{H}$  – полный гамильтониан системы многих тел;  
 $\Psi(\xi, t)$  или  $\Phi(\xi, t)$  – полная волновая функция системы многих тел;  
 $\xi = \{q_1, q_2, \dots, q_N\}$  – совокупность координат системы  $N$  частиц;  
 $q_i(\vec{r}_i, \sigma_i)$  – совокупность пространственных  $\vec{r}_i$  и дискретных  $\sigma_i$  координат  $i$ -ой частицы;  
 $\vec{p} = -i\hbar\nabla$  – оператор импульса одной частицы;  
 $\hat{H}_0$  – гамильтониан невзаимодействующих частиц;  
 $\hat{H}_{\text{int}}$  – оператор взаимодействия между частицами;  
 $\hat{H}_i^{(0)}$  – гамильтониан  $i$ -ой невзаимодействующей частицы  
 $U(\vec{r}), v(\vec{r})$  – внешний потенциал;  
 $\hat{V}(\vec{r}, \vec{r}')$  – потенциал парных сил;  
 $\varphi_i(\vec{r}, \sigma)$  – одночастичная волновая функция  $i$ -ой частицы;  
 $\varepsilon_i$  – одночастичная энергия  $i$ -ой частицы;  
 $\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}$  – волновой вектор частицы;  
 $\omega = \frac{\varepsilon}{\hbar}$  – частота свободной частицы;  
 $\Phi_L^B$  – симметризованная волновая функция системы неразличимых бозонов;  
 $\Phi_L^F$  – симметризованная волновая функция системы неразличимых фермионов;  
 $\hat{P}$  – оператор перестановки;  
 $\mu$  – химический потенциал;  
 $E_F$  – энергия Ферми;  
 $p_F = \hbar k_F$  – импульс Ферми;  
 $\langle \psi |, | \psi \rangle$  – "бра" и "кэт", стандартные обозначения  $\psi^*$  и  $\psi$ ;  
 $e, Ze$  – заряд электрона и заряд ядра, соответственно;  
 $\hat{F}_S$ , – операторы в представлении Шредингера;  
 $\hat{A}_H(t), \tilde{F}(t)$  – операторы в представлении Гейзенберга;

$\hat{F}_I, \psi_I(x, t)$  – операторы и волновые функции в представлении взаимодействия

$G^{(0)}(x, x'), G(x, x')$  – функции Грина свободной и взаимодействующей частиц.

$\Sigma_{\alpha\beta}(x, x'), \Sigma_{\alpha\beta}^H(x, x')$  – приводимая и неприводимая собственно-энергетические части функции Грина.

## ВВЕДЕНИЕ

Курс "Квантовая теория многих тел" предназначен для студентов 5-го курса, обучающихся в магистратуре по направлению "Физика" и специализациям "Физика конденсированного состояния", "Физика наносистем и наноэлектроника" и другим. Основной целью курса является ознакомление студентов с основными проблемами теории многих тел и методами их решения.

Проблема многих тел существует и актуальна в различных областях физики: от атомов и молекул, атомных комплексов до конденсированного состояния вещества, поэтому для будущих физиков в настоящее время необходимы знания о современном состоянии теории и путях решения сложных физических задач.

Курс основан на современных представлениях о подходах и методах, используемых в определении пространственной и энергетической структуре многочастичных систем и их взаимодействия с электромагнитным полем и налетающими частицами. Содержание курса и его разделы построены в таком плане, чтобы читатель мог последовательно вникнуть в проблемы теории многих тел и пути их решений. Вначале рассматриваются системы невзаимодействующих частиц в статистике Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака и обсуждаются трудности использования традиционной теории возмущений. Далее обсуждаются традиционные одночастичные методы, такие как метод Томаса-Ферми, приближение локальной плотности, приближение Хартри-Фока. При этом уделяется большое внимание теории функционала плотности, в частности, методов, основанных на приближении локальной плотности, как наиболее часто используемых в расчетах многоэлектронных систем.

Подробно рассматриваются полевые методы теории многих тел: вторичное квантование, представление взаимодействия, функции Грина, диаграммная техника. В курсе показано, как применяется диаграммная техника Фейнмана и Голдстоуна (теория возмущений, уравнение Дайсона, двухчастичная функция Грина) при расчетах структуры и процессов взаимодействия систем многих тел с электромагнитным полем и другими частицами.

Данный курс опирается на следующие дисциплины: "Квантовая механика", "Физика твердого тела", "Спектроскопия", "Теория рассеяния".

Методика изучения курса сводится к чтению лекций и проведению практических занятий со студентами с решением конкретных задач по отдельным вопросам теории многих тел. В книге описания теоретических подходов рассмотрены с разной степенью подробности. Для студентов, не специализирующихся в области теоретической физики, в ряде случаев многие математические детали выводов могут быть опущены. Авторы надеются, что освоение этого курса поможет студентам не только ориентироваться в современной физике, но и активно применять полученные знания в своей профессиональной деятельности.



# Глава 1. Системы невзаимодействующих частиц. Теория возмущений.

## 1.1. Гамильтониан системы частиц.

Реальные системы, с которыми приходится иметь дело на практике, – это многочастичные системы, такие как атом, ядро, молекулы, кластеры, конденсированное состояние вещества, плотные газы, плазма и другие. Точное теоретическое описание таких систем провести невозможно, поэтому решение проблемы взаимодействующих частиц представляет существенные трудности.

В квантовой механике, так же как в классической механике, только задача о движении одной частицы во внешнем стационарном поле или проблема двух взаимодействующих частиц, которая также сводится к задаче о движении одной частицы, имеет точное аналитическое решение, по крайней мере, в виде интегралов движения. Однако такие системы в большинстве случаев являются идеализированными системами, они имеют отношение к реальности лишь в том случае, когда можно пренебречь взаимодействием с другими частицами или объектами, которое не сводится к стационарному внешнему полю. Поэтому главный вопрос перед теорией состоит в том, какие приближения могут быть использованы при решении тех или иных задач, связанных с описанием систем многих взаимодействующих частиц. Для этого часто нужно понять, что именно можно получить с помощью простейших одночастичных приближений, в рамках которых рассматриваются системы независимых частиц. Эти подходы в дальнейшем могут быть использоваться как нулевые приближения при решении проблемы многих тел.

В этой главе рассмотрим простейшее приближение при описании систем многих частиц, фермионов и бозонов, а также традиционные подходы учета взаимодействия между частицами в рамках теории возмущений.

Системы многих частиц в рамках нерелятивистской квантовой теории описываются уравнением Шредингера:

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right) \Psi(\xi, t) = 0 \quad (1.1)$$

где  $\xi = \{q_1, q_2, \dots, q_N\}$  – совокупность координат системы  $N$  частиц, включая как пространственные  $\vec{r}_i$ , так и дискретные (спиновые  $\sigma_i$ , изотопические  $\tau_i$ ) координаты  $i$ -ой частицы.

Гамильтониан  $\hat{H}$  считается заданной функцией координат, операторов импульса  $\vec{p} = -i\hbar\nabla$  и матриц, действующих на дискретные координаты, и записывается в виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(\vec{r}_i, \sigma_i) \right) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N V(\vec{r}_i, \sigma_i, \vec{r}_j, \sigma_j) \quad (1.2)$$

здесь  $\hat{H}_0$  – гамильтониан невзаимодействующих частиц,  $\hat{H}_{\text{int}}$  – оператор взаимодействия между частицами,  $U$  – внешний потенциал,  $V$  – потенциал парных сил.

Нахождение точного аналитического решения уравнений (1.1) и (1.2) для системы взаимодействующих частиц является неразрешимой задачей. Это утверждение относится даже к задаче трех тел. Хотя, по сути дела, очень часто определение точной волновой функции системы многих частиц не является необходимым при решении задачи, поскольку в результате решения получается слишком много переменных, т.е. получаем избыточно детальную информацию о системе. В то же время в реальном эксперименте мы используем только несколько индикаторов или параметров состояния частиц.

Если гамильтониан не зависит явно от времени, тогда можно рассматривать стационарные состояния системы, отвечающие полной энергии системы  $E$ :

$$\begin{aligned} \Psi(\xi, t) &= \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right) \Psi(\xi) \\ (\hat{H} - E) \Psi(\xi) &= 0 \end{aligned} \quad (1.3)$$

В дальнейшем будем рассматривать в основном стационарные состояния системы, а также переходы между стационарными состояниями.

## 1.2. Системы невзаимодействующих частиц.

Если рассматривать систему невзаимодействующих частиц, т.е. решать уравнение Шредингера с гамильтонианом  $\hat{H}_0$

$$\hat{H}_0 \Psi(\xi) = E \Psi(\xi), \quad (1.4)$$

то тогда собственные значения энергии  $E$  и собственные функции  $\Psi(\xi)$  гамильтониана всей системы можно выразить через собственные значения  $\varepsilon_i$  и собственные функции  $\varphi_i(\vec{r}, \sigma)$  одночастичного гамильтониана:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}, \sigma) \right) \varphi_i(\vec{r}, \sigma) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}, \sigma) \quad (1.5)$$

Если мы сумеем решить это уравнение, то найденные одночастичные волновые функции всегда можно будет выбрать таким образом, чтобы они составляли полную систему ортонормированных состояний:

$$\sum_{\sigma} \int \varphi_i^*(\vec{r}, \sigma) \varphi_k(\vec{r}, \sigma) d\vec{r} = \delta_{ik} \quad (1.6)$$

Типичная волновая функция всей системы есть произведение одночастичных волновых функций, а собственное значение (полная энергия системы) равно сумме одночастичных собственных значений:

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \varphi_{k_i}(\vec{r}_i, \sigma_i) \quad (1.7)$$
$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{k_i}$$

здесь  $\varphi_{k_i}$  в общем случае любые (не обязательно различные) функции из числа собственных одночастичных функций уравнения (1.5).

Однако приведенные выше формулы никак не отображают свойства неразличимости частиц, иначе говоря, волновая функция (1.7) не удовлетворяет условиям симметрии. Уравнение Шредингера линейно, и поэтому любая суперпозиция решений (1.7) тоже является решением уравнения (1.4). Поэтому в дальнейшем мы должны учесть статистику этих частиц.

В качестве простого примера рассмотрим две частицы. Можно записать две несимметризованные волновые функции:

$$\begin{aligned}\Psi_1(\xi_1, \xi_2) &= \varphi_1(\xi_1) \cdot \varphi_2(\xi_2) \\ \Psi_2(\xi_1, \xi_2) &= \varphi_1(\xi_2) \cdot \varphi_2(\xi_1)\end{aligned}\quad (1.8)$$

где у частиц переставлены индексы состояний,  $\xi = (\vec{r}, \sigma)$ .

Можно сопоставить две линейные комбинации этих решений, симметричную и антисимметричную относительно перестановок частиц, которые тоже являются решением (1.4):

$$\Psi_S = C_1[\varphi_1(\xi_1) \cdot \varphi_2(\xi_2) + \varphi_1(\xi_2) \cdot \varphi_2(\xi_1)] \quad (1.9)$$

$$\Psi_A = C_2[\varphi_1(\xi_1) \cdot \varphi_2(\xi_2) - \varphi_1(\xi_2) \cdot \varphi_2(\xi_1)] \quad (1.10)$$

Коэффициенты  $C_1$  и  $C_2$  определяются как

$$C_1 = C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (1.11)$$

из условия нормировки волновых функций:

$$\int |\Psi_S|^2 dV_1 dV_2 = \int |\Psi_A|^2 dV_1 dV_2 = 1 \quad (1.12)$$

Симметричная (1.9) и антисимметричная (1.10) линейные комбинации функций описывают системы из двух бозонов и двух фермионов, соответственно.

### 1.3. Системы невзаимодействующих бозонов.

*Бозоны* – частицы с нулевым или целым спином: *фотоны, фононы, He<sup>4</sup>, π- и K- мезоны*, молекулы и т.д.

Волновая функция системы неразличимых бозонов должна быть симметрична по отношению к перестановке координат любой пары частиц. Для учета этого требования сформируем из функций (1.7) симметризованные произведения  $\Phi_L^B$ , где  $L$  – индекс, определяющий совокупность  $N$  одночастичных уровней, входящих в симметризованные произведения:

$$\Phi_L^B(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) = \sqrt{\frac{n_1! n_2! \dots}{N!}} \sum_P (+1)^P [\varphi_{k_1}(\vec{r}_1, \sigma_1) \dots \varphi_{k_N}(\vec{r}_N, \sigma_N)] \quad (1.13)$$

Здесь  $\hat{P}$  – оператор перестановки, который меняет местами координаты всеми возможными способами, начиная с некоторого стандартного их расположения,  $(+1)$  показывает, что это симметричные перестановки,  $n_i$  –

число частиц, имеющих одно и то же  $i$ -ое состояние,  $\sum_i n_i = N$ .

Тогда произвольную волновую функцию системы  $N$  бозонов можно разложить по симметризованным произведениям:

$$\Phi^B(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) = \sum_L C_L \Phi_L^B(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) \quad (4)$$

Такое разложение возможно потому, что функции  $\Phi_L^B$  образуют полный и ортонормированный набор.

Идеальный газ, состоящий из бозонов, подчиняется *статистике Бозе-Эйнштейна*. Распределение Бозе-Эйнштейна, вытекающее из распределения Гиббса при условии, что число частиц в данном состоянии может быть любым, определяет среднее число частиц  $n_a$  в данном состоянии с  $E_a$ :

$$\bar{n}_a = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_a - \mu}{kT}\right) - 1} \quad (1.15)$$

Здесь  $\mu$  – химический потенциал, который определяется как дополнительная энергия системы при добавке одной дополнительной частицы (или разность полных энергий системы с  $N+1$  и  $N$  частицами):

$$\mu = E_0(N+1) - E_0(N) = \frac{\partial E_0}{\partial N} \quad (1.16)$$

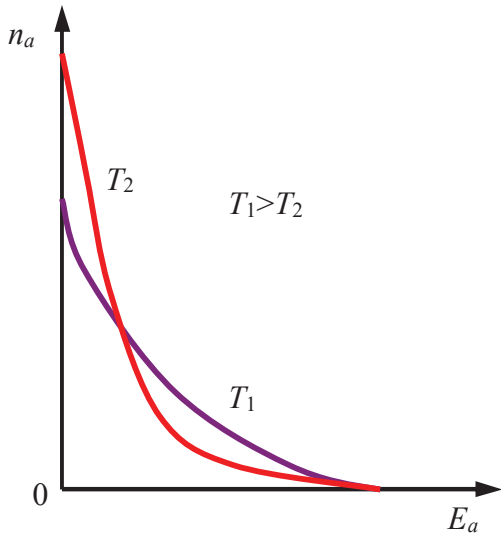


Рис. 1.1. Функции распределения Бозе-частиц по энергиям при различных температурах

Химический потенциал  $\mu$  зависит от температуры  $T$  и плотности числа частиц  $n_0$  и определяется из условия нормировки, согласно которому сумма всех  $n_a$  должна быть равна полному числу частиц в системе. Химический потенциал Бозе-газа не может быть положительной величиной, иначе функция распределения частиц по энергиям была бы для некоторых состояний отрицательной. Для систем с переменным числом частиц  $\mu = 0$ .

На Рис.1.1 схематично изображено распределение Бозе-Эйнштейна

при различных температурах. При  $T \rightarrow 0$  (точнее при температуре ниже температуры вырождения) наблюдается конденсация частиц, так называемая *Бозе-конденсация*, при которой часть частиц скапливается в состоянии с нулевым импульсом и нулевой энергией.

#### 1.4. Системы невзаимодействующих фермионов.

*Фермионы* – частицы с полуцелым спином: *электроны, протоны, нейтроны,  $\text{He}^3$ , гипероны* и т.д. Для фермионов справедлив *принцип Паули*, поэтому волновая функция должна быть антисимметричной по отношению к перестановке координат (пространственных и спиновых) любой пары частиц. При этом волновая функция может быть записана в виде **Слэтеровского** детерминанта:

$$\begin{aligned} \Phi_L^F(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \gamma_P \hat{P} [\varphi_{k_1}(\vec{r}_1, \sigma_1) \dots \varphi_{k_N}(\vec{r}_N, \sigma_N)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(\vec{r}_1, \sigma_1) & \dots & \varphi_{k_1}(\vec{r}_N, \sigma_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{k_N}(\vec{r}_1, \sigma_1) & \dots & \varphi_{k_N}(\vec{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det} \{ \varphi_{k_i}(\vec{r}_j, \sigma_j) \} \end{aligned} \quad (1.17)$$

где  $\hat{P}$  – оператор перестановки, который, как и в случае системы бозонов (1.13), меняет местами координаты всеми возможными способами, начиная с некоторого стандартного их расположения,  $\gamma_P = -1$  для нечетного числа перестановок и  $\gamma_P = +1$  для четного числа перестановок.

Функции (1.17) образуют полный базис для разложения любых фермионных волновых функций. Когда две частицы находятся в одном квантовом состоянии  $k_1 = k_2$ , то в детерминанте (1.17) получаем две одинаковые строки, и он оказывается тождественно равным нулю. Таким образом реализуется принцип Паули.

Ниже мы рассмотрим примеры наборов квантовых чисел, описывающих одночастичные состояния для частицы в центрально-симметричном поле –  $(n, l, m, m_s)$  и для свободной частицы –  $(p_x, p_y, p_z, \sigma)$ .

Идеальный газ фермионов подчиняется *статистике Ферми-Дирака*. При этом среднее число частиц в состоянии  $a$  определяется *распределением Ферми-Дирака*:

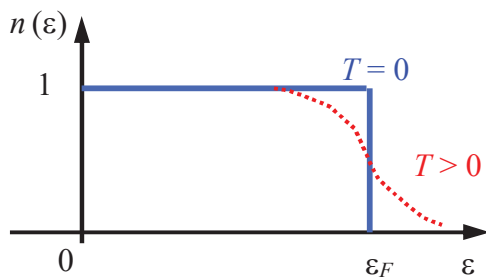


Рис. 1.2. Функция распределения Ферми-частиц по энергиям при различных температурах

$$\bar{n}_a = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_a - \mu}{kT}\right) + 1} \quad (1.18)$$

На рис.1.2 изображено распределение Ферми-Дирака частиц по энергиям. В основном состоянии при температуре  $T = 0$  имеем ступеньку в распределении при энергии Ферми  $E_F$  или при импульсе Ферми  $p_F$ . При температуре отличной от нуля ступенька размывается, и частицы с верхних уровней распределяются по уровням выше энергии Ферми. Химический потенциал  $\mu$  идеального газа фермионов, исходя из определения (1.16), равен энергии частицы на Ферми-поверхности:

$$\mu = E_F = \frac{p_F^2}{2m} \quad (1.19)$$

### 1.5. Однородный электронный газ.

Под электронным газом понимается совокупность бесконечного или конечного числа электронов, взаимодействующих с положительно заряженным фоном и между собой. Полный заряд положительного фона равен по модулю заряду электронной системы и тем самым компенсирует его, так что полная система остается в целом электронейтральной. В однородном электронном газе положительный фон считается равномерно распределенным по рассматриваемому объему.

Пусть  $N$  электронов заключены в объеме  $\Delta V$  со средней электронной плотностью  $n_0 = \frac{N}{\Delta V}$ . В основном состоянии в импульсном пространстве заполнены все состояния вплоть до состояния, отвечающего максимальному импульсу Ферми  $p = p_F$ , а все более высокие – свободны. Тогда объем фазового пространства, определяемый произведением импульсного объема и пространственного объема, равен:

$$\Delta\Omega = \frac{4}{3} \pi p_F^3 \Delta V \quad (1.20)$$

Из-за принципа неопределенности фазовое пространство разбивается на элементарные ячейки объемом  $(2\pi\hbar)^3$ , причем каждая ячейка в соответствии с принципом запрета Паули может содержать два электрона с противоположными спинами. Тогда для полного числа электронов  $N$  можно написать следующее выражение:

$$N = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4}{3} \pi p_F^3 \Delta V \quad (1.21)$$

Таким образом, получаем основное соотношение, связывающее в однородном электронном газе электронную плотность  $n_0$  с импульсом Ферми  $p_F$ :

$$n_0 = \frac{N}{\Delta V} = \frac{p_F^3}{3\pi^2\hbar^3} \quad (1.22)$$

Полученное соотношение играет важную роль, как для однородного электронного газа, так и неоднородного, что позволяет рассматривать конечные системы частиц и системы, находящиеся во внешних полях. Ниже мы еще вернемся к проблеме электронного газа.

### 1.6. Система свободных квазичастиц.

В реальных многочастичных системах частицы взаимодействуют друг с другом, и задачу многих тел точно решить становится практически невозможным, что приводит к необходимости использования приближенных методов при описании подобных систем.

Один из приближенных подходов к проблеме многих тел осуществляется в случае, когда взаимодействие между частицами может считаться малым по сравнению с их средней кинетической энергией. При этом становится применима теория возмущений. Примером подобного способа описания многочастичных систем является модель Томаса-Ферми в атомах, когда решается уравнение Шредингера для электрона, движущегося в самосогласованном поле остальных частиц, находящихся в основном состоянии. Параметром малости  $\zeta$  является отношение энергии взаимодей-



ствия двух электронов  $\sim Z^{1/3}$  к кинетической энергии электрона  $\sim Z^{4/3}$ , т.е.  $\zeta = 1/Z$ . Следующий шаг – это учет влияния квантовых флуктуаций плотности на движение рассматриваемого электрона.

Другой метод приближенного описания оказывается применим в том случае, когда взаимодействие двух частиц не мало, но частицы находятся друг от друга настолько далеко, что можно пренебречь случаями тройного взаимодействия частиц – так называемое "газовое приближение". Параметром малости  $\zeta$  такого приближения является величина  $fn^{1/3}$ , где  $f$  – амплитуда рассеяния двух частиц,  $n$  – плотность, т.е. параметр малости  $\zeta \sim f/r_0$ , где  $r_0$  – среднее расстояние между частицами.

В наиболее интересных физических системах (металлы, твердое тело, жидкий гелий, атом, атомное ядро) обычно не выполняются условия применимости ни теории возмущений, ни газового приближения. В этих случаях должны быть использованы другие методы рассмотрения.

Подход к изучению систем сильно взаимодействующих частиц (в основном относится к низковозбужденным состояниям) основан на том, что в качестве объекта рассмотрения берутся не сами частицы, входящие в состав системы, а *квазичастицы*, для которых уже можно использовать газовое приближение, поскольку при слабых возбуждениях их количество сравнительно невелико.

*Квазичастица* – элементарное возбуждение квантовой системы многих тел или конденсированной среды, ведущее себя в некоторых отношениях как квантовая частица.

В основном состоянии системы нет квазичастиц. Совокупность низлежащих возбужденных состояний можно рассматривать как газ элементарных возбуждений, т.е. как рождение квазичастиц. Такие возбуждения, как правило, связаны не с движением отдельных частиц, а с согласованным движением многих (или всех) частиц системы. О квазичастицах говорят как об "одетых" частицах в отличие от "голых" (свободных) частиц.

В твердом теле примером подобных возбуждений являются *фононы*. В реальных Ферми-системах возбуждения соответствуют появлению частиц и дырок, но со свойствами, отличающимися от свойств свободных

("голых") частиц и дырок. В частности, такие квазичастицы имеют массу, отличающуюся от массы свободных частиц.

Взаимодействие частиц приводит к тому, что возбуждение одной из них не остается локализованным, а передается соседним частицам (атомам), то есть распространяется в виде волны возбуждения с некоторой частотой  $\omega$  и волновым вектором  $\vec{k}$  (частота  $\omega$  является функцией  $\vec{k}$ ). В соответствии с корпускулярно-волновым дуализмом этой волне сопоставляется квазичастица, обладающая импульсом  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  и энергией  $\varepsilon = \hbar\omega$ . Скорость распространения квазичастицы определяется формулой дисперсии

$$\vec{v} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{p}} \quad (1.23)$$

Низколежащим возбуждениям часто можно дать четкую классификацию, в основе которой лежит общий результат, не зависящий от статистики и не предполагающий обязательной малости взаимодействия между "голыми" частицами, т.е. гамильтониан системы (1.2) можно представить в следующем виде:

$$\hat{H} = E_0 + \hat{H}_{qp} + \hat{H}_{int} \quad (1.24)$$

где  $E_0$  – энергия основного состояния системы взаимодействующих частиц,  $\hat{H}_{qp}$  описывает систему независимых квазичастиц с заданными импульсами и энергиями, а  $\hat{H}_{int}$  учитывает слабое взаимодействие между квазичастицами.

С последним членом связаны уширения  $\Delta\varepsilon_q$  уровней энергии  $\varepsilon_q$  элементарных возбуждений. В соответствии с принципом неопределенности  $\Delta E \Delta t \sim \hbar$ , это означает, что элементарные возбуждения имеют конечное время жизни  $\tau_q \sim \hbar / \Delta\varepsilon_q$ . Время жизни должно быть, конечно, достаточно большим (т.е. ширина уровня  $\Delta\varepsilon_q$  должна быть много меньше  $\varepsilon_q$ ), чтобы элементарные возбуждения можно было считать хорошо определенными и независимыми друг от друга.

Некоторые физики считают все элементарные возбуждения квазичастицами, другие подразделяют на коллективные возбуждения и квазича-

стицы. Суть в том, что коллективные возбуждения мало похожи на реальные частицы. Примеры последних: *фононы* (звуковые волны в кристаллах), *плазмоны* (флуктуации электронной плотности в электронном газе), *магноны* (флуктуации плотности спинового момента в ферромагнетиках), *ядерные кванты* (коллективные возбуждения, связанные с колебательными и вращательными движениями). Квазичастицы, напоминающие реальные частицы: *квазиэлектрон* (электрон + экранирующее облако в электронном газе), *полярон* (электрон + облако фононов в непроводящем полярном кристалле), *квазинуклон* (нуклон + облако других нуклонов в ядре), *электрон проводимости* (электрон + периодическое поле решетки в металле, отсюда эффективная масса).

Как и обычные частицы квазичастицы разделяются на два класса: бозоны и фермионы и подчиняются разным квантовым статистикам. Из-за несохранения числа квазичастиц химический потенциал газа квазичастиц равен нулю, и среднее их число  $n_\lambda$  определяется формулами:

$$\bar{n}_\lambda = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_\lambda}{kT}\right) \pm 1} \quad (1.25)$$

где знаки “+” и “-” относятся соответственно к газам фермионов и бозонов.

### 1.7. Теория возмущений.

Рассмотрим Гамильтониан системы частиц в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (1.26)$$

где  $\hat{H}_0$  – невозмущенный гамильтониан, а  $\hat{V}$  – возмущение. Пусть известны собственные значения и собственные функции невозмущенного гамильтониана:

$$\hat{H}_0 \varphi_i = E_i \varphi_i \quad (1.27)$$

Предположим, что волновая функция  $\varphi_0$  соответствует основному состоянию невозмущенной системы с энергией  $E_0$ . Нас интересуют собственные функции и собственные значения основного состояния полного гамильтониана (1.26):

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\psi = E\psi \quad (1.28)$$

Для простоты нормируем функции  $|\psi\rangle$  так, чтобы выполнялась нормировка  $\langle\varphi_0|\psi\rangle = 1$ . Тогда умножая уравнение (1.27) слева на функцию  $\psi^*$ , а уравнение (1.28) – на функцию  $\varphi_0^*$ , получаем после интегрирования по всему объему:

$$\langle\psi|\hat{H}_0|\varphi_0\rangle = E_0\langle\psi|\varphi_0\rangle = E_0 \quad (1.29)$$

$$\langle\varphi_0|\hat{H}_0|\psi\rangle + \langle\varphi_0|\hat{V}|\psi\rangle = E\langle\varphi_0|\psi\rangle = E \quad (1.30)$$

В результате вычитания (1.29) из (1.30) получаем

$$\Delta E = (E - E_0) = \frac{\langle\varphi_0|\hat{V}|\psi\rangle}{\langle\varphi_0|\psi\rangle} \quad (1.31)$$

С учетом нормировки волновых функций в знаменателе имеем окончательно

$$\Delta E = E - E_0 = \langle\varphi_0|\hat{V}|\psi\rangle \quad (1.32)$$

Здесь  $\Delta E$  – искомый сдвиг энергии основного состояния.

Однако с практической точки зрения формулы (1.31) и (1.32) бесполезны, т.к. волновая функция  $|\psi\rangle$  неизвестна.

Введем проекционный оператор  $\hat{R}$ , действие которого на произвольную функцию  $|\xi\rangle$  дает его компоненту  $\langle\varphi_0|\xi\rangle$ , умноженную на  $|\varphi_0\rangle$ :

$$\hat{R}|\xi\rangle = \langle\varphi_0|\xi\rangle \cdot |\varphi_0\rangle \quad (1.33)$$

Для функции  $|\psi\rangle$  имеем с учетом нормировки:

$$\hat{R}|\psi\rangle = \langle\varphi_0|\psi\rangle \cdot |\varphi_0\rangle = |\varphi_0\rangle \quad (1.34)$$

Тогда можно записать следующее:

$$|\psi\rangle = |\varphi_0\rangle + (1 - \hat{R})|\psi\rangle = |\varphi_0\rangle + \hat{Q}|\psi\rangle \quad (1.35)$$

Здесь ввели оператор  $\hat{Q} = 1 - \hat{R}$ . Подействовав на функцию вторично оператором  $\hat{R}$ , имеем

$$\hat{R}^2|\psi\rangle = \hat{R}(\hat{R}|\psi\rangle) = \hat{R}|\varphi_0\rangle = |\varphi_0\rangle \quad (1.36)$$

и получаем основное свойство проекционного оператора

$$\hat{R}^2 = \hat{R} \quad (1.37)$$

Аналогично для оператора  $\tilde{Q} = 1 - \hat{R}$ :

$$\hat{Q}^2 = (1 - \hat{R})(1 - \hat{R}) = 1 - 2\hat{R} + \hat{R}^2 = 1 - \hat{R} = \hat{Q} \quad (1.38)$$

Таким образом,  $\hat{Q}^2 = \hat{Q}$ , и это тоже проекционный оператор.

Запишем уравнение:

$$(\hat{H}_0 + \hat{V} - E)\psi\rangle = 0 \quad (1.39)$$

Добавим произвольную величину  $\varepsilon$ :

$$(\varepsilon - \hat{H}_0)\psi\rangle = (\varepsilon + \hat{V} - E)\psi\rangle \quad (1.40)$$

откуда получим:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{(\varepsilon - \hat{H}_0)}(\varepsilon - E + \hat{V})\psi\rangle \quad (1.41)$$

При этом из (1.35) следует:

$$|\psi\rangle = |\varphi_0\rangle + \hat{Q}|\psi\rangle = |\varphi_0\rangle + \hat{Q} \frac{1}{\varepsilon - \hat{H}_0}(\varepsilon - E + \hat{V})\psi\rangle \quad (1.42)$$

Решать уравнение (1.42) будем методом итераций:

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \hat{Q} \frac{1}{\varepsilon - \hat{H}_0}(\varepsilon - E + \hat{V}) \right\}^n |\varphi_0\rangle \quad (1.43)$$

Это равенство должно быть справедливо при любых  $\varepsilon$ .

$$\Delta E = E - E_0 = \langle \varphi_0 | \hat{V} | \psi \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left\langle \varphi_0 \left| \hat{V} \left\{ \hat{Q} \frac{1}{\varepsilon - \hat{H}_0}(\varepsilon - E + \hat{V}) \right\}^n \right| \varphi_0 \right\rangle \quad (1.44)$$

Рассмотри два частных случая.

*Теория Бриллюэна-Вигнера.*

Положим  $\varepsilon = E$ .

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \hat{Q} \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{V} \right\}^n |\varphi_0\rangle \quad (1.45)$$

$$\Delta E = \sum_{n=0}^{\infty} \left\langle \varphi_0 \left| \hat{V} \left\{ \hat{Q} \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{V} \right\}^n \right| \varphi_0 \right\rangle \quad (1.46)$$

Недостаток данного подхода состоит в том, что в правой части выра-

жений (1.45-1.46) находится неизвестная энергия  $E$ .

*Теория Рэля-Шредингера.*

Положим  $\varepsilon = E_0$ .

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \hat{Q} \frac{1}{E_0 - \hat{H}_0} (E_0 - E + \hat{V}) \right\}^n |\phi_0\rangle \quad (1.47)$$

$$\Delta E = \sum_{n=0}^{\infty} \left\langle \phi_0 \left| \hat{V} \left\{ \hat{Q} \frac{1}{E_0 - \hat{H}_0} (E_0 - E + \hat{V}) \right\}^n \right| \phi_0 \right\rangle \quad (1.48)$$

Пусть система состоит из  $N$  частиц, а  $\hat{V}$  – оператор парного взаимодействия:

$$\hat{V}_{ij} = \hat{V}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad (1.49)$$

Рассмотрим 1-й порядок теории возмущений в рамках случая Бриллюэна–Вигнера:

$$|\psi^{(1)}\rangle = |\phi_0\rangle + \hat{Q} \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{V} |\phi_0\rangle = |\phi_0\rangle + \sum_{\alpha \neq 0} \frac{\langle \phi_\alpha | \hat{V} | \phi_0 \rangle}{E - E_\alpha} |\phi_\alpha\rangle \quad (1.50)$$

Здесь мы разложили второе слагаемое по базису функций  $|\phi_\alpha\rangle$ , которые являются решением уравнения (1.27):  $\hat{H}_0 |\phi_\alpha\rangle = E_\alpha |\phi_\alpha\rangle$ .

Матричный элемент  $\langle \phi_\alpha | \hat{V} | \phi_0 \rangle$  после интегрирования по координатам остальных невзаимодействующих частиц сводится к двухчастичным матричным элементам  $\langle ij | \hat{V} | kl \rangle$ :

$$|\psi^{(1)}\rangle = |\phi_0\rangle + \sum_{ijkl} \frac{\langle kl | \hat{V} | ij \rangle}{E - E_\alpha} |\phi_\alpha\rangle$$

Следует заметить, что такое же выражение может быть получено в теории Рэля-Шредингера, только с заменой  $E$  на  $E_0$ .

Итак, видно, что  $|\psi^{(1)}\rangle$  – суперпозиция невозмущенного состояния  $|\phi_0\rangle$  (не содержащего возбуждений) и состояний, в которых возбуждена только пара частиц, выбранная всевозможными способами.

Реально же число возбужденных частиц при возрастании  $N$  тоже рас-

тет, а вероятность того, что во всей системе возбуждаются только две частицы, стремится к нулю. Таким образом, волновая функция, записанная в таком виде, носит явно нефизический характер. Можно показать, что и поправка к энергии  $\Delta E$  расходится с ростом числа частиц  $N$ .

К аналогичным результатам приводит и теория возмущений Рэля-Шредингера. Причина состоит в том, что в любом конечном порядке теории возмущений волновая функция описывает лишь конечное число парных возбуждений, тогда как истинная волновая функция должна содержать одновременно бесконечное число возбуждений при  $N \rightarrow \infty$ . Таким образом, традиционный подход квантовой механики не работает в случае системы многих тел.

## Глава 2. Метод самосогласованного среднего поля.

### 2.1. Приближение Хартри.

Если в системе существует взаимодействие, то оно смешивает состояния, которые были определены для системы невзаимодействующих частиц. Таким образом, волновую функцию системы нужно представлять в виде линейной комбинации волновых функций невзаимодействующих частиц.

Чтобы использовать теорию возмущений для взаимодействующих систем квазичастиц, необходимо построить *одночастичное* приближение, которое бы являлось приближением нулевого порядка, а их волновые функции могли бы рассматриваться как базис.

Для безграничных Ферми-систем (например, электронный газ) оказывается логичным использовать базис плоских волн  $\exp(i\vec{k}\vec{r})$ , в то время как для ограниченных систем этот набор базисных функций оказывается неудобен. Кроме того, хорошо бы в одночастичные волновые функции включить как можно большую часть межчастичного взаимодействия, т.е. ввести квазичастицы. С этой точки зрения целесообразно выбирать наилучшее одночастичное приближение.

Если частицы не взаимодействуют друг с другом, то волновая функция имеет вид произведения одночастичных волновых функций:

$$\Phi = \varphi_1(q_1) \cdot \varphi_2(q_2) \cdot \dots \cdot \varphi_N(q_N) \quad (2.1)$$

Пока отвлечемся от свойств симметрии волновой функции. Энергия системы определяется матричным элементом:

$$E_\Phi = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \quad (2.2)$$

Покажем, что какую бы пробную волновую функцию  $\Phi$  ни взять, всегда будет выполняться следующее условие:

$$E_\Phi \geq E_0 \quad (2.3)$$

где  $E_0$  – энергия основного состояния системы. Пусть известны уровни энергии многочастичной системы: собственные энергии ( $E_0, E_1, E_2, \dots$ ) и собственные функции ( $\Psi_0, \Psi_1, \Psi_2, \dots$ ). Собственные функции образуют



полный набор, т.е. любую волновую функцию системы можно разложить по этому набору функций:

$$\Phi = \sum_{j=1}^{\infty} C_j \Psi_j \quad (2.4)$$

При этом энергия системы (2.2) оказывается равной

$$\begin{aligned} E_{\Phi} &= \left\langle \sum_j C_j \Psi_j \left| \hat{H} \right| \sum_k C_k \Psi_k \right\rangle = \\ &= \sum_{j,k} C_j^* C_k \langle \Psi_j | \hat{H} | \Psi_k \rangle = \sum_{j,k} E_k C_j^* C_k \delta_{jk} = \sum_k E_k |C_k|^2 \end{aligned} \quad (2.5)$$

Так как  $E_k \geq E_0$  и  $\sum_k |C_k|^2 = 1$ , то можно записать:

$$\sum_k E_k |C_k|^2 \geq \sum_k E_0 |C_k|^2 = E_0 \sum_k |C_k|^2 = E_0 \quad (2.6)$$

Отсюда и следует неравенство (2.3), физический смысл которого связан с тем, что к основному состоянию «пробной системы» примешиваются еще и возбужденные состояния.

Итак, чем ниже значение  $E_{\Phi}$  и чем оно ближе к  $E_0$ , тем лучше выбор пробных волновых функций. Как улучшить волновые функции? Необходимо искать такие волновые функции, чтобы функционал полной энергии (2.2) имел минимум:

$$\delta E_{\Phi} = 0 \quad (2.7)$$

Рассмотрим следующий гамильтониан:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{j=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j + U(q_j) \right) + \sum_{j < k} \hat{V}(q_j - q_k) = \\ &= \sum_{j=1}^N \hat{H}_j^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \hat{V}(q_j - q_k) \end{aligned} \quad (2.8)$$

где  $U$  – внешний потенциал. Будем искать пробную волновую функцию в виде произведения (2.1).

Полная энергия определяется матричным элементом:

$$\begin{aligned}
E_{\Phi} &= \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \sum_j \langle \varphi_1(q_1) \cdots \varphi_N(q_N) | H_j^{(0)} | \varphi_1(q_1) \cdots \varphi_N(q_N) \rangle + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \langle \varphi_1(q_1) \cdots \varphi_N(q_N) | \hat{V}(q_j - q_k) | \varphi_1(q_1) \cdots \varphi_N(q_N) \rangle = \quad (2.9) \\
&= \sum_j \langle \varphi_j | \hat{H}_j^{(0)} | \varphi_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \langle \varphi_j \varphi_k | \hat{V} | \varphi_j \varphi_k \rangle
\end{aligned}$$

Потребуем для функционала полной энергии (2.9) выполнения следующих условий: 1) его минимум для основного состояния многочастичной системы и 2) ортонормированность волновых функций  $\langle \varphi_j | \varphi_k \rangle = \delta_{jk}$ . Чтобы учесть последнее требование, функционал (2.9) варьируется с дополнительным условием:

$$\delta \left[ E_{\Phi} - \sum_{j,k} \lambda_{jk} \langle \varphi_j | \varphi_k \rangle \right] = 0 \quad (2.10)$$

Здесь  $\lambda_{jk}$  – вариационные множители Лагранжа.

Варьирование можно производить по функциям  $\varphi$  и  $\varphi^*$ .

Рассмотрим вариацию по  $\varphi^*$ :

$$\frac{\delta E_{\Phi}}{\delta \varphi_j^*} = \langle \delta \varphi_j | \hat{H}^{(0)} | \varphi_j \rangle + \sum_k \langle \delta \varphi_j \varphi_k | \hat{V} | \varphi_j \varphi_k \rangle - \sum_k \lambda_{jk} \langle \delta \varphi_j | \varphi_k \rangle = 0 \quad (2.11)$$

По сравнению с (2.9) множитель 1/2 во втором слагаемом исчез, поскольку одинаковые слагаемые встречаются по 2 раза при суммировании по  $j \neq k$ . Записывая (2.9) в виде интегралов по пространственным координатам, имеем:

$$\begin{aligned}
&\int \delta \varphi_j^*(q) \hat{H}^{(0)} \varphi_j(q) dq + \sum_k \int \int \delta \varphi_j^*(q) \varphi_k^*(q') \hat{V}(q - q') \varphi_j(q) \varphi_k(q') dq dq' - \\
&\quad - \sum_k \lambda_{jk} \int \delta \varphi_j^*(q) \varphi_k(q) dq = 0 \quad (2.12)
\end{aligned}$$

Последнее выражение можно переписать в виде одного интеграла:

$$\int \delta \varphi_j^* [\dots] dq = 0 \quad (2.13)$$

Так как функция  $\delta \varphi$  произвольная, то (2.13) выполняется только при условии равенства нулю выражения в квадратных скобках:

$$\hat{H}^{(0)} \varphi_j(q) + \left( \sum_k \int \varphi_k^*(q') \hat{V}(q - q') \varphi_k(q') dq' \right) \varphi_j(q) - \sum_k \lambda_{jk} \varphi_k(q) = 0 \quad (2.14)$$

Введем вектор состояния и матрицу, соответственно,

$$\vec{\varphi} = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \vdots \\ \varphi_N \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \dots & \lambda_{1N} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \dots & \lambda_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \lambda_{N1} & \lambda_{N2} & \dots & \lambda_{NN} \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

Индекс  $j$  в (2.14) пробегает значения от 1 до  $N$ , т.е. получаем систему из  $N$  уравнений:

$$\hat{H}^{(0)}\vec{\varphi} + \left[ \sum_k \int \vec{\varphi}^* \hat{V}(q - q') \vec{\varphi} dq' \right] \vec{\varphi} = \Lambda \vec{\varphi} \quad (2.16)$$

Рассмотрим унитарное преобразование

$$\vec{\varphi} = C \vec{\tilde{\varphi}}, \quad C^+ C = 1 \quad (2.17)$$

В результате уравнение (2.17) преобразуется к виду

$$\hat{H}^{(0)} C \vec{\tilde{\varphi}} + \left[ \sum_k \int \vec{\tilde{\varphi}}^* \hat{V}(q - q') \vec{\tilde{\varphi}} dq' \right] C \vec{\tilde{\varphi}} = \Lambda C \vec{\tilde{\varphi}} \quad (2.18)$$

Помножим уравнение (2.18) слева на  $C^+$ . Преобразование можно сделать таким, что матрица  $C^+ \Lambda C$  станет диагональной. Тогда получаем систему уравнений в виде:

$$\left[ \hat{H}^{(0)} + \sum_k \int \varphi_k^*(q') \hat{V}(q - q') \varphi_k(q') dq' \right] \varphi_j(q) = \varepsilon_j \varphi_j(q) \quad (2.19)$$

Это система уравнений Хартри. Укажем на некоторые особенности этих уравнений:

1) Система уравнений Хартри не просто система дифференциальных уравнений, а система интегро-дифференциальных уравнений, а значит она нелинейна и достаточно сложна.

2) Одночастичные энергии  $\varepsilon_j$  играют роль энергий связи отдельных частиц в системе, однако при суммировании этих энергий мы не получаем полную энергию системы.

3) Нельзя гарантировать ортогональность волновых функций, поэтому при решении обычно осуществляют "насильственную" ортогонализацию, ортогонализуя в процессе решения или вводя дополнительные члены.

Уравнение (2.19) можно записать в виде:

$$[\widehat{H}^{(0)} + \widehat{V}_H] \phi_j(q) = \varepsilon_j \phi_j(q) \quad (2.20)$$

где Хартриевский член

$$\widehat{V}_H(q) = \sum_k \int \phi_k^*(q') \widehat{V}(q - q') \phi_k(q') dq' \quad (2.21)$$

описывает среднее поле, действующее на  $j$ -ую частицу, создаваемое всеми частицами. При этом в сумме по  $k$  присутствует слагаемое  $k = j$ , т.е. учитывается "самодействие". Его обычно исключают при решении системы уравнений.

Для решения системы уравнений Хартри, как правило, используется метод последовательных итераций: стартуют с системы невзаимодействующих частиц, находятся волновые функции, затем вычисляется Хартриевский потенциал  $V_H$  (2.21), потом вновь решается система с добавленным вычисленным потенциалом, находятся волновые функции и новый Хартриевский потенциал и т.д. до достижения самосогласования.

Пример системы частиц, взаимодействующих кулоновским потенциалом:

$$\left[ \widehat{H}^{(0)} + \int \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{k \neq j} |\phi_k(\vec{r}')|^2 d\vec{r}' \right] \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{r}) \quad (2.22)$$

Уравнение Хартри учитывает часть взаимодействия между частицами, сводя ее к среднему полю, в котором движутся независимые частицы.

## 2.2. Приближение Хартри-Фока.

Будем искать полную волновую функцию системы фермионов в виде детерминанта (1.17), составленного из одночастичных функций:

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det}\{\phi_i(\vec{r}_j)\} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \phi_1(\vec{r}_1) \cdot \phi_2(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \phi_N(\vec{r}_N) \quad (2.23)$$

Вновь рассматриваем тот же Гамильтониан (2.8):

$$\widehat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U(\vec{r}_i) \right) + \sum_{i < j} \widehat{V}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \sum_{i=1}^N \widehat{H}_i^{(0)} + \sum_{i < j} \widehat{V}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad (2.24)$$

Среднее значение гамильтониана по волновым функциям есть средняя энергия:

$$E_{\Phi} = \langle \Phi_m | \hat{H} | \Phi_m \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \hat{H}^{(0)} | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle \varphi_i \varphi_j | \hat{V} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle \varphi_i \varphi_j | \hat{V} | \varphi_j \varphi_i \rangle \quad (2.25)$$

Будем искать минимальное значение энергии. Для этого проварьируем (2.25) по волновой функции  $\varphi_i^*$  при условии ортонормированности функций

$$\int \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij} \quad (2.26)$$

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_i^*} \left[ E_{\Phi} - \sum_{i,j} \lambda_{ij} \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \right] = 0 \quad (2.27)$$

Тогда получаем

$$\sum_{i=1}^N \langle \delta \varphi_i | \hat{H}_i^{(0)} | \varphi_i \rangle + \sum_{i,j} \langle \delta \varphi_i \varphi_j | \hat{V} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \sum_{i,j} \langle \delta \varphi_i \varphi_j | \hat{V} | \varphi_j \varphi_i \rangle - \sum_{i,j} \lambda_{ij} \langle \delta \varphi_i | \varphi_i \rangle = 0 \quad (2.28)$$

Последнее слагаемое в (2.28), содержащее вариационные множители Лагранжа, как и в случае (2.11), появляется в результате вариации при дополнительном условии ортогональности одночастичных волновых функций. Поскольку равенство (2.28) должно выполняться при произвольных вариациях  $\langle \delta \varphi_i |$ , приходим к следующему уравнению:

$$\hat{H}_S \varphi_i = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) + \sum_j \int \varphi_j^*(\vec{r}') \hat{V}(\vec{r} - \vec{r}') \varphi_j(\vec{r}') d\vec{r}' \varphi_i(\vec{r}) - \sum_j \int \varphi_j^*(\vec{r}') \hat{V}(\vec{r} - \vec{r}') \varphi_i(\vec{r}') d\vec{r}' \varphi_j(\vec{r}) = \sum_j \lambda_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (2.29)$$

Сосчитав матричные элементы такого оператора, получаем:

$$\langle \varphi_k | \hat{H}_S | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_k | \hat{H}_0 | \varphi_i \rangle + \sum_j \left( \langle \varphi_k \varphi_j | \hat{V} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_k \varphi_j | \hat{V} | \varphi_j \varphi_i \rangle \right) = \lambda_{ik} \quad (2.30)$$

Можно выбрать новые одночастичные волновые функции  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$  в виде соответствующих линейных комбинаций прежних волновых функций так, чтобы матрица, состоящая из матричных элементов "самосогласованного" гамильтониана  $\hat{H}_S$ , была приведена к диаго-

нальной форме:

$$\langle k | \hat{H}_S | i \rangle = \varepsilon_i \delta_{ik} \quad (2.31)$$

Тогда уравнения Хартри–Фока запишутся: в виде

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \varphi_i(\vec{r}) + \sum_j \int \varphi_j^*(\vec{r}') \hat{V}(\vec{r} - \vec{r}') \varphi_j(\vec{r}') d\vec{r}' \varphi_i(\vec{r}) - \\ - \sum_j \int \varphi_j^*(\vec{r}') \hat{V}(\vec{r} - \vec{r}') \varphi_i(\vec{r}') d\vec{r}' \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.32)$$

Первое слагаемое с суммой по состояниям  $j$  есть Хартриевский член, введенный выше в (2.21), второе слагаемое описывает нелокальное (обменное) взаимодействие и носит название Фоковского члена.

Заметим, что в сумме по состояниям  $j$  имеется слагаемое с  $j=i$ , описывающее самодействие, однако в силу равенства Хартриевского слагаемого и Фоковского (обменного) интеграла самодействие исключается автоматически.

## 2.3. Электронный газ в приближении Хартри-Фока

### 2.3.1. Решение уравнений Хартри-Фока для электронного газа.

Пусть имеется электронный газ и однородно распределенный положительный фон, компенсирующий электронный заряд. Уравнение Хартри-Фока для электронов записывается в виде:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_k(\vec{r}) + U(\vec{r}) \psi_k(\vec{r}) + \\ + e^2 \sum_l \left[ \psi_k(\vec{r}) \int \frac{\psi_l^*(\vec{r}') \psi_l(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \psi_l(\vec{r}) \int \frac{\psi_l^*(\vec{r}') \psi_k(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right] = \varepsilon_k \psi_k(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Здесь  $U(\vec{r})$  – потенциал положительного фона.

Ввиду локальной электронейтральности системы потенциал положительного фона совпадает по величине с электростатическим потенциалом электронов, т.е. с Хартриевским потенциалом (2.21)

$$U(\vec{r}) = -V_H(\vec{r}) \quad (2.34)$$

Таким образом, положительный фон сокращает член Хартри, поэтому в уравнении (2.33) остается только обменный член, и уравнение приобретает следующий вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_k(\vec{r})-e^2\sum_{l\leq k_F}\Psi_l(\vec{r})\int\frac{\Psi_l^*(\vec{r}')\Psi_k(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}'=\varepsilon_k\Psi_k(\vec{r}) \quad (2.35)$$

Покажем, что решением уравнения Хартри-Фока (2.35) является плоская волна:

$$\Psi_k(\vec{r})=\frac{1}{\sqrt{\Delta V}}e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.36)$$

где  $\Delta V$  – объем системы.

Подставим (2.36) в (2.35):

$$\frac{\hbar^2k^2}{2m}\frac{1}{\sqrt{\Delta V}}\exp(i\vec{k}\vec{r})-\frac{e^2}{(\Delta V)^{3/2}}\sum_{l\leq k_F}\exp(i\vec{l}\vec{r})\int\frac{\exp[i(\vec{k}-\vec{l})\vec{r}']}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}'=\frac{\varepsilon_k}{\sqrt{\Delta V}}\exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (2.37)$$

Рассмотрим второе слагаемое в (2.37):

$$\begin{aligned} & \frac{e^2}{(\Delta V)^{3/2}}\sum_{l\leq k_F}\exp(i\vec{l}\vec{r})\int\frac{\exp[i(\vec{k}-\vec{l})\vec{r}']}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}'= \\ & =\frac{e^2}{(\Delta V)^{3/2}}\sum_{l\leq k_F}\exp(i\vec{l}\vec{r})\int\frac{\exp[i(\vec{k}-\vec{l})(\vec{r}'-\vec{r}+\vec{r})]}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}'= \\ & =\frac{e^2}{(\Delta V)^{3/2}}\sum_{l\leq k_F}\exp(i\vec{l}\vec{r})\cdot\exp[i(\vec{k}-\vec{l})\vec{r}]\int\frac{\exp[i(\vec{k}-\vec{l})\vec{r}_1]}{r_1}d\vec{r}_1= \\ & =\frac{e^2}{(\Delta V)^{3/2}}\exp(i\vec{k}\vec{r})\sum_{l\leq k_F}\int\frac{\exp[-i(\vec{k}-\vec{l})\vec{r}_1]}{r_1}d\vec{r}_1 \end{aligned}$$

Здесь мы ввели  $\vec{r}_1=\vec{r}-\vec{r}'$ . Далее имеем из (2.35):

$$\left[\frac{\hbar^2k^2}{2m}-\frac{e^2}{\Delta V}\sum_{l\leq k_F}\int\frac{\exp[i(\vec{l}-\vec{k})\vec{r}_1]}{r_1}d\vec{r}_1\right]\exp(i\vec{k}\vec{r})=\varepsilon_k\exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (2.38)$$

Очевидно, что в квадратную скобку уравнения (2.38) координата электрона  $\vec{r}$  не входит, следовательно, функция  $\exp(i\vec{k}\vec{r})$  является решением уравнения Хартри-Фока для свободного электронного газа, причем *собственное значение энергии* равно:

$$\varepsilon_k=\frac{\hbar^2k^2}{2m}-\frac{e^2}{\Delta V}\sum_{l\leq k_F}\int\frac{\exp[i(\vec{l}-\vec{k})\vec{r}_1]}{r_1}d\vec{r}_1 \quad (2.39)$$

Вычисляем интеграл в (2.39):

$$\begin{aligned}
\int \frac{\exp[i(\vec{l} - \vec{k})\vec{r}_1]}{r_1} d\vec{r}_1 &= \int \frac{\exp[i|\vec{l} - \vec{k}|r_1 \cdot \cos \theta]}{r_1} r_1^2 \sin \theta dr_1 d\theta d\varphi = \\
&= 2\pi \int_0^\infty r_1 dr_1 \int_0^\pi \exp[i|\vec{l} - \vec{k}|r_1 \cos \theta] \cdot \sin \theta d\theta = \frac{4\pi}{|\vec{l} - \vec{k}|} \int_0^\infty \sin(|\vec{l} - \vec{k}|r_1) dr_1
\end{aligned} \tag{2.40}$$

К сожалению, последний интеграл расходится, поэтому в таком виде решение не информативно. Надо постараться, хотя бы в обобщенном смысле, вычислить этот интеграл и обойти расходимости.

Заметим, что интеграл  $\int \frac{\exp[i\vec{p}\vec{r}_1]}{r_1} d\vec{r}_1$  есть Фурье-преобразование кулоновского потенциала  $\varphi(r) = \frac{1}{r}$ , являющегося решением уравнения Пуассона:

$$\nabla^2 \varphi = -4\pi\delta(\vec{r}) \tag{2.41}$$

Преобразуем обе части уравнения (2.41), используя преобразование Фурье  $\int e^{i\vec{p}\vec{r}} \nabla^2 \varphi(\vec{r}) d\vec{r} = -4\pi \int e^{i\vec{p}\vec{r}} \delta(\vec{r}) d\vec{r}$ ,

$$\int e^{i\vec{p}\vec{r}} \nabla^2 \varphi(\vec{r}) d\vec{r} = -4\pi \tag{2.42}$$

$$\int e^{i\vec{p}\vec{r}} \nabla^2 \varphi(\vec{r}) d\vec{r} = \int e^{i(p_x x + p_y y + p_z z)} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \varphi dx dy dz \tag{2.43}$$

Рассмотрим часть интеграла, например по координате  $x$ :

$$\begin{aligned}
\int e^{ip_x x} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} dx &= \int_{-\infty}^\infty \frac{\partial}{\partial x} \left( e^{ip_x x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) dx - \int_{-\infty}^\infty \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} e^{ip_x x} dx = \\
&= e^{ip_x x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \Big|_{-\infty}^\infty - ip_x \int_{-\infty}^\infty e^{ip_x x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} dx = -ip_x \int_{-\infty}^\infty e^{ip_x x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} dx = -p_x^2 \int_{-\infty}^\infty \varphi \cdot e^{ip_x x} dx
\end{aligned} \tag{2.44}$$

Первое слагаемое после интегрирования по частям равно 0, в силу равенства нулю потенциала на бесконечности. Проводя аналогичные вычисления с интегралами по  $y$  и  $z$ , получаем:

$$\begin{aligned}
\int e^{i\vec{p}\vec{r}} \nabla^2 \varphi(\vec{r}) d\vec{r} &= -|\vec{p}|^2 \int e^{i\vec{p}\vec{r}} \varphi(\vec{r}) d\vec{r} = -4\pi \\
\int e^{i\vec{p}\vec{r}} \varphi(\vec{r}) d\vec{r} &= \frac{4\pi}{|\vec{p}|^2}
\end{aligned} \tag{2.45}$$



Следует отметить, что расходимость в (2.40) можно также обойти, если ввести в рассмотрение "экранированное" кулоновское взаимодействие

$$\hat{V}(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{\exp(-\alpha|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

для которого все интегралы сходятся. При этом в окончательном результате необходимо устремить  $\alpha \rightarrow 0$ .

Вновь возвращаясь к формуле (2.39), получаем:

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{4\pi e^2}{\Delta V} \sum_{|\vec{l}| \leq k_F} \frac{1}{|\vec{l} - \vec{k}|^2} \quad (2.46)$$

Перейдем от суммирования к интегрированию по формуле:

$$\sum_l \Rightarrow \frac{\Delta V}{(2\pi)^3} \int d\vec{l} \quad (2.47)$$

И тогда (2.26) преобразуется к виду:

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2}{2\pi^2} \int \frac{d\vec{l}}{|\vec{l} - \vec{k}|^2} \quad (2.48)$$

Вычислим интеграл по волновому вектору  $\vec{l}$ :

$$\begin{aligned} \int \frac{d\vec{l}}{|\vec{l} - \vec{k}|^2} &= \int \frac{l^2 \sin \theta dl d\theta d\varphi}{l^2 + k^2 - 2lk \cos \theta} = 2\pi \int_0^{k_F} l^2 dl \int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta}{l^2 + k^2 - 2lk \cos \theta} = \\ &= 2\pi \int_0^{k_F} l^2 dl \int_{-1}^{+1} \frac{du}{l^2 + k^2 - 2lku} = -\frac{\pi}{k} \int_0^{k_F} l dl \left[ \ln(k^2 + l^2 - 2klu) \right]_{u=-1}^{u=1} = \\ &= \frac{2\pi}{k} \int_0^{k_F} l \ln \left| \frac{l+k}{l-k} \right| dl = \pi k_F \left[ 2 + \frac{k_F^2 - k^2}{kk_F} \ln \left| \frac{k+k_F}{k-k_F} \right| \right] \end{aligned}$$

Отсюда для энергии  $\varepsilon_k$  имеем окончательное выражение:

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{2\pi} \left[ 2 + \frac{k_F^2 - k^2}{kk_F} \ln \left| \frac{k+k_F}{k-k_F} \right| \right] \quad (2.49)$$

Важно напомнить, что  $\varepsilon_k$  имеет смысл энергии отрыва электрона с импульсом  $k$  от системы и не может рассматриваться как одночастичная энергия электрона.

В качестве самостоятельного упражнения можно рассмотреть систему

частиц, взаимодействующих с потенциалом нулевого радиуса:

$$\hat{V}(\vec{r} - \vec{r}') = \alpha \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

и получить для частиц энергию  $\varepsilon_k$  в приближении Хартри-Фока.

### 2.3.2. Энергия электронного газа в приближении Хартри-Фока.

Вычислим теперь полную энергию газа электронов в приближении Хартри-Фока. Полная энергия записывается в виде суммы:

$$E = E_{kin} + E_{HF} \quad (2.50)$$

где кинетическая и потенциальная энергии равны

$$E_{kin} = \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.51)$$

$$E_{HF} = \frac{1}{2} \sum_{l, k < k_F} \left[ \langle lk | \hat{V} | lk \rangle - \langle lk | \hat{V} | kl \rangle \right] \quad (2.52)$$

Вычислим вначале кинетическую энергию:

$$\begin{aligned} E_{kin} &= \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{2\Delta V}{(2\pi)^3} \frac{\hbar^2}{2m} \int_{k_F} k^2 d^3k = \\ &= \frac{\Delta V \hbar^2}{(2\pi)^3 m} \int_0^{k_F} 4\pi k^4 dk = \frac{\Delta V \hbar^2}{2\pi^2 m} \int_0^{k_F} k^4 dk = \frac{\hbar^2 k_F^5}{10\pi^2 m} \Delta V \end{aligned} \quad (2.53)$$

Импульс Ферми определяем из равенства (1.21):

$$\frac{\frac{4}{3} \pi k_F^3}{(2\pi)^3} = \frac{n}{2} \quad (2.54)$$

откуда получаем:

$$k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \quad (2.55)$$

Подставляя в кинетическую энергию находим ее связь с электронной плотностью

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2}{10\pi^2 m} (3\pi^2 n)^{5/3} \Delta V \quad (2.56)$$

При этом плотность кинетической энергии равна:

$$\varepsilon_{kin} = \frac{E_{kin}}{\Delta V} = \frac{\hbar^2}{10\pi^2 m} (3\pi^2 n)^{5/3} \quad (2.57)$$

Теперь рассмотрим Хартри-Фоковскую добавку к энергии. Хартриевский член, как уже упоминалось, компенсируется взаимодействием с положительным фоном, поэтому остается только обменный член:

$$E_{ex} = -\frac{1}{2} \sum_{l,k < k_F} \langle lk | \hat{V} | kl \rangle \quad (2.58)$$

Для его вычисления рассмотрим сначала, чему равен матричный элемент кулоновского взаимодействия, т.е. вычисляем:

$$\langle lk | \hat{V} | mn \rangle = \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} \longrightarrow & \bullet & \longrightarrow \\ l & & m \\ & \updownarrow & \\ & & \\ & \updownarrow & \\ k & & n \\ \longrightarrow & \bullet & \longrightarrow \end{array} \end{array}$$

В правой части – графическое изображение этого матричного элемента. Подставляем волновые функции в матричный элемент:

$$\begin{aligned} \langle lk | \hat{V} | mn \rangle &= \frac{e^2}{(\Delta V)^2} \int \frac{\exp(-i\vec{l}\vec{r}_1) \cdot \exp(-i\vec{k}\vec{r}_2) \cdot \exp(i\vec{m}\vec{r}_1) \cdot \exp(i\vec{n}\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \\ &= \frac{e^2}{(\Delta V)^2} \int \frac{\exp[i(\vec{m}\vec{r}_1 + \vec{n}\vec{r}_2 - \vec{l}\vec{r}_1 - \vec{k}\vec{r}_2)]}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (2.59)$$

Для вычисления интеграла перейдем к новым переменным

$$\begin{aligned} \vec{r} &= \vec{r}_1 - \vec{r}_2 & \vec{r}_1 &= \vec{R} + \frac{\vec{r}}{2} \\ \vec{R} &= \frac{1}{2}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2) & \text{или} & \\ & & \vec{r}_2 &= \vec{R} - \frac{\vec{r}}{2} \end{aligned} \quad (2.60)$$

Фактически преобразование (2.60) является переходом в систему центра масс двух электронов, для которых вычисляется интеграл. Тогда показатель экспоненты (2.59) записывается:

$$\vec{m}\vec{r}_1 + \vec{n}\vec{r}_2 - \vec{l}\vec{r}_1 - \vec{k}\vec{r}_2 = (\vec{m} + \vec{n} - \vec{l} - \vec{k})\vec{R} + (\vec{m} - \vec{n} - \vec{l} + \vec{k})\frac{\vec{r}}{2}$$

В свою очередь, элемент объема:

$$d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \left| \frac{\partial(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\partial(\vec{R}, \vec{r})} \right| d\vec{R} d\vec{r} = \begin{vmatrix} \frac{\partial r_1}{\partial R} & \frac{\partial r_1}{\partial r} \\ \frac{\partial r_2}{\partial R} & \frac{\partial r_2}{\partial r} \end{vmatrix} d\vec{R} d\vec{r} = \begin{vmatrix} 1 & \frac{1}{2} \\ 1 & -\frac{1}{2} \end{vmatrix} d\vec{R} d\vec{r} = d\vec{R} d\vec{r} \quad (2.61)$$

Таким образом, получаем:

$$\begin{aligned}
\langle lk|\hat{V}|mn\rangle &= \frac{e^2}{(\Delta V)^2} \int \frac{\exp[i(\vec{m} + \vec{n} - \vec{l} - \vec{k})\vec{R}] \cdot \exp\left[i(\vec{m} - \vec{n} - \vec{l} + \vec{k})\frac{\vec{r}}{2}\right]}{|\vec{r}|} d\vec{R}d\vec{r} = \\
&= \frac{e^2}{(\Delta V)^2} \int e^{i(\vec{m} + \vec{n} - \vec{l} - \vec{k})\vec{R}} d\vec{R} \int \frac{\exp\left[i(\vec{m} - \vec{n} - \vec{l} + \vec{k})\frac{\vec{r}}{2}\right]}{|\vec{r}|} d\vec{r}
\end{aligned} \tag{2.62}$$

Интеграл по координате центра масс равен:

$$\int e^{i(\vec{m} + \vec{n} - \vec{l} - \vec{k})\vec{R}} d\vec{R} = \Delta V \delta(\vec{m} + \vec{n} - \vec{l} - \vec{k}) \tag{2.63}$$

Следовательно, в интеграле по координате  $\vec{r}$  можно положить  $\vec{m} + \vec{n} = \vec{l} + \vec{k}$ , тогда

$$\vec{m} - \vec{n} - \vec{l} + \vec{k} = 2(\vec{k} - \vec{n}) = 2(\vec{l} - \vec{m})$$

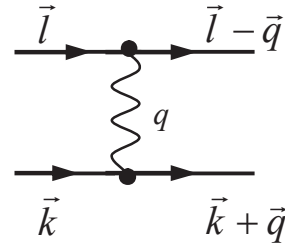
Интеграл по координате  $\vec{r}$  вычислялся ранее, поэтому получаем:

$$\int \frac{\exp\left[i(\vec{m} - \vec{n} - \vec{l} + \vec{k})\frac{\vec{r}}{2}\right]}{|\vec{r}|} d\vec{r} = \int \frac{\exp[i(\vec{l} - \vec{m})\vec{r}]}{r} d\vec{r} = \frac{4\pi}{|\vec{l} - \vec{m}|} = \frac{4\pi}{|\vec{k} - \vec{n}|} = \frac{4\pi}{q} \tag{2.64}$$

где переданный импульс равен  $\vec{q} = \vec{l} - \vec{m} = \vec{k} - \vec{n}$ .

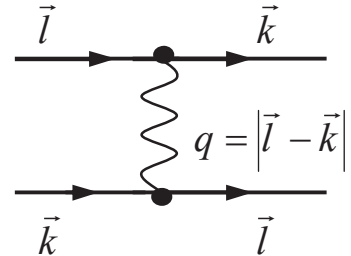
Таким образом

$$\langle lk|\hat{V}|mn\rangle = \frac{4\pi e^2}{\Delta V|\vec{q}|} \delta(\vec{m} + \vec{n} - \vec{l} - \vec{k}) =$$



Наличие  $\delta$ -функции обеспечивает закон сохранения импульса в системе. Итак, обменный матричный элемент равен:

$$\langle lk|\hat{V}|kl\rangle = \frac{4\pi e^2}{\Delta V|\vec{q}|} = \frac{4\pi e^2}{\Delta V|\vec{l} - \vec{k}|} =$$



Здесь в правых частях показано графическое изображение обменных матричных элементов. Следовательно,

$$\begin{aligned}
E_{ex} &= -\frac{1}{2} \sum_{l,k < k_F} \langle lk | \hat{V} | kl \rangle = -\frac{1}{2} \frac{4\pi e^2}{\Delta V} \cdot 2 \sum_{\vec{l}, \vec{k} < k_F} \frac{1}{|\vec{l} - \vec{k}|} = \\
&= \frac{4\pi e^2}{\Delta V} \cdot \frac{(\Delta V)^2}{(2\pi)^6} \int_{l < k_F} \int_{k < k_F} \frac{d\vec{l} d\vec{k}}{|\vec{l} - \vec{k}|} =
\end{aligned} \tag{2.65}$$

Множитель "2" возник из-за суммирования по спинам. Вычисляем Далее

$$\begin{aligned}
E_{ex} &= \frac{e^2 \Delta V}{16\pi^5} \int_{l < k_F} \int_{k < k_F} \frac{d\vec{l} d\vec{k}}{|\vec{l} - \vec{k}|} = \frac{e^2 \Delta V}{16\pi^5} \int_{k < k_F} d\vec{k} \int_{l < k_F} \frac{d\vec{l}}{|\vec{l} - \vec{k}|} = \\
&= \frac{e^2 \Delta V}{16\pi^5} \pi k_F \int \left[ 2 + \frac{k_F^2 - k^2}{kk_F} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| \right] d^3 k
\end{aligned}$$

Здесь мы воспользовались вычислением ранее интеграла по  $d\vec{l}$ . Продолжим вычисление Вычисляем интеграл далее:

$$\begin{aligned}
E_{ex} &= \frac{e^2 \Delta V}{16\pi^5} \pi k_F \int \left[ 2 + \frac{k_F^2 - k^2}{kk_F} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| \right] d^3 k = \\
&= \frac{e^2 \Delta V}{4\pi^3} k_F \int_0^{k_F} \left[ 2 + \frac{k_F^2 - k^2}{kk_F} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| \right] k^2 dk = \\
&= \frac{e^2 \Delta V}{4\pi^3} k_F^4 \int_0^1 \left[ 2 + \frac{1 - x^2}{x} \ln \left| \frac{x + 1}{x - 1} \right| \right] x^2 dx = \\
&= \frac{e^2 \Delta V}{6\pi^3} k_F^4 + \frac{e^2 V}{4\pi^3} k_F^4 \int_0^1 (x - x^3) \ln \left| \frac{x + 1}{x - 1} \right| dx
\end{aligned}$$

В итоге для полной обменной энергии получаем следующее выражение:

$$E_{ex} = \frac{e^2 \Delta V}{4\pi^3} k_F^4 = \frac{e^2 \Delta V}{4\pi^3} (3\pi^2 n)^{4/3} \tag{2.66}$$

Плотность обменной энергии равна:

$$\varepsilon_{exch} = \frac{E_{exch}}{\Delta V} = \frac{e^2 (3\pi^2 n)^{4/3}}{4\pi^3} = \gamma n^{4/3} \tag{2.67}$$

То, что плотность обменной энергии  $\varepsilon \sim n^{4/3}$  пропорциональна плотности в степени 4/3, можно было угадать по размерности:

$$[\varepsilon] = \frac{[E]}{[\Delta V]} = \frac{e^2 / m}{m^3} = \frac{e^2}{m^4}, \quad [n^{-1/3}] = m, \tag{2.68}$$

Аналогичным образом можно угадать по размерности, чему равна энергия на единицу площади в двумерной системе 2D и на единицу длины в одномерной системе 1D, и вычислить соответствующие кинетические энергии.

## 2.4. Многоэлектронный атом в приближении Хартри-Фока.

Запишем систему уравнений для определения одноэлектронных волновых функций и энергий атомов. Система самосогласованных интегродифференциальных уравнений Хартри-Фока для многоэлектронного атома запишется:

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{Ze^2}{r} \right) \varphi_i(\vec{r}) + \sum_j \int \varphi_j^*(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}') d\vec{r}' \varphi_i(\vec{r}) - \\ & - \sum_j \delta_{\mu_i \mu_j} \int \varphi_j^*(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}') d\vec{r}' \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.69)$$

Здесь индексы  $i$  и  $j$  обозначают наборы квантовых чисел  $(n, l, m, \mu)$ ,  $\varepsilon_i$  – одночастичные энергии, а  $\{\varphi_i\}$  – полный ортонормированный набор волновых функций.

Если использовать собственные функции задачи о движении в центральном поле сил, то волновые функции могут быть представлены в виде:

$$\varphi_{nlm\mu}(\vec{r}, \sigma) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \chi_{\mu}(\sigma) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi) \chi_{\mu}(\sigma) \quad (2.70)$$

В реальных вычислениях производится выделение угловых частей и вычисление по угловым переменным в аналитической форме. Для этого используется разложение Слэтера для кулоновского потенциала:

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2q+1} \sum_{m=-q}^q \frac{r_{<}^q}{r_{>}^{q+1}} Y_{qm}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{qm}(\theta_2, \phi_2) \quad (2.71)$$

После вычисления интегралов по угловым переменным остаются уравнения для радиальных функций:  $P_{nl}(r) = rR_{nl}(r)$ , которые имеют вид (подробнее см. [16]):

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2 - Y_{nl}(r)}{r} - \varepsilon_{nl} \right] P_{nl}(r) - \frac{1}{N_{nl}r} \sum_{n'l' \leq F} \sum_{q>0} \beta_q(nl, n'l') Y_{n'l', nl}^q(r) P_{n'l'}(r) = \sum_{n'} \lambda_{nl, n'l'} P_{n'l'}(r) \quad (2.72)$$

где потенциал  $Y_{nl}(r)$ , входящий в квадратные скобки записывается

$$Y_{nl}(r) = \sum_{n'l' \leq F} (N_{n'l'} - \delta_{nn'} \delta_{ll'}) Y_{n'l', n'l'}^0(r) + \frac{2}{N_{nl}} \sum_{\substack{n'l' \leq F \\ n'l' \neq nl}} \sum_{q>0} \alpha_q(nl, n'l') Y_{n'l', n'l'}^q(r) \quad (2.73)$$

через радиальные интегралы

$$Y_{nl, n'l'}^q(r) = \int_0^r P_{n'l'}(r') \left( \frac{r'}{r} \right)^q P_{nl}(r') dr' + \int_r^\infty P_{n'l'}(r') \left( \frac{r}{r'} \right)^{q+1} P_{nl}(r') dr' \quad (2.74)$$

Здесь  $\lambda_{nl, n'l'}$  – недиагональные энергетические параметры, выбираемые так, чтобы обеспечить ортогональность радиальных волновых функций  $P_{nl}(r)$  и  $P_{n'l'}(r)$  с одинаковым орбитальным моментом;  $\alpha_q$  и  $\beta_q$  – угловые коэффициенты, получающиеся после интегрирования по угловым координатам. Эти коэффициенты зависят от числа электронов в рассматриваемых оболочках и имеют наиболее простые выражения для атомов с заполненными оболочками.

Система интегро-дифференциальных уравнений (2.72) решается самосогласованным образом. Сначала, пренебрегая вторым слагаемым в левой части (2.72), находят радиальные волновые функции на первом этапе, затем вычисляются кулоновские матричные элементы, входящие в обменные слагаемые. Далее снова решается система уравнений с вычисленным вторым слагаемым, находятся волновые функции на втором этапе, вновь определяется обменный интеграл и т.д. При этом на каждом этапе производится процедура ортогонализации волновых радиальных функций для электронов с одинаковыми орбитальными моментами. Процедура самосогласования проводится до тех пор, пока отличие вновь сосчитанных функций от функций, полученных на предыдущем этапе, не становится меньше заданной точности.

В результате решения Хартри-Фоковской системы уравнений (2.72) получаем полный набор одночастичных волновых функций  $|nlm\rangle$ , кото-

рые характеризуются одночастичной энергией  $\varepsilon_{nl}$  для каждого главного  $n$  и орбитального  $l$  квантовых чисел. При этом каждая одночастичная волновая функция является собственной функцией операторов квадрата момента импульса и проекции момента импульса:

$$\widehat{L}^2 |nlm\rangle = \hbar^2 l(l+1) |nlm\rangle \quad (2.75)$$

$$\widehat{L}_z |nlm\rangle = \hbar m |nlm\rangle \quad (2.76)$$

Однако, ясно, что атом как система из многих электронов, находящихся в центральном поле, характеризуется полным моментом импульса  $J$  и его проекцией. Вопрос теперь состоит в том, как складываются моменты импульсов электронов в многоэлектронном атоме? Для того чтобы получить полный момент системы, можно рассмотреть различные схемы связи (суммирования) моментов импульса отдельных электронов.

Полный момент импульса атома определяется сложением орбитальных и спиновых моментов или сложением полных моментов отдельных электронов. При этом порядок сложения моментов не имел бы никакого значения, если бы состояние атома, его волновая функция и энергия, зависело только от окончательного полного момента атома. Однако в действительности в описании состояний электронной системы атома имеют значение не только полный момент, но и другие, промежуточные квантовые числа тоже, которые возникают в процессе сложения моментов. Поэтому порядок сложения отдельных моментов электронов в полный момент атома, оказывается, имеет значение.

Наиболее распространенный и важный предельный случай – так называемая  $L-S$  связь, которая исторически иногда называется *нормальной* или *Рассел-Саундерсовской* связью. Такая связь осуществляется для легких и промежуточных атомов в Периодической системе. Для этих атомов электростатическое отталкивание между электронами велико по сравнению с взаимодействием между орбитальным и спиновым моментами – *спин-орбитальным взаимодействием*. При этом орбитальные и спиновые моменты электронов складываются отдельно в полные орбитальный и спиновый моменты всего атома:

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3 + \dots \quad (2.77)$$



$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \vec{s}_3 + \dots \quad (2.78)$$

Состояние системы электронов, в частности электронной оболочки, характеризуется суммарными моментами  $\vec{L}$  и  $\vec{S}$ , а также полным моментом импульса  $\vec{J}$ :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.79)$$

Переходя от квантовых чисел к обычной записи моментов импульса, имеем, соответственно, для полного, орбитального и спинового моментов атома следующие выражения:

$$\vec{L}_J^2 = \hbar^2 J(J+1), \quad \vec{L}_L^2 = \hbar^2 L(L+1), \quad \vec{L}_S^2 = \hbar^2 S(S+1) \quad (2.80)$$

а также соответствующие проекции моментов импульса:  $M_J$ ,  $M_L$  и  $M_S$ .

Рассмотрим атомы с заполненными оболочками. В силу того, что в такой оболочке состояния со всеми возможными проекциями момента импульса заполнены, то суммарная проекция момента импульса всей оболочки в целом равна нулю. Других проекций для заполненных оболочек не существует. Следовательно, полный момент импульса заполненной оболочки атома также равен нулю. Итак, атомы с заполненными оболочками, т.е. с заполненными  $nl$  уровнями, обладают полным моментом импульса равным нулю. Такой атом обладает сферической симметрией. К таким атомам относятся атом гелия, атомы щелочноземельных металлов и атомы благородных газов, атом палладия.

Атомы с одним электроном сверх заполненных оболочек характеризуются полным моментом этого одного электрона, т.е.

$$J = j = l \pm \frac{1}{2} \quad (2.81)$$

Таким образом, полный момент всего атома определяется орбитальным и спиновым моментами одного наружного электрона.

Переходя к атомам с незамкнутыми оболочками с числом электронов более одного, в результате сложения их моментов может получиться различное число его состояний, характеризующихся разными полными моментами импульса  $J$ , орбитальными  $L$  и спиновыми  $S$  моментами.

Исходя из общих законов сохранения, сохраняется в изолированном атоме полный момент импульса  $J$ . Моменты  $L$  и  $S$  по отдельности не со-

храняются, точнее в первом приближении они сохраняются по модулю, но не имеют определенного направления в пространстве.

Состояния таких атомов в целом характеризуются *термом* и записываются в виде  $^{2S+1}L_J$ . Здесь полный орбитальный момент импульса  $L$  определяется согласно (2.77)

$$L = \begin{array}{l} 0, 1, 2, 3, \dots \\ \text{состояние } S, P, D, F, \dots \end{array} \quad (2.82)$$

Полный спиновый момент  $S$  определяется соотношением (2.78), при этом величина  $2S+1$  называется *мультиплетностью уровня*, которая определяет число компонент в расщепляющемся уровне. Полный момент импульса  $J$  определяется по формуле (2.79).

При определении количества термов в атоме необходимо отличать *эквивалентные* (электроны с одним значением главного и орбитального квантовых чисел, но разными проекциями момента импульса) и *неэквивалентные* электроны. Для эквивалентных электронов принцип Паули вносит свои ограничения в число возможных термов.

Связывание моментов импульса в полный момент импульса атомной системы может осуществляться также другим способом. Крайний случай по отношению к  $L$ - $S$  связи сложения моментов осуществляется, когда релятивистское взаимодействие велико и когда сила взаимодействия между орбитальным движением  $l$  и спином  $s$ , больше, чем сила взаимодействия различных электронов между собой. При этом говорят, что магнитное спин-орбитальное взаимодействие велико по сравнению с электростатическим взаимодействием различных электронов между собой. Таким образом, на первом этапе осуществляется сложение орбитального и спинового момента каждого электрона:

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i \quad (2.83)$$

Такая связь носит название  $j$ - $j$  связи. Полный момент всего атома тогда равен:

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i \quad (2.84)$$

Такая схема сложения моментов представляет собой приближение и полностью не реализуется в атомах. Наиболее близки к этой связи сложения

моментов электроны тяжелых атомов и, главным образом, внутренние электроны, а также электроны в тяжелых многозарядных ионах. При этом если для легких атомов в основном реализуется  $L-S$  связь, то с ростом заряда ядра в атомах чаще всего реализуются схемы промежуточной связи.

Поясним механизм образования терма на примере двух электронов, обладающих орбитальными моментами и проекциями  $j_1, m_1$  и  $j_2, m_2$ , соответственно. Найдем полную волновую функцию с орбитальным моментом  $j$ , проекцией орбитального момента  $m$ , спином  $S$  и его проекцией  $M_s$ .

Полный момент системы записывается

$$\vec{j}_1 + \vec{j}_2 = \vec{j} \quad (2.85)$$

Оператор квадрата момента импульса  $\hat{j}^2$  коммутирует с  $\hat{j}_1^2, \hat{j}_2^2, \hat{j}_z$ , но не коммутирует с операторами проекций каждого из электронов  $\hat{j}_{1z}$  и  $\hat{j}_{2z}$ .

Перейдем от базиса собственных функций операторов  $\hat{j}_1^2, \hat{j}_{1z}, \hat{j}_2^2, \hat{j}_{2z}$  —  $|j_1 m_1\rangle$  и  $|j_2 m_2\rangle$  к базису функций, являющихся собственными функциями следующих операторов  $\hat{j}_1^2, \hat{j}_2^2, \hat{j}^2, \hat{j}_z$  —  $|j_1 j_2 j m\rangle$ :

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1 m_2} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m j_1 j_2 \rangle |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \quad (2.86)$$

Здесь мы ввели коэффициенты перехода  $\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j m j_1 j_2 \rangle$  от одного базиса к другому — коэффициенты Клебша-Гордона. Для них выполняются условия, называемые правилами треугольника:

$$m = m_1 + m_2$$

$$j = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2 + 1|, \dots, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 \quad (2.87)$$

Если эти условия не выполняются, коэффициенты Клебша-Гордона равны нулю. Коэффициенты Клебша-Гордона вычисляются для конкретных значений складывающихся моментов. Получены общие формулы для их вычисления, и их значения помещены в таблицах.

При расчетах часто оказывается удобнее пользоваться более симметричными коэффициентами —  $3j$ -коэффициентами Вигнера, которые вводятся следующим образом:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} = (-1)^{-j_1+j_2+m} \frac{1}{\sqrt{2j+1}} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j - m \rangle \quad .88)$$

Покажем ряд основных перестановочных свойств симметрии  $3j$ -символов:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ -m_1 & -m_2 & -m \end{pmatrix} \quad (2.89)$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j & j_1 & j_2 \\ m & m_1 & m_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_2 & j & j_1 \\ m_2 & m & m_1 \end{pmatrix} \quad (2.90)$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j} \begin{pmatrix} j_1 & j & j_2 \\ m_1 & m & m_2 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ -m_1 & -m_2 & -m \end{pmatrix} \quad (2.91)$$

Если суммарный момент равен нулю, то выражение для  $3j$ -символа становится очень простым:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & 0 \\ m_1 & m_2 & 0 \end{pmatrix} = \delta_{j_1 j_2} \delta_{m_1 - m_2} (-1)^{j_1 - m_1} \frac{1}{\sqrt{2j_1 + 1}} \quad (2.92)$$

Существует очень важное соотношение для интегралов с участием сферических функций:

$$\begin{aligned} & \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi) Y_{l_3 m_3}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \\ & = \left[ \frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(2l_3 + 1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.93)$$

Это соотношение использовалось при вычислении угловых коэффициентов  $\alpha_q$  и  $\beta_q$  в уравнениях Хартри-Фока (2.72)-(2.73). Приведем еще ряд полезных соотношений с  $3j$ -символами:

$$\sum_{jm} (2j + 1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m'_1 & m'_2 & m \end{pmatrix} = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \quad (2.94)$$

$$\sum_{m_1 m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j' \\ m_1 & m_2 & m' \end{pmatrix} = (2j + 1)^{-1} \delta_{jj'} \delta_{mm'} \delta(j_1 j_2 j) \quad (2.95)$$

При этом множитель  $\delta(j_1 j_2 j)$  равен 1, когда выполняется правило треугольника (2.87), и равен 0, если оно не выполняется.

При появлении необходимости сложения большего числа моментов наряду с  $3j$ -символами появляются более сложные  $6j$ -символы и  $9j$ -символы.

Возвращаясь к атому в приближении Хартри-Фока, отметим, что достаточно просто можно получать полную волновую функцию, описывающую состояние, например, с полным орбитальным моментом  $L$ , спином  $S$  и их проекциями  $M_L$  и  $M_S$ , если один электрон находится сверх остова с известными моментами. В этом случае полная волновая функция записывается в виде суперпозиции произведений

$$\widehat{A}\Phi_{n_i l_i m_i \sigma_i}^{N-1} \Phi_{nlm\sigma}^N$$

где оператор  $\widehat{A}$  определяет эту суперпозицию членов с различными значениями  $m_i, m, \sigma_i, \sigma$  при условии  $m - m_i = M_L$  и  $\sigma_i - \sigma = M_S$ .

Когда электрон вырывается из замкнутой оболочки, то момент, спин и их проекции для иона с вакансией  $i$  равны значениям дырки  $l_i, m_i, \sigma_i$ . Тогда полная волновая функция  $\Phi_{M_L M_S}^{N(LS)}$  записывается в виде:

$$\begin{aligned} \Phi_{M_L M_S}^{N(LS)} &= \sum_{m_i m \sigma_i \sigma} (l_i l - m_i m | l_i l L M_L) \left( \frac{1}{2} \frac{1}{2} - \sigma_i \sigma \middle| \frac{1}{2} \frac{1}{2} S M_S \right) \widehat{A}\Phi_{n_i l_i m_i \sigma_i}^{N-1} \Phi_{nlm\sigma}^N = \\ &= \sum_{m_i m \sigma_i \sigma} (-1)^{l_i + l - M_L} (-1)^{\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - M_S} \sqrt{(2L+1)(2S+1)} \times \\ &\quad \times \begin{pmatrix} l_i & l & L \\ -m_i & m & -M_L \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S \\ -\sigma_i & \sigma & -M_S \end{pmatrix} \widehat{A}\Phi_{n_i l_i m_i \sigma_i}^{N-1} \Phi_{nlm\sigma}^N \end{aligned} \quad (2.96)$$

Такая волновая функция описывает атом, в котором в замкнутой оболочке создается вакансия (дырка) и еще один электрон сверх этой оболочки. Обычно такие функции нужны при описании процессов возбуждения или ионизации.

## Глава 3. Метод функционала плотности.

### 3.1. Теория Томаса-Ферми.

Метод функционала плотности – один из наиболее распространенных в настоящее время подходов к исследованию электронной структуры многочастичных систем во многих разделах физики: атомная и ядерная физика, физика конденсированного состояния, кластеров, жидкостей, физика поверхности и адсорбционных явлений и др.

Кратко суть этого метода заключается в том, что энергия основного состояния системы взаимодействующих частиц в заданном внешнем поле и термодинамический потенциал такой системы представляются как однозначные функционалы, зависящие только от плотности частиц  $n(\vec{r})$ .

Теория неоднородного электронного газа берет свое начало со статистической теории Томаса-Ферми, суть которой состоит в следующем. Пусть имеется многоэлектронная система, внутри которой мы можем выделить некоторый пространственный объем  $dV$ . При этом подразумеваем выполнение следующих условий:

1) объем  $dV$  достаточно велик, чтобы в нем находилось достаточно большое число электронов, и можно было применять статистические методы (это означает, что плотность электронов достаточно велика)

2) объем  $dV$  достаточно мал, чтобы потенциал можно было считать примерно постоянным (плотность  $n(\vec{r})$  является достаточно плавной функцией).

Из этих условий следует, что внутри этого элемента объема электроны можно рассматривать как газ свободных частиц в постоянном потенциале, подчиненный статистике Ферми-Дирака. Это составляет суть приближения локальной плотности. Хотя выполнение этих условий не очевидно, однако оказывается, что метод применим для достаточно широкого спектра многочастичных систем и даже для таких неоднородных по структуре и пространственно ограниченных объектов, как атомы.

#### 3.1.1. Локальная плотность.

Пусть  $N$  электронов движутся независимо в общем для всех частиц потенциале  $\hat{V}(\vec{r})$ . Предположим, что мы решили уравнение Шредингера:

$$\nabla^2 \varphi_i + \frac{2m}{\hbar^2} [\varepsilon_i - \hat{V}(\vec{r})] \varphi_i = 0 \quad (3.1)$$

и нашли электронные волновые функции и соответствующие собственные значения энергии. Тогда электронная плотность очевидно равна:

$$n(\vec{r}) = \sum \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}), \quad (3.2)$$

где суммирование производится по занятым уровням и предполагается, что волновые функции нормированы.

Рассмотрим электронное облако как локально однородный электронный газ. Для однородного электронного газа в квазиклассическом представлении (т.е. представление об элементарных ячейках) при температуре равной 0 в пространстве импульсов имеем связь между электронной плотностью и импульсом Ферми (см.(1.22)):

$$n_0 = 2 \frac{4/3 n p_F^3}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3} \quad (3.3)$$

Предполагаем, что это соотношение можно использовать для получения числа электронов в единице объема в окрестности точки  $\vec{r}$  в неоднородной системе электронов (в основном состоянии):

$$n(\vec{r}) = \frac{p_F^3(\vec{r})}{3\pi^2 \hbar^3} \quad (3.4)$$

Запишем классическое уравнение для полной энергии самого быстрого электрона:

$$E_{\max} = \mu = \frac{p_F^2(\vec{r})}{2m} + V(\vec{r}) \quad (3.5)$$

Хотя справа в (3.5) стоит сумма кинетической и потенциальной энергий, каждая из которых зависит от расстояния  $\vec{r}$ , значение  $\mu$  постоянно во всей области. Иначе произойдет перераспределение плотности, которое привело бы к понижению полной энергии системы. Итак,  $\mu$  – *максимальная энергия*, и ниже покажем, что это *химический потенциал* системы.

В результате получаем следующее соотношение между плотностью и потенциальной энергией:

$$\mu = \frac{1}{2m} (3\pi^2 \hbar^3)^{2/3} [n(\vec{r})]^{2/3} + V(\vec{r}) \quad (3.6)$$

Его можно получить из вариационного принципа как уравнения Эйлера.

### 3.1.2. Принцип минимума энергии.

При рассмотрении неоднородного газа опять используем локальные соотношения. Вероятность того, что импульс электрона в точке  $\vec{r}$  зарядового облака лежит между  $p$  и  $p + dp$  при  $p < p_F(r)$  равна:

$$P_r(p)dp = \frac{4\pi p^2 dp}{\frac{4}{3}\pi p_F^3(\vec{r})} = \frac{3p^2 dp}{p_F^3(\vec{r})} \quad (3.7)$$

и равна 0 при  $p \geq p_F(r)$ .

#### А). Кинетическая энергия.

Поскольку в единице объема в точке  $\vec{r}$  имеется  $n(\vec{r})$  электронов, то тогда кинетическая энергия  $t$ , приходящаяся на единицу объема, может быть записана:

$$t = \int_0^{p_F(\vec{r})} n(\vec{r}) \varepsilon_{kin} P_r(p) dp = \int_0^{p_F(\vec{r})} dp n(\vec{r}) \frac{p^2}{2m} \frac{3p^2}{p_F^3(\vec{r})} \quad (3.8)$$

Используя (3.4), получим

$$t = \int_0^{p_F(\vec{r})} dp \frac{p_F^3(r)}{3\pi^2 \hbar^3} \frac{p^2}{2m} \frac{3p^2}{p_F^3(r)} = \frac{1}{2m\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} p^4 dp = \frac{p_F^5}{10m\pi^2 \hbar^3} = \frac{[n(\vec{r})]^{5/3}}{10m\pi^2 \hbar^3} (3\pi^2 \hbar^3)^{5/3}$$

Введем коэффициент

$$C_k = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \quad (3.9)$$

Тогда кинетическая энергия, приходящаяся на один электрон, равна:

$$t_e = \frac{t}{n(\vec{r})} = C_k [n(\vec{r})]^{2/3} \quad (3.10)$$

Интегрируя по всему зарядовому облаку, получаем полную кинетическую энергию  $T$  неоднородного электронного газа:

$$T = C_k \int d\vec{r} [n(\vec{r})]^{5/3} \quad (3.11)$$

Итак, найдена связь кинетической энергии с плотностью электронов.



Таким образом, соотношение (3.11) можно рассматривать как функционал плотности:  $T[n(\vec{r})]$ .

### Б). Потенциальная энергия.

Потенциальная энергия электронной системы состоит из суммы энергий взаимодействия электронов с системой ядер (внешнее поле) и между собой  $U(\vec{r}) = U_{eN} + U_{ee}$ .

Энергия взаимодействия электронов с системой ядер:

$$U_{eN} = e \int n(\vec{r}) V_N(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.12)$$

где  $V_N$  – потенциальная энергия электрона в поле ядра,  $e$  – заряд электрона. Электрон-электронная часть потенциальной энергии (пока пренебрегаем обменными и корреляционными энергиями) равна:

$$U_{ee} = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} \quad (3.13)$$

В принципе существует потенциальная энергия взаимодействия ядер между собой  $U_{NN}$ , но она не зависит от электронной плотности.

Итак, потенциальная энергия также может быть представлена как функция плотности электронов:

$$U(\vec{r}) = e \int n(\vec{r}) V_N(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r}$$

Таким образом, полная энергия всей электронной системы равна:

$$E_{el} = C_k \int [n(\vec{r})]^{5/3} d\vec{r} + e \int n(\vec{r}) V_N(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} \quad (3.14)$$

**и** она явно зависит от электронной плотности и заданной потенциальной энергии  $V_N$ .

Ищем минимум полной энергии с условием, что полное число частиц сохраняется и равно  $N$ :

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (3.15)$$

Вариация функционала записывается в виде

$$\delta(E - \mu N) = 0 \quad (3.16)$$

Варьируем с условием постоянства числа частиц, то есть минимизи-

руем (3.16) по электронной плотности. Здесь  $\mu$  играет роль множителя Лагранжа. В результате имеем:

$$\mu = \frac{5}{3} C_k [n(\vec{r})]^{2/3} + eV_N(\vec{r}) + e^2 \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{5}{3} C_k [n(\vec{r})]^{2/3} + V_{ext}(\vec{r}) + V_e(\vec{r}) \quad (3.17)$$

Здесь  $eV_N(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r})$  и  $V_e(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$ .

Подставляя сюда  $C_k$  из (9), получаем уравнение (3.6):

$$\mu = \frac{1}{2m} (3\pi^2 \hbar^3)^{2/3} [n(\vec{r})]^{2/3} + V_N(\vec{r}) + V_e(\vec{r}) \quad (3.18)$$

Легко видеть из (3.16), что  $\mu$  – химический потенциал, так как

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial N}. \quad (3.19)$$

Уравнение (3.18) широко используется в теории Томаса–Ферми.

### 3.1.3. Применение модели Томаса-Ферми к атому.

Рассмотрим более подробно сферически симметричную систему электронов, находящуюся в центральном поле. Фактически рассматриваем модель атома (см. подробнее [14], §70; [15], Глава 5.).

Из (3.18) имеем

$$\begin{cases} n(\vec{r}) = \frac{(2m)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} [\mu - V(\vec{r})]^{3/2} & , \quad \mu \geq V(\vec{r}) \\ n(\vec{r}) = 0 & , \quad \mu \leq V(\vec{r}) \end{cases} \quad (3.20)$$

То, что плотность равна 0 при  $\mu \leq V(\vec{r})$ , является классическим условием, определяющим границу атома. С другой стороны, потенциал определяется из классического уравнения Пуассона:

$$\Delta V(\vec{r}) = -4\pi \cdot (-e)[\rho(\vec{r}) - Z\delta(\vec{r})] \quad (3.21)$$

Потенциал в уравнении Пуассона создается как зарядом электронов, так и зарядом ядра  $Ze$ . Однако, говоря об определении электронной плотности  $\rho(\vec{r}) = -en(\vec{r})$  в атоме, второй член, содержащий  $\delta$ -функцию, можно не учитывать. Этот член влияет только на поведение электронной плотности вблизи ядра, которое все равно не может быть описано в статистической модели. Этот член необходимо учитывать в интегральных соотношениях, чтобы получить правильную нормировку плотности. Опуская член с

$\delta$ -функцией получаем уравнение Пуассона в виде:

$$\Delta V(\vec{r}) = -4\pi\rho \cdot (-e) = -4\pi e^2 n(\vec{r}) \quad (3.22)$$

где  $V(\vec{r}) = e\varphi(\vec{r})$ . Так как химический потенциал постоянен по всему объему  $\mu = const$ , то производные от него по координатам равны нулю, следовательно  $\Delta\mu = 0$ , и тогда можно записать

$$\Delta(\mu - V(\vec{r})) = 4\pi e^2 n(r) = \frac{4e^2}{3\pi\hbar^3} (2m)^{3/2} (\mu - V(\vec{r}))^{3/2} \quad (3.23)$$

В центрально-симметричном поле  $V(\vec{r}) = V(r)$  вводим безразмерную функцию  $\Phi(x)$

$$\mu - V(\vec{r}) = \frac{Ze^2}{r} \Phi(x), \quad (3.24)$$

где  $r = xb$  и константа равна:

$$b = \frac{1}{4} \left[ \frac{9\pi^2}{2Z} \right]^{1/3} \cdot a_0 = 0.885 \cdot Z^{-1/3} a_0 \quad (3.25)$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{mc^2} \quad (3.26)$$

В центрально симметричном поле оператор Лапласа имеет вид:

$$\Delta_r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}$$

Взяв соответствующие производные и учитывая константы, получаем безразмерное уравнение Томаса - Ферми:

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} = \frac{\Phi^{3/2}(x)}{x^{1/2}} \quad (3.27)$$

Это уравнение решается с *определенными граничными условиями*. Граничное условие в нуле можно задать, исходя из требования, чтобы при  $r \rightarrow 0$  потенциал переходит в чисто кулоновский потенциал ядра. Из определения функции  $\Phi(x)$  имеем граничное условие  $\Phi(0) = 1$ . Это универсальное граничное условие для всех атомов. Второе условие задается на границе атома, которая в статистической модели для сферического атома определяется условием  $\mu = V(r_0)$  или  $\Phi(x_0) = 0$ , где  $x_0 = \frac{r_0 Z^{1/3}}{b}$ .

Действительно, при нарушении этого условия максимальная кинетическая энергия становится отрицательной. Однако сама граница зависит от заряда атомной системы. Последнее граничное условие не универсально, т.к. координаты  $x_0$  различны для систем с различным зарядом.

На границе атома потенциал вне сферически -симметричного распределения заряда определяется выражением:

$$V(r) = \frac{Qe}{r} \quad (3.28)$$

где  $Q$  – полный заряд внутри граничной сферы (или заряд иона  $Q=Z - N$ ). На самой границе имеем:

$$V(r_0) = \frac{Qe}{r_0} = \mu \quad (3.29)$$

Для нейтральных атомов  $Q = 0$  и получаем, что  $\mu = 0$ . Из условия  $\mu \geq 0$  следует, что отрицательные ионы ( $Q < 0$ ) в статистической модели существовать не могут. Из анализа электронной плотности можно получить следующие асимптотические зависимости.

1). На малых расстояниях имеем  $\lim_{r \rightarrow 0} \rho(r) \sim r^{-3/2}$ , такое поведение с физической точки зрения неудовлетворительно и указывает на неприменимость статистической модели вблизи ядра из-за резкого изменения потенциала при  $r \rightarrow 0$  (из-за кулоновского поля ядра).

2). На больших расстояниях получаем  $\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) \sim r^{-6}$ , что не соответствует действительности. Из квантовой теории получаем, падение плотности с расстоянием экспоненциально. Это опять говорит о том, что статистическая модель непригодна на больших расстояниях от ядра.

Итак, имеем следующие следствия из атомной модели Томаса-Ферми:

1) Распределения плотности в различных атомах подобны. Роль параметра длины (*scaling parameter*) играет величина  $\frac{\hbar^2}{me^2 Z^{1/3}} = \frac{a_0}{Z^{1/3}}$ . Максимальная плотность электронов в атомах находится на расстояниях  $r \sim Z^{-1/3} a_0$ .

2) Внешняя граница атома, т.е.  $r_0 = \infty$ , не зависит от  $Z$ , а также не зависит от  $Z$  и энергия внешних электронов, т.е. потенциал ионизации, который равен 0.

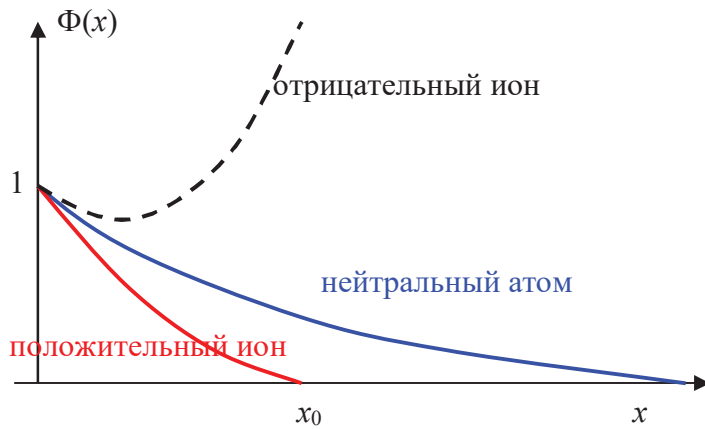


Рис. 3.1. Поведение потенциала Томаса-Ферми как функции расстояния от ядра.

который равен 0.

3) Дополнительным недостатком модели является учет "самодействия", т.е. потенциал включает и поле самого электрона, который мы рассматриваем.

Графики решений уравнения Томаса-Ферми для различных атомных систем приведены на рисунке 3.1.

### 3.1.4. Введение обменных эффектов.

Плотность кинетической энергии в теории Томаса-Ферми  $t \sim n^{5/3}$ . Обменное взаимодействие также вносит существенный вклад в энергию ферми-систем. Плотность обменной энергии электронного газа рассматривалась выше в приближении Хартри-Фока в параграфе 2.3, и при этом было получено соотношение (2.67)  $\varepsilon_{exch} \sim n^{4/3}$ .

В методе Томаса-Ферми также учитывается обменная энергия. Здесь приведем упрощенный качественный вывод плотности через анализ размерностей.

Пусть плотность обменной энергии имеет размерность:  $e^2 n^s$ , где  $s$  – некоторая степень, а размерность квадрата заряда  $[e^2] = ML^3 T^{-2}$  (т.е. энергия  $\sim \frac{e^2}{L}$ , а плотность  $[n] \sim \frac{1}{L^3}$ ), где  $M, L, T$  – размерности массы, длины и времени соответственно. С другой стороны, плотность энергии имеет размерность  $ML^{-1} T^{-2}$ . Тогда

$$ML^{-1} T^{-2} = ML^3 T^{-2} L^{-3s}$$

и из этого равенства получаем

$$-1 = 3 - 3s \quad \text{или} \quad s = \frac{4}{3}$$

Таким образом, обменная энергия пропорциональна:

$$\varepsilon_{exch} \sim n^{4/3} \quad (3.30)$$

Это так называемое Слэтеровское приближение для плотности обменной энергии, которое совпадает с полученным выражением в приближении Хартри-Фока для однородного электронного газа.

Обменная энергия на один электрон равна

$$\varepsilon_x = -\frac{3e^2 k_F}{4\pi}, \quad \text{где } k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (3.31)$$

Итак, плотность обменной энергии записывается в виде:

$$e_{exch} = -C_e n^{4/3}; \quad C_e = e^2 \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (3.32)$$

В теории Томаса-Ферми обменная энергия неоднородного газа равна:

$$A = -C_e \int n^{4/3} d\vec{r} \quad (3.33)$$

Полная энергия электронной системы имеет вид:

$$E = C_k \int n^{5/3} d\vec{r} + \int n(\vec{r}) V_N(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - C_e \int n^{4/3} d\vec{r} \quad (3.34)$$

Проводя минимизацию функционала по плотности  $n(\vec{r})$  с учетом условия нормировки  $\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N$ , приходим к уравнению:

$$\mu = \frac{5}{3} C_k \{n(\vec{r})\}^{2/3} + V_N(\vec{r}) + V_e(\vec{r}) - \frac{4}{3} C_e \{n(\vec{r})\}^{1/3} \quad (3.35)$$

Здесь использованы те же обозначения, что в пункте 3.1.2. (см. (3.18)).

Однако решение уравнения (3.35) сопряжено с некоторыми трудностями. Более плодотворным оказывается путь Слэтера, а именно ввод обменного потенциала в одноэлектронное уравнение Шредингера, имеющего вид:

$$V_x = -e^2 \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} [n(\vec{r})]^{1/3} \quad (3.36)$$

Это обменный потенциал Дирака-Слэтера. В этом случае полный потенциал в уравнении Шредингера состоит из трех слагаемых

$$V = V_N + V_e + V_x \quad (3.37)$$

В частности, для атомов обменная энергия равна:

$$A = -0.221 \left( \frac{e^2}{a_0} \right) Z^{5/3} \quad (3.38)$$

### 3.1.5. Введение корреляционных эффектов.

Уравнение, связывающее потенциал и плотность, записывают:

$$\mu = \frac{5}{3} C_k [n(\vec{r})]^{2/3} + V_N(\vec{r}) + V_e(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \quad (3.39)$$

где последнее слагаемое – обменно-корреляционный член. Выбор последнего чаще происходит на основании поведения однородного электронного газа. В частности для него Вигнер предложил следующую формулу:

$$E_{xc} = -C_e n^{4/3} + E_c^B \quad (3.40)$$

где корреляционная часть в атомных единицах ( $\hbar = e = m = 1$ ) равна

$$E_c^B = - \frac{0.056 n^{4/3}}{0.079 + n^{1/3}} \quad (3.41)$$

Существуют и другие предложения для вида обменно-корреляционного потенциала, которые широко обсуждаются в научных публикациях. Отметим, что для атомов  $E_{corr} \sim Z$ .

## 3.2. Приближение локальной плотности.

### 3.2.1. Теорема Хоенберга и Кона (1964 г.).

В приближении локальной плотности, согласно теореме Хоенберга и Кона (1964 г.), *все свойства электронной структуры системы в невырожденном основном состоянии полностью определяются ее электронной плотностью  $n(\vec{r})$* . Другими словами, существует взаимно однозначное соответствие между плотностью основного состояния многоэлектронной системы  $n(\vec{r})$ , находящейся во внешнем потенциале  $v(\vec{r})$ , и самим потенциалом. При этом полная энергия системы, записанная как функционал электронной плотности, имеет минимум, равный энергии основного состояния при плотности равной электронной плотности основного состоя-

ния  $n(\vec{r})$ .

На практике метод теории функционала плотности используется совместно с формализмом Кона-Шэма, в рамках которого трудноразрешимая задача об описании нескольких взаимодействующих электронов в статическом внешнем поле сводится к более простой задаче о независимых частицах, которые движутся в некотором эффективном потенциале, учитывающем обменное взаимодействие и электронные корреляции. В рамках формализма Кона-Шэма полная электронная плотность может быть выражена через квадраты модулей одночастичных функций  $n(\vec{r}) \equiv \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2$ .

Это позволяет при вычислении кинетической энергии системы вместо функционала  $T[n(\vec{r})]$  (3.11) использовать одночастичный оператор кинетической энергии  $\hat{T} = -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2$ . Иначе говоря, в рамках формализма

Кона-Шэма основное состояние системы определяется набором одночастичных волновых функций  $\phi_i(\vec{r})$ . Важно отметить, что функционал, определенный как сумма кинетической энергии и энергии межэлектронного взаимодействия, не зависит от внешнего потенциала  $v(\vec{r})$  и имеет одинаковый вид для всех систем с заданным характером межэлектронного взаимодействия.

Получим выражение для энергии  $E$  такой системы в виде функционала от плотности  $n(\vec{r})$ . Эффективный одночастичный потенциал представим в виде суммы полного электростатического потенциала  $U(\vec{r})$  и обменно-корреляционного потенциала  $V_{xc}(\vec{r})$ :

$$V_{eff}(\vec{r}) = U(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (3.42)$$

Теория Кона-Шэма основана на вариационном подходе. Запишем выражения для полного гамильтониана системы, содержащего слагаемые, соответствующие кинетической энергии  $\hat{T}$ , потенциальной энергии  $\hat{U}$  во внешнем поле  $v(\vec{r})$ , энергии кулоновского (Хартриевского) межэлектронного взаимодействия  $\hat{V}_H$  и обменно-корреляционной энергии  $\hat{E}_{xc}$  (здесь и далее в этой главе будем использовать так называемую атомную систему единиц  $\hbar = e = m = 1$ ):



$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_H + \hat{E}_{xc} \\
\hat{T} &= \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(\vec{r}) \nabla \psi(\vec{r}) d\vec{r} \\
\hat{U} &= \int v(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \\
\hat{V}_H &= \frac{1}{2} \int \psi^*(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi(\vec{r}) \psi(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'
\end{aligned} \tag{3.43}$$

Оператор электронной плотности записывается в виде:

$$\hat{n}(\vec{r}) = \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}). \tag{3.44}$$

Рассмотрим систему  $N$  электронов во внешнем поле  $v(\vec{r})$ , которая имеет невырожденное основное состояние, описываемое многочастичной волновой функцией  $\psi$ . Ясно, что  $\psi$  есть однозначный функционал от  $v(\vec{r})$ , следовательно, наблюдаемая электронная плотность также является однозначным функционалом  $v(\vec{r})$ . Можно доказать, что  $v(\vec{r})$  и  $\psi$  *однозначно определяются распределением плотности  $n(\vec{r})$*

$$n(\vec{r}) = \langle \psi | \hat{n}(\vec{r}) | \psi \rangle \tag{3.45}$$

Так как  $\psi$  есть функционал плотности  $n(\vec{r})$ , то и полная энергия системы также является функционалом плотности. Выделяя кинетическую энергию (невзаимодействующего электронного газа) и обменно-корреляционную энергии, запишем функционал

$$E_v[n'(\vec{r})] = T_S[n'(\vec{r})] + \int v(\vec{r}) n'(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n'(\vec{r}) n'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n'(\vec{r})] \tag{3.46}$$

Далее проведем минимизацию полной энергии по плотности  $n'(\vec{r})$  при условии сохранения числа частиц:

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \tag{3.47}$$

### 3.2.2. Вывод самосогласованных уравнений.

Минимизируем (3.46) по отношению к плотности  $n'$ . Пусть имеется пробный одночастичный потенциал  $v'(\vec{r})$ , который в некотором смысле дает электронную плотность  $n'$ . Решим уравнение Шредингера:

$$\left[ -\frac{1}{2} \Delta + v'(\vec{r}) \right] \phi'_i(\vec{r}) = \varepsilon'_i \phi'_i(\vec{r}) \tag{3.48}$$

И ПОЛОЖИМ:

$$n'(\vec{r}) \equiv \sum_{i=1}^N |\varphi'_i(\vec{r})|^2 \quad (3.49)$$

где суммирование ведется по  $N$  низшим состояниям. По определению кинетическая энергия равна:

$$T_S[n'] = \sum_i \varepsilon'_i - \int v'(\vec{r}) n'(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.50)$$

Таким образом, необходимо минимизировать величину:

$$\begin{aligned} E_v[n'(\vec{r})] = & \sum_i \varepsilon'_i - \int v'(\vec{r}) n'(\vec{r}) d\vec{r} + \int v(\vec{r}) n'(\vec{r}) d\vec{r} + \\ & + \frac{1}{2} \int \frac{n'(\vec{r}) n'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[n'(\vec{r})] \end{aligned} \quad (3.51)$$

Полную энергию необходимо минимизировать по отношению к пробному потенциалу  $v'(\vec{r})$ , где плотность  $n'(\vec{r})$  рассматривается как функционал от  $v'(\vec{r})$ . Или, что то же самое, как функционал по отношению к  $n'(\vec{r})$ , считая  $v'(\vec{r})$  функционалом от  $n'(\vec{r})$ .

Проведя вариацию по  $n'(\vec{r})$ , получаем:

$$\begin{aligned} \delta E_v[n'] = \delta n'(\vec{r}) \left\{ \int \frac{\delta v'(\vec{r}'')}{\delta n'(\vec{r})} n'(\vec{r}'') d\vec{r}'' - v'(\vec{r}) - \right. \\ \left. - \int \frac{\delta v'(\vec{r}'')}{\delta n'(\vec{r})} n'(\vec{r}'') d\vec{r}'' + v'(\vec{r}) + \int \frac{n'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n']}{\delta n'(\vec{r})} \right\} = 0 \end{aligned} \quad (3.52)$$

Отсюда видно, что потенциал  $v'(\vec{r})$ , который минимизирует полную энергию, должен удовлетворять условию самосогласованности:

$$v'(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n'(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n']}{\delta n'(\vec{r})} + const = V_{eff} + const$$

Итак, получаем систему самосогласованных уравнений Кона-Шэма:

$$\left\{ \begin{aligned} \left[ -\frac{1}{2} \Delta + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) &= \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \\ V_{eff}(\vec{r}) &= v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}) \\ n(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \end{aligned} \right. \quad (3.53)$$

где обменно-корреляционный потенциал

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n']}{\delta n'(\vec{r})} \quad (3.54)$$

Чтобы вычислить полную энергию, заметим, что сумма одночастичных энергий равна:

$$\sum_i \varepsilon_i = \sum_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right| \psi_i \right\rangle = T_S[n] + \int V_{eff}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.55)$$

Отсюда, в соответствие с формулой (3.51), имеем полную энергию электронной системы:

$$E_{tot} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n] - \int V_{xc}(n)n(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.56)$$

Решение уравнений Кона–Шэма определяет одночастичные энергии  $\varepsilon_i$  для занятых и незанятых состояний.

В приближении локальной плотности обменно-корреляционная энергия системы определяется как

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.57)$$

где  $\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]$  – обменно-корреляционная энергия, приходящаяся на одну частицу в однородном электронном газе с плотностью  $n(\vec{r})$ . Обменно-корреляционный потенциал определяется как вариация:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{d}{dn} \{ \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) \} \equiv \mu_{xc}(n(\vec{r})) \quad (3.58)$$

где  $\mu_{xc}(n)$  – обменно-корреляционный вклад в химический потенциал однородной системы. Тогда получаем:

$$E_{tot} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int n(\vec{r}) \{ \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] - \mu_{xc}[n(\vec{r})] \} d\vec{r} \quad (3.59)$$

Для решения конкретных задач необходимо найти или выбрать обменно-корреляционный потенциал. Его выбор осуществляется различными способами. В частности, Гуннарсон и Лундквист предложили следующий вид функционала плотности обменно-корреляционной энергии:

$$\varepsilon_{xc}[n] = -\frac{0.458}{r_s} - 0.0666 \cdot G\left(\frac{r_s}{11.4}\right) \quad (3.60)$$

Здесь  $r_s$  – радиус Вигнера-Зейца

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{n} \quad (3.61)$$

и функция  $G$  имеет вид

$$G(x) \equiv \frac{1}{2} \left[ \left(1 + x^3\right) \ln \left(1 + \frac{1}{x}\right) - x^2 + \frac{x}{2} - \frac{1}{3} \right] \quad (3.62)$$

Формулы (3.60-3.62) учитывают обменно-корреляционный вклад в полную энергию приближенно. В последние годы было предложено большое количество различных улучшений для функционала обменно-корреляционной энергии  $\varepsilon_{xc}[n]$ . Так, часто используется параметризация, основанная на работах Perdew и Wang (PW91). При этом обменный потенциал берется в обычном Слэтеровском виде, т.е. так, как записывается первый член в формуле (3.60). Для корреляционного потенциала используется параметризация, предложенная Ceperly и Alder, которая воспроизводит параметризацию для корреляционного потенциала Perdew и Wang (PW91) в более широком интервале электронных плотностей:

$$v_{corr}(r_s) = \varepsilon_{corr}(r_s) \frac{1 + \frac{7}{6} \cdot 1.1581 \cdot \sqrt{r_s} + \frac{4}{3} \cdot 0.3446 \cdot r_s}{1 + 1.1581 \cdot \sqrt{r_s} + 0.3446 \cdot r_s} \quad (3.63)$$

$$\varepsilon_{corr}(r_s) = - \frac{0.1471}{1 + 1.1581 \sqrt{r_s} + 0.3446 \cdot r_s} \quad (3.64)$$

Теория функционала плотности и, в частности, приближение локальной плотности является одним из самых распространенных методов, используемых для определения электронной структуры в атомах, молекулах и твердых телах.

## Глава 4. Вторичное квантование. Теория представлений.

### 4.1. Пространство чисел заполнения.

В этой главе мы переходим к последовательному изложению методов теории поля для построения нестационарной теории возмущений.

Рассмотрим систему из  $N$  невзаимодействующих частиц, описываемую гамильтонианом

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(\xi_i) \right) = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad (4.1)$$

где  $\xi_i = (\vec{r}_i, \sigma_i)$ . Для невзаимодействующих частиц решение проблемы  $N$  тел можно свести к одночастичной задаче – решению следующей системы уравнений Шредингера:

$$\hat{h}_i \varphi_i(\xi_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\xi_i) \quad (4.2)$$

При этом полная энергия системы определяется суммой одночастичных энергий:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (4.3)$$

Одночастичные состояния описываются одночастичными волновыми функциями:  $\varphi_1(\xi_1), \varphi_2(\xi_2), \dots$ , которые образуют полную ортонормированную систему  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ . Полная волновая функция системы выражается через произведения одночастичных волновых функций с соответствующими свойствами симметрии для бозонов:

$$\Phi_L^B(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) = \sqrt{\frac{n_1! n_2! \dots}{N!}} \sum_P (+1)^P [\varphi_{k_1}(\vec{r}_1, \sigma_1) \dots \varphi_{k_N}(\vec{r}_N, \sigma_N)] \quad (4.4)$$

и для фермионов:

$$\Phi_L^F(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det} \varphi_{k_i}(\vec{r}_j, \sigma_j) \quad (4.5)$$

Эти состояния можно записывать в представлении чисел заполнения. Для этого каждой одночастичной волновой функции можно привести в соответствие число, показывающее число частиц, находящихся в этом состоянии, т.е. состояние всей системы можно задать *числами заполнения*:

$$\begin{aligned} \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots \\ n_1, n_2, n_3, \dots \end{aligned} \quad (4.6)$$

где  $n_i$  – число частиц в квантовом состоянии  $i$ , описываемом волновой функцией  $\varphi_i$ .

Таким образом, любому произведению одночастичных волновых функций можно сопоставить вектор (в так называемом пространстве Фока)

$$\varphi_1 \cdot \varphi_2 \cdot \varphi_3 \cdot \dots \cdot \varphi_N \sim |n_1 n_2 n_3 \dots n_N\rangle \quad (4.7)$$

Ясно, что для фермионов число  $n_i$  может принимать значения 0 или 1, а для бозонов  $n_i$  – любое целое число от 0 до  $N$ . Тогда в этом пространстве чисел заполнения необходимо определить операторы, через которые можно записать гамильтониан и выразить другие физические характеристики. Для этого введем *операторы уничтожения* и *рождения* частиц. Рассмотрим по отдельности статистики Бозе и Ферми.

## 4.2. Операторы рождения и уничтожения в Бозе-статистике.

Будем рассматривать волновую функцию  $\Phi$  как функцию переменных  $n_1, n_2, \dots$ . Волновая функция системы Бозе-частиц симметрична и в числах заполнения записывается в виде

$$\begin{aligned} \Phi_{n_1 n_2 \dots} &= \left( \frac{n_1! n_2! \dots}{N!} \right)^{1/2} \sum_P \varphi_{p_1}(\xi_1) \varphi_{p_2}(\xi_2) \dots \varphi_{p_N}(\xi_N) = \\ &= \left( \frac{n_1! n_2! \dots}{N!} \right)^{1/2} \sum_P |n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle \end{aligned} \quad (4.8)$$

где суммирование производится по всем возможным перестановкам различных чисел (номеров состояний)  $p_i$ .

Введем операторы рождения и уничтожения по определению:

$$\hat{a}_k |n_1, \dots, n_k, \dots\rangle = \sqrt{n_k} |n_1, \dots, n_k - 1, \dots\rangle \quad (4.9)$$

$$\hat{a}_k^+ |n_1, \dots, n_k, \dots\rangle = \sqrt{n_k + 1} |n_1, \dots, n_k + 1, \dots\rangle \quad (4.10)$$

Оператор уничтожения  $\hat{a}_k$  убирает одну частицу в состоянии  $k$ , оператор рождения  $\hat{a}_k^+$  добавляет одну частицу в состояние  $k$ . Здесь операторы рождения  $\hat{a}^+$  и уничтожения  $\hat{a}$  введены в пространстве чисел заполне-

ния, в то время как в координатном пространстве они записываются по-разному в зависимости от конкретной системы или гамильтониана.

В качестве примера рассмотрим гармонический осциллятор, уравнение Шредингера для которого можно представить в виде

$$\hat{H}\psi_n = \hbar\omega(n + 1/2)\psi_n \quad (4.11)$$

Операторы уничтожения и рождения  $\hat{a}$  и  $\hat{a}^+$  в координатном представлении для гармонического осциллятора имеют следующий вид:

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(\hat{x} + i\frac{\hat{p}}{m\omega}\right), \quad \hat{a}^+ = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(\hat{x} - i\frac{\hat{p}}{m\omega}\right) \quad (4.12)$$

Нетрудно проверить, что эти операторы  $\hat{a}$  и  $\hat{a}^+$  являются эрмитово сопряженными по отношению друг к другу.

Соотношения коммутативности получаем, подействовав операторами уничтожения и рождения по очереди на волновую функцию:

$$\begin{aligned} \hat{a}_k \hat{a}_k^+ |n_k\rangle &= \hat{a}_k \sqrt{n_k + 1} |n_k + 1\rangle = (n_k + 1) |n_k\rangle \\ \hat{a}_k^+ \hat{a}_k |n_k\rangle &= \hat{a}_k^+ \sqrt{n_k} |n_k - 1\rangle = n_k |n_k\rangle \end{aligned} \quad (4.13)$$

Для простоты здесь и далее будем сокращать запись волновых функций, оставляя только изменяющееся число частиц в записи волновой функции  $|n_k\rangle$ . Вычитая из верхнего уравнения нижнее, имеем:

$$(\hat{a}_k \hat{a}_k^+ - \hat{a}_k^+ \hat{a}_k) |n_k\rangle = |n_k\rangle \quad (4.14)$$

и отсюда коммутатор равен единице:

$$[\hat{a}_k, \hat{a}_k^+] = 1 \quad (4.15)$$

Можно получить и более общие соотношения, приведенные ниже:

$$[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^+] = \delta_{kk'} \quad (4.16)$$

$$[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}] = 0 \quad (4.17)$$

$$[\hat{a}_k^+, \hat{a}_{k'}^+] = 0 \quad (4.18)$$

Например, для получения соотношения (4.16) рассмотрим действие операторов в следующем порядке:

$$\begin{aligned} \hat{a}_k \hat{a}_{k'}^+ |\dots n_k, \dots, n_{k'}, \dots\rangle &= \hat{a}_k \sqrt{n_{k'} + 1} |\dots n_k, \dots, n_{k'} + 1, \dots\rangle = \\ &= \sqrt{n_k (n_{k'} + 1)} |\dots n_k - 1, \dots, n_{k'} + 1, \dots\rangle \end{aligned}$$

$$\hat{a}_{k'}^+ \hat{a}_k | \dots n_k, \dots, n_{k'}, \dots \rangle = \hat{a}_{k'}^+ \sqrt{n_k} | \dots n_k - 1, \dots, n_{k'}, \dots \rangle = \sqrt{n_k (n_{k'} + 1)} | \dots n_k - 1, \dots, n_{k'} + 1, \dots \rangle$$

Отсюда получаем, что  $[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^+] = 0$ , если  $k \neq k'$ .

Пусть имеем оператор, который действует на волновую функцию  $\Phi_{n_1 n_2 \dots}$  и при этом симметричен по всем частицам. Он может быть представлен как сумма одночастичных операторов:

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_v \hat{f}_v^{(1)} \quad (4.19)$$

где  $\hat{f}_v^{(1)}$  действует только на координату  $\xi_v$ . Такой оператор, действуя на функцию  $\Phi_{n_1 n_2 \dots}$ , переводит ее либо в ту же самую функцию, либо в другую, соответствующую изменению состояния одной из частиц. Тогда имеем следующие матричные элементы оператора  $\hat{F}^{(1)}$ :

диагональные

$$\langle n_i | \hat{F}^{(1)} | n_i \rangle = \sum_i f_{ii}^{(1)} n_i \quad (4.20)$$

недиагональные

$$\langle n_i, n_k - 1 | \hat{F}^{(1)} | n_i - 1, n_k \rangle = \sum_{i,k} f_{ik}^{(1)} \sqrt{n_i n_k} \quad (4.21)$$

где одночастичные матричные элементы равны

$$f_{ik}^{(1)} = \int \Phi_i^*(\xi) \hat{f}_i^{(1)} \Phi_k(\xi) d\xi \quad (4.22)$$

Нетрудно увидеть, что оператор  $\hat{F}^{(1)}$  можно записать в виде

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_{ik} f_{ik}^{(1)} \hat{a}_i^+ \hat{a}_k \quad (4.23)$$

Это запись оператора  $\hat{F}^{(1)}$  в *представлении вторичного квантования*. Для удобства часто вводят оператор числа частиц в состоянии  $i$ :

$$\hat{n}_i = \hat{a}_i^+ \hat{a}_i \quad (4.24)$$

Аналогично одночастичному оператору можно представить двухчастичный оператор

$$\hat{F}^{(2)} = \sum_{\mu, \nu} \hat{f}_{\mu\nu}^{(2)} \quad (4.25)$$

где оператор  $\hat{f}_{\mu\nu}^{(2)}$  действует на функции от переменных  $\xi_\mu$  и  $\xi_\nu$ . Тогда в



представлении вторичного квантования получаем:

$$\hat{F}^{(2)} = \frac{1}{2} \cdot \sum_{iklm} f^{(2)ik}_{lm} \hat{a}_i^+ \hat{a}_k^+ \hat{a}_l \hat{a}_m \quad (4.26)$$

где двухчастичные матричные элементы определяются так:

$$f^{(2)ik}_{lm} = \int \varphi_i^*(\xi_1) \varphi_k^*(\xi_2) \hat{f}^{(2)} \varphi_l(\xi_1) \varphi_m(\xi_2) d\xi_1 d\xi_2 \quad (4.27)$$

Аналогичным образом можно получить более сложные операторы. Так, гамильтониан системы взаимодействующих частиц, находящихся во внешнем поле,

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i^{(1)} + \sum_{i,k} \hat{U}^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_k) + \sum_{i,k,l} \hat{U}^{(3)}(\vec{r}_i, \vec{r}_k, \vec{r}_l) + \dots \quad (4.28)$$

где одночастичный гамильтониан равен  $\hat{H}_i^{(1)} = -\frac{\Delta_i}{2m} + U(\vec{r}_i)$ , может быть

записан в представлении вторичного квантования:

$$\hat{H} = \sum_{i,k} H_{ik}^{(1)} \hat{a}_i^+ \hat{a}_k + \sum_{iklm} U^{(2)ik}_{lm} \hat{a}_i^+ \hat{a}_k^+ \hat{a}_l \hat{a}_m + \dots \quad (4.29)$$

Если в качестве функций  $\varphi_i$  выбрать собственные функции гамильтониана  $\hat{H}_v^{(1)}$ , т.е.  $\hat{H}_v^{(1)} \varphi_i(\xi_v) = \varepsilon_i \varphi_i(\xi_v)$ , тогда первый член в (4.29) становится равным:

$$\hat{H}^{(1)} = \sum_i \varepsilon_i \hat{a}_i^+ \hat{a}_i = \sum_i \varepsilon_i \hat{n}_i \quad (4.30)$$

Таким образом, если в системе нет взаимодействия между частицами, то ее полная энергия равна сумме одночастичных энергий

$$E = \sum_i \varepsilon_i n_i. \quad (4.31)$$

### 4.3. Операторы рождения и уничтожения в Ферми-системе.

#### 4.3.1. Операторы рождения и уничтожения для фермионов.

Полная волновая функция должна быть антисимметрична по всем переменным и записывается в виде Слэтеровского детерминанта:

$$\begin{aligned}\Phi_{n_1 n_2 \dots} &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \varphi_{p_1}(\xi_1) \varphi_{p_2}(\xi_2) \dots \varphi_{p_N}(\xi_N) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P |n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle\end{aligned}\quad (4.32)$$

Числа заполнения  $n_i$  могут принимать значения лишь 0 или 1, при этом все квантовые числа  $p_i$  разные. Символ  $(-1)^P$  показывает, что нечетные перестановки входят в сумму (4.32) со знаком минус. Для определенности будем брать со знаком плюс тот член суммы, в котором  $p_1 < p_2 < p_3 < \dots < p_N$ .

Можно записать вектор-детерминант  $N$  уровней, где имеется состояние  $\varphi_k$ , в виде  $|\dots, k, \dots\rangle = |\dots, 1_k, \dots\rangle$ . Аналогично, многочастичный детерминант, где отсутствует состояние  $\varphi_k$ , в виде  $|\dots, 0_k, \dots\rangle$ . Поскольку координатная зависимость  $\varphi_k$  не играет роли, детерминант  $|\dots, 0_k, \dots\rangle$  можно получать из детерминанта  $|\dots, 1_k, \dots\rangle$  вычеркиванием соответствующей строки (и столбца)  $k$ -го уровня и соответствующим изменением нормировки.

Введем *оператор уничтожения*:

$$\hat{a}_k |\dots 1_k \dots\rangle = (-1)^m |\dots 0_k \dots\rangle \quad (4.33)$$

где  $m$  – число заполненных уровней, предшествующих уровню  $k$  в векторе состояния, т.е. сумма чисел заполнения  $m = \sum (1, k-1)$  до  $k$  уровня. Действие оператора уничтожения на отсутствующие состояние определяется:

$$\hat{a}_k |\dots 0_k \dots\rangle = 0 \quad (4.34)$$

Аналогично, вводим *оператор рождения*:

$$\hat{a}_k^+ |\dots 0_k \dots\rangle = (-1)^m |\dots 1_k \dots\rangle \quad (4.35)$$

$$\hat{a}_k^+ |\dots 1_k \dots\rangle = 0 \quad (4.36)$$

Можно ввести операторы через матрицы:

$$\langle 0_i | \hat{a}_i | 1_i \rangle = \langle 1_i | \hat{a}_i^+ | 0_i \rangle = (-1)^{\sum (1, i-1)} \quad (4.37)$$

где  $\sum (1, i-1)$  – сумма чисел заполнения от 1 до  $i-1$ . При этом по определению

$$\sum (k, l) = \sum_{i=k}^l n_i. \quad (4.38)$$

### 4.3.2. Коммутационные соотношения.

Рассмотрим следующие матричные элементы (пусть  $k > i$ ):

$$\begin{aligned}\langle 1_i 0_k | \hat{a}_i^+ | 0_i 0_k \rangle &= (-1)^{\sum(1,i-1)} \\ \langle 0_i 0_k | \hat{a}_k | 0_i 1_k \rangle &= (-1)^{\sum(1,k-1)}\end{aligned}\quad (4.39)$$

Используя (4.39), вычислим следующий матричный элемент:

$$\begin{aligned}\langle 1_i 0_k | \hat{a}_i^+ \hat{a}_k | 0_i 1_k \rangle &= \langle 1_i 0_k | \hat{a}_i^+ | 0_i 0_k \rangle \langle 0_i 0_k | \hat{a}_k | 0_i 1_k \rangle = \\ &= (-1)^{\sum(1,i-1)} (-1)^{\sum(1,k-1)} = (-1)^{\sum(i+1,k-1)}\end{aligned}\quad (4.40)$$

В последней сумме по числам заполнения слагаемое с  $i$  отсутствует, поскольку во втором множителе  $n_i=0$ . Заметим, что при  $i=k$  матрица диагональна  $(a_i^+ a_i)$ , и ее элементы равны 1 при  $n_i=1$  и равны 0 при  $n_i=0$ . Таким образом, оператор числа частиц равен:

$$\hat{N}_i = \hat{a}_i^+ \hat{a}_i \quad (4.41)$$

Рассмотрим действие операторов в обратном порядке:

$$\begin{aligned}\langle 1_i 0_k | \hat{a}_k \hat{a}_i^+ | 0_i 1_k \rangle &= \langle 1_i 0_k | \hat{a}_k | 1_i 1_k \rangle \langle 1_i 1_k | \hat{a}_i^+ | 0_i 1_k \rangle = \\ &= (-1)^{\sum(1,i-1)} (-1)^{\sum(1,k-1)} = (-1)^{\sum(i,k-1)} = -(-1)^{\sum(i+1,k-1)}\end{aligned}\quad (4.42)$$

Здесь  $n_i=0$ , и слагаемое с  $i$  в сумме присутствует, что в результате дает знак минус в конце выражения (4.42).

Из сравнения (4.39) и (4.42) окончательно получаем:

$$\text{при } i \neq k: \quad \hat{a}_i^+ \hat{a}_k + \hat{a}_k \hat{a}_i^+ = 0$$

$$\text{при } i = k: \quad \hat{a}_i^+ \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_i^+ = 1$$

Итак, получаем следующее *антикоммутационное соотношение*:

$$\hat{a}_i^+ \hat{a}_k + \hat{a}_k \hat{a}_i^+ = \delta_{ik} \quad (4.43)$$

В более общей форме записи антикоммутаторы равны:

$$\begin{aligned}\{\hat{a}_i^+ \hat{a}_k\} &= \delta_{ik} \\ \{\hat{a}_i \hat{a}_k\} &= \{\hat{a}_i^+ \hat{a}_k^+\} = 0\end{aligned}\quad (4.44)$$

Часто говорят о записи операторов в *пространстве Фока* – *пространстве чисел заполнения*. При этом базисные вектора являются собственными векторами оператора числа частиц  $\hat{N}_k = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k$ . Легко показать

для фермионов, что  $\hat{N}_k^2 = \hat{N}_k$ , т.к. для фермионов  $N_k = 0$  или  $1$ . Оператор полного числа частиц записывается:

$$\hat{N} = \sum_k \hat{N}_k \quad (4.45)$$

Более сложные операторы в случае фермионов могут быть записаны так же, как для бозонов. Можно ввести матричные элементы оператора (4.19), как и в случае с бозонами:

диагональные

$$\sum_i \langle n_i | \hat{F}^{(1)} | n_i \rangle = \sum_i f_{ii}^{(1)} n_i \quad (4.46)$$

недиагональные при  $k > i$

$$\langle \dots 1_i, \dots, 0_k \dots | \hat{F}^{(1)} | \dots 0_i, \dots, 1_k \dots \rangle = \sum_{i,k} (-1)^{\sum(i+1, k-1)} f_{ik}^{(1)} \sqrt{n_i n_k} \quad (4.47)$$

Знак недиагональных матричных элементов зависит от суммы чисел заполнения между рассматриваемыми состояниями  $i$  и  $k$ .

### 4.3.3. Описание фермионов как частиц-дырок.

Вакуумное состояние можно записать в пространстве Фока в следующем виде:

$$\Psi_{vac} = |0000\dots 0\rangle \quad (4.48)$$

Волновую функцию одной частицы в  $k$ -ом состоянии можно записать:

$$|\dots 1_k \dots\rangle = (-1)^{\sum(1, k-1)} \hat{a}_k^+ |\dots 0_k \dots\rangle \quad (4.49)$$

Если система состоит из многих частиц, то вакуумное состояние системы (основное состояние системы) в пространстве импульсов или волновых векторов  $k$  выглядит в виде сферы радиуса  $k_F$  (рис. 4.1).

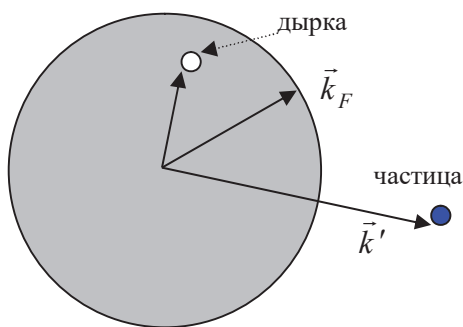


Рис. 4.1. Схематичное изображение Ферми-сферы и рождение пары частица-дырка.

Собственные функции системы большого числа частиц – плоские волны  $A_k \exp(i\vec{k}\vec{r})$ , соответствующие определенному волновому вектору  $\vec{k}$  (импульсу).

Влияние взаимодействий – это есть перевод некоторых частиц из состояний с  $k < k_F$  в состояния с большими значениями импульса  $k > k_F$ . Полезно сосредоточить внимание только на отклонении импульсного распределения от первоначального распределения Ферми. При этом удобно ввести новый термин *частица–дырка*.

Введем новые *операторы уничтожения и рождения квазичастиц* типа частица-дырка по принципу:

$$\hat{b}_k = \begin{cases} \hat{a}_k & (k > k_F) \\ \hat{a}_k^+ & (k < k_F) \end{cases} \quad (4.50)$$

$$\hat{b}_k^+ = \begin{cases} \hat{a}_k^+ & (k > k_F) \\ \hat{a}_k & (k < k_F) \end{cases} \quad (4.51)$$

Эти операторы также подчиняются антикоммутиационным соотношениям:

$$\hat{b}_k^+ \hat{b}_{k'} + \hat{b}_{k'} \hat{b}_k^+ = \delta_{kk'} \quad (4.52)$$

Волновая функция основного состояния фермионов  $|g\rangle$ :

$$|g\rangle = \prod_{k < k_F} \hat{a}_k^+ |0\rangle \quad (4.53)$$

обладает свойством  $\hat{b}_k |g\rangle = 0$ . Легко показать, что  $\langle g | g \rangle = 1$ , и таким образом при подобном описании заполненная сфера Ферми играет роль вакуумного состояния. Так, состояние системы, изображенное на рисунке, может быть записано как  $\hat{b}_k^+ \hat{b}_{k'}^+ |g\rangle$ . По сути дела мы описываем рождение и уничтожение "квазичастиц". Частицы под поверхностью Ферми – пассивные частицы и не участвуют в процессах взаимодействия до тех пор, пока не выходят из-под сферы Ферми, и, соответственно, не рождается новая квазичастица (частица-дырка).

#### 4.4. Полевые операторы рождения и уничтожения.

Нашей задачей является строгое построение теории возмущений по взаимодействию между частицами. В подавляющем большинстве случаев это взаимодействие не зависит явно от времени, и нас интересуют стационарные свойства многочастичных систем, например, энергетический

спектр, и, таким образом, можно ожидать, что теорию возмущений следует строить в стационарной форме. Так иногда поступают, однако, как оказывается, математически более удобно использовать нестационарный подход, в котором время  $t$  входит явно в уравнения. В конечном ответе полагают  $t \rightarrow 0$  или  $t \rightarrow \infty$ .

Поэтому в этой главе приступим к построению нестационарной многочастичной теории возмущений. При этом необходимо познакомиться с различными представлениями квантовой механики. Обычно представляют интерес матричные элементы операторов

$$A_{ik}(t) = \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_k \rangle \quad (4.54)$$

При этом эволюцию во времени можно вводить либо в волновую функцию, либо в оператор, либо и туда и туда. В зависимости от этого различают различные представления квантовой механики.

Для начала представим аппарат вторичного квантования в другой более удобной форме. Введем *операторы поля* частиц:

$$\begin{aligned} \hat{\psi}(x) &= \sum_i \varphi_i(x) \cdot \hat{a}_i \\ \hat{\psi}^+(x) &= \sum_i \varphi_i^*(x) \cdot \hat{a}_i^+ \end{aligned} \quad (4.55)$$

где  $\hat{a}$ ,  $\hat{a}^+$  – операторы уничтожения и рождения частицы, точка  $x$  зависит от выбранного представления – координаты, импульса и т.д.,  $\varphi_i(x)$  – волновая функция частицы в состоянии  $i$ .

Суммирование ведется по полному набору одночастичных состояний. Операторы  $\hat{\psi}(x)$  и  $\hat{\psi}^+(x)$  можно интерпретировать как операторы уничтожения и рождения частицы в данной точке пространства  $x$ .

Легко получить коммутационные соотношения для этих операторов:

$$\begin{aligned} \hat{\psi}(x)\hat{\psi}^+(x') \mp \hat{\psi}^+(x')\hat{\psi}(x) &= \delta(x - x') \\ \hat{\psi}(x)\hat{\psi}(x') \mp \hat{\psi}(x')\hat{\psi}(x) &= 0 \\ \hat{\psi}^+(x)\hat{\psi}^+(x') \mp \hat{\psi}^+(x')\hat{\psi}^+(x) &= 0 \end{aligned} \quad (4.56)$$

где верхний знак соответствует статистике Бозе, а нижний – статистике Ферми. Для примера покажем вывод одного соотношения для фермионов:

$$\begin{aligned} \{\hat{\psi}(x), \hat{\psi}^+(x')\} &= \sum_{k,k'} \varphi_k(x) \varphi_{k'}^*(x') [\hat{a}_k \hat{a}_{k'}^+ + \hat{a}_{k'}^+ \hat{a}_k] = \\ &= \sum_{k,k'} \varphi_k(x) \varphi_{k'}^*(x') \delta_{kk'} = \sum_k \varphi_k(x) \varphi_k^*(x') = \delta(x - x') \end{aligned}$$

Аналогично получаются все остальные соотношения (4.56).

Одночастичный оператор  $\hat{F}^{(1)} = \sum_a \hat{f}_a^{(1)}$ , который в представлении вторичного квантования имел вид  $\hat{F}^{(1)} = \sum_{ik} f_{ik}^{(1)} \hat{a}_i^+ \hat{a}_k$ , теперь записывается

$$F^{(1)} = \int \hat{\psi}^+(x) f^{(1)} \hat{\psi}(x) dx \quad (4.57)$$

Так, например, гамильтониан для Ферми-системы (без магнитного поля, т.е. взаимодействие в системе не зависит от спина) записывается

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \int \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla \hat{\psi}_\alpha^+(\vec{r}) \nabla \hat{\psi}_\alpha(\vec{r}) + U(\vec{r}) \hat{\psi}_\alpha^+(\vec{r}) \hat{\psi}_\alpha(\vec{r}) \right] d\vec{r} + \\ &+ \frac{1}{2} \iint \hat{\psi}_\alpha^+(\vec{r}) \hat{\psi}_\beta^+(\vec{r}') U^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') \hat{\psi}_\beta(\vec{r}') \hat{\psi}_\alpha(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' + \dots \end{aligned} \quad (4.58)$$

Оператор плотности числа частиц:

$$\begin{aligned} n(\vec{r}) &= \sum_a \delta(\vec{r} - \vec{r}_a) \\ n(\vec{r}) &= \int \hat{\psi}_\alpha^+(\vec{r}_a) \delta(\vec{r} - \vec{r}_a) \hat{\psi}_\alpha(\vec{r}_a) d\vec{r}_a = \hat{\psi}_\alpha^+(\vec{r}) \hat{\psi}_\alpha(\vec{r}) \end{aligned} \quad (4.59)$$

Оператор числа частиц

$$\hat{N} = \int \hat{n}(\vec{r}) d\vec{r} = \int \hat{\psi}_\alpha^+(\vec{r}) \hat{\psi}_\alpha(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.60)$$

Далее с помощью операторов поля мы введем функцию Грина как амплитуду перехода частицы из состояния с координатами  $\vec{r}, t$  в состояние с координатами  $\vec{r}', t'$ .

#### 4.5. Представление Шредингера.

Представление Шредингера характеризуется тем, что операторы в нем от времени не зависят, а вся временная зависимость сосредоточена в волновых функциях. Это обычное представление, наиболее часто используемое в квантовой механике, в котором нестационарное уравнение Шредингера записывается в виде:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_S(x, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi_S(x, t) \quad (4.61)$$

$$\hat{H} = \hat{H}(t)$$

Для нахождения волновой функции надо решить задачу Коши, а именно надо задать начальное условие  $\psi_S(t_0)$ . Развитие процесса во времени, т.е. эволюцию волновой функции во времени можно представить как результат действия на начальное состояние  $\psi_S(t_0)$  некоторого оператора, называемого оператором эволюции:

$$\psi_S(x, t) = \hat{U}(t, t_0) \psi_S(x, t_0) \quad (4.62)$$

Подставив (4.62) в уравнение Шредингера, получаем:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\hat{U}(t, t_0) \psi_S(t_0)] = \hat{H} \hat{U}(t, t_0) \psi_S(t_0)$$

$$i\hbar \psi_S(t_0) \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} = \hat{H} \hat{U}(t, t_0) \psi_S(t_0) \quad (4.63)$$

В силу произвольности функции начального состояния  $\psi_S(t_0)$  получаем уравнение для оператора эволюции:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} = \hat{H} \hat{U}(t, t_0) \quad (4.64)$$

Решение этого уравнения есть решение задачи Коши при условии, что  $\hat{U}(t_0, t_0) = 1$ . Формальным решением (4.64) является следующее операторное выражение:

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right) \quad (4.65)$$

где экспонента понимается в смысле разложения в степенной ряд

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right) = 1 - \frac{i\hat{H}(t - t_0)}{\hbar} + \frac{1}{2!} \left[\frac{i\hat{H}(t - t_0)}{\hbar}\right]^2 - \frac{1}{3!} \left[\frac{i\hat{H}(t - t_0)}{\hbar}\right]^3 - \dots$$

В том, что этот ряд удовлетворяет уравнению для оператора эволюции легко убедиться прямой подстановкой. Итак, когда  $t_0 = 0$ , имеем:

$$\psi_S(x, t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right) \psi_S(x, 0) \quad (4.66)$$

Представление Шредингера удобно при проведении вычислений в



общем виде, однако использование формулы для оператора эволюции в конкретных задачах достаточно сложно, т.к. при вычислении степеней гамильтониана возникает проблема некоммутативности слагаемых, описывающих кинетическую и потенциальную энергии.

В качестве примера рассмотрим свободную частицу:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}, \quad \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla \quad (4.67)$$

Уравнение Шредингера в этом случае записывается в виде:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \quad (4.68)$$

Его можно решить при начальном условии

$$\psi(t=0) = \psi_0(\vec{r}) \quad (4.69)$$

Применим к (4.69) оператор эволюции, чтобы получить волновую функцию в произвольный момент времени:

$$\psi(\vec{r}, t) = \hat{U}(t, 0) \psi_0(\vec{r}) \quad (4.70)$$

$$\hat{U}(t, 0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0) + \frac{1}{2!} \left[ \frac{i \hat{H}(t - t_0)}{\hbar} \right]^2 + \dots = \quad (4.71)$$

$$= 1 - \frac{i(t - t_0)}{2m\hbar} \hat{p}^2 + \frac{1}{2!} \left[ \frac{i(t - t_0)}{2m\hbar} \right]^2 \hat{p}^4 + \dots$$

Используем запись оператора импульса  $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla$

$$\psi(\vec{r}, t) = \left[ 1 - \frac{it}{2m\hbar} \left( \frac{\hbar}{i} \right)^2 \nabla^2 + \left\{ \frac{it}{2m\hbar} \left( \frac{\hbar}{i} \right)^2 \right\}^2 \nabla^4 + \dots \right] \psi_0(\vec{r}) \quad (4.72)$$

Для того чтобы вычислить результат действия оператора  $\nabla^{2n}$  на  $\psi_0(\vec{r})$ , представим  $\psi_0(\vec{r})$  в виде интеграла Фурье:

$$\psi_0(\vec{r}) = \int \psi_0(\vec{p}) e^{\frac{i\vec{p}\vec{r}}{\hbar}} d\left(\frac{\vec{p}}{\hbar}\right), \quad \psi_0(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \psi_0(\vec{r}) e^{-\frac{i\vec{p}\vec{r}}{\hbar}} d\vec{r} \quad (4.73)$$

$$\hat{H}^n \int \psi_0(\vec{p}) e^{\frac{i\vec{p}\vec{r}}{\hbar}} d\left(\frac{\vec{p}}{\hbar}\right) = \int \psi_0(\vec{p}) \hat{H}^n e^{\frac{i\vec{p}\vec{r}}{\hbar}} d\left(\frac{\vec{p}}{\hbar}\right) = \int \psi_0(\vec{p}) \left( \frac{p^2}{2m} \right)^n e^{\frac{i\vec{p}\vec{r}}{\hbar}} d\left(\frac{\vec{p}}{\hbar}\right) \quad (4.74)$$

$$\begin{aligned}\psi(\vec{r}, t) &= \int \psi_0(\vec{p}) \left\{ 1 - \frac{itp^2}{2m\hbar} + \frac{1}{2!} \left[ \frac{itp^2}{2m\hbar} \right]^2 - \frac{1}{3!} \left[ \frac{itp^2}{2m\hbar} \right]^3 + \dots \right\} e^{\frac{i\vec{p}\vec{r}}{\hbar}} d\left(\frac{\vec{p}}{\hbar}\right) = \\ &= \int \psi_0(\vec{p}) \exp\left(-\frac{ip^2 t}{2m\hbar}\right) e^{\frac{i\vec{p}\vec{r}}{\hbar}} d\left(\frac{\vec{p}}{\hbar}\right)\end{aligned}\quad (4.75)$$

Естественно, мы получили тот же результат, который можно получить при решении уравнения Шредингера с применением обычного разделения переменных.

Оператор эволюции обладает следующими свойствами:

$$1) \hat{U}(t_0, t_0) = 1 \quad (4.76a)$$

$$2) \hat{U}(t_0, t) = \hat{U}^+(t, t_0) \quad (4.76б)$$

$$3) \hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_1) \hat{U}(t_1, t_0) \quad (4.76в)$$

$$4) \hat{U}^+(t, t_0) = \hat{U}^{-1}(t, t_0) \quad (4.76г)$$

То есть, оператор эволюции эрмитов и унитарен. Эти свойства  $\hat{U}^+ \hat{U} = \hat{U}^{-1} \hat{U} = 1$  физически необходимы, чтобы сохранялась нормировка волновой функции:

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \langle \hat{U} \psi(t_0) | \hat{U} \psi(t_0) \rangle = \langle \psi(t_0) | \hat{U}^+ \hat{U} | \psi(t_0) \rangle = 1 \quad (4.77)$$

Итак, представление Шредингера обладает следующими свойствами:

1) Волновая функция зависит от времени  $\psi_S(x, t)$ , ее можно получать с помощью унитарного оператора  $\hat{U}(t) \equiv \hat{U}(t, 0) = \exp\left(-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right)$ , действующего на начальную волновую функцию  $\psi_S(x, 0)$ .

2) При этом все операторы, характеризующие систему, явно от времени не зависят

Возможна следующая геометрическая интерпретация представления Шредингера: задана система ортов в Гильбертовом пространстве, которая определяется системой собственных векторов (функций) операторов, образующих полный набор для данной системы. В начальный момент  $t = 0$  состояние системы определяется вектором состояния  $\psi_S(x, 0)$ . Эволюция системы во времени отвечает повороту вектора  $\psi$  в Гильбертовом про-

пространстве, при этом его длина  $\langle \psi | \psi \rangle$  остается постоянной.

#### 4.6. Представление Гейзенберга.

В данном представлении временная зависимость переносится с волновых функций на операторы. Волновые функции (векторы состояния) при этом от времени не зависят. Физический смысл состоит в следующем. В представлении Шредингера вращается вектор состояния, в представлении Гейзенберга – базис. В данном случае геометрическая интерпретация развития системы со временем: поворот системы базисных векторов в Гильбертовом пространстве относительно неподвижного вектора состояния  $\psi(x)$ . Понятно, что физически в принципе это одно и то же, иначе говоря, все результаты, естественно, должны совпадать для обоих представлений.

Рассмотрим матричный элемент:

$$\begin{aligned} A_{ik}(t) &= \langle \psi_i(t) | \hat{A} | \psi_k(t) \rangle = \langle \hat{U}(t, t_0) \psi_{i0} | \hat{A}_S | \hat{U}(t, t_0) \psi_{k0} \rangle = \\ &= \langle \psi_{i0} | \hat{U}^+(t, t_0) \hat{A}_S \hat{U}(t, t_0) | \psi_{k0} \rangle = \langle \psi_{i0} | \hat{A}_H(t) | \psi_{k0} \rangle \end{aligned} \quad (4.78)$$

где оператор в представлении Гейзенберга зависит от времени:

$$\hat{A}_H(t) = \hat{U}^+(t, t_0) \hat{A}_S \hat{U}(t, t_0) = \exp\left[\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right] \hat{A}_S \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right] \quad (4.79)$$

Получим уравнение временной эволюции для оператора в представлении Гейзенберга:

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{A}_H}{dt} &= \frac{d}{dt} [\hat{U}^+(t, t_0) \hat{A}_S \hat{U}(t, t_0)] = \\ &= \frac{d\hat{U}^+(t, t_0)}{dt} [\hat{A}_S \hat{U}(t, t_0)] + \hat{U}^+(t, t_0) \hat{A}_S \frac{d\hat{U}(t, t_0)}{dt} = \\ &= \frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{U}^+(t, t_0) \hat{A}_S \hat{U}(t, t_0) - \frac{i}{\hbar} \hat{U}^+(t, t_0) \hat{A}_S \hat{H} \hat{U}(t, t_0) = \\ &= \frac{i}{\hbar} [\hat{H} \hat{A}_H - \hat{A}_H \hat{H}] = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}_H] \end{aligned} \quad (4.80)$$

Итак, уравнение временной эволюции для операторов в Гейзенберговском представлении имеет вид *уравнения движения*:

$$\frac{d\hat{A}_H}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}_H] \quad (4.81)$$

Причину использования термина "уравнение движения" для уравнения вида (4.81) легко понять, если рассмотреть его на примере оператора импульса  $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ . Механический импульс системы  $\vec{P}$  может быть определен как среднее от оператора импульса  $\hat{p}$  по основному состоянию  $|\Phi_0\rangle$  системы, описываемой гамильтонианом (4.1). Используя коммутационные соотношения для оператора импульса и произвольной функции координат  $f(x)\hat{p} - \hat{p}f(x) = i\hbar\nabla f(x)$ , а также с учетом того тот факт, что операторы импульса и кинетической энергии коммутируют, можно формально записать

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \frac{d}{dt} \langle \Phi_0 | \hat{p} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \frac{d}{dt} \hat{p} | \Phi_0 \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \Phi_0 | [\hat{H}, \hat{p}] | \Phi_0 \rangle = -\langle \Phi_0 | \nabla U | \Phi_0 \rangle = \vec{F}$$

где  $\vec{F} = -\nabla U(\vec{r})$  обозначает вектор силы, а само полученное уравнение можно рассматривать как уравнение динамики механического движения.

Если в (4.79) выбрать  $t_0=0$ , то произвольный оператор  $\hat{F}_S$ , заданный в Шредингеровском представлении, будет иметь в представлении Гейзенберга следующий вид:

$$\hat{F}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t) \hat{F}_S \hat{U}(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right) \hat{F}_S \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right) \quad (4.82)$$

При этом  $\hat{F}_H(t=0) = \hat{F}_S$ . Следует также заметить, что гамильтонианы будут одинаковыми в обоих представлениях, поскольку операторы  $\hat{H}$  и  $\exp(i\hat{H}t)$  коммутируют:

$$\hat{H}_H = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right) \hat{H}_S \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}t\right) = \hat{H}_S \equiv \hat{H} \quad (4.83)$$

В обоих представлениях матричные элементы (т.е. вероятности переходов между состояниями под действием оператора  $\hat{F}$ ) оказываются одинаковыми. В самом деле, имеем

в представлении Шредингера:

$$\langle \psi_2(t) | \hat{F}(0) | \psi_1(t) \rangle = \langle \psi_2(t) | \hat{F}_S | \psi_1(t) \rangle = \langle \psi_2(0) e^{i\hat{H}t} | \hat{F}_S | e^{-i\hat{H}t} \psi_1(0) \rangle = F_{21}(t) \quad (4.84)$$

в представлении Гейзенберга:

$$\begin{aligned} \langle \psi_2(0) | \hat{F}_H(t) | \psi_1(0) \rangle &= \langle \psi_2(0) | e^{i\hat{H}t} \hat{F}_H(0) e^{-i\hat{H}t} | \psi_1(0) \rangle = \\ &= \langle \psi_2(0) e^{i\hat{H}t} | \hat{F}_S | e^{-i\hat{H}t} \psi_1(0) \rangle = F_{21}(t) \end{aligned} \quad (4.85)$$

Таким образом, когда в гамильтониан  $\hat{H}$  добавляется какое-либо новое взаимодействие  $\hat{V}$ , то в результате имеем:

1). В представлении Шредингера операторы остаются постоянными, а оператор  $\hat{V}$  влияет на волновую функцию, приводя к новым матричным элементам, зависящим от времени и при этом полученным со старыми операторами, но новыми волновыми функциями.

2). В представлении Гейзенберга взаимодействие меняет операторы, оставляя волновые функции неизменными, что приводит к новым матричным элементам, зависящим от времени и при этом полученным со старыми волновыми функциями и новыми операторами.

Важно, что Гейзенберговские операторы  $\hat{F}_H(x, t)$ , вообще говоря, не удовлетворяют правилам коммутации, которые выполнялись для Шредингеровских операторов  $\hat{F}_S(x)$ , например, для полевых операторов рождения и уничтожения. Однако если они берутся в один момент времени  $t$ , то правила коммутации совпадают со Шредингеровскими.

#### 4.7. Представление взаимодействия.

Важность этого представления заключается в том, что именно оно положено в основу квантовой теории взаимодействующих полей и квантовой теории систем многих частиц. В представлении взаимодействия и операторы и волновые функции зависят от времени.

Очень часто Гамильтониан системы можно разбить на две части:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}} \quad (4.86)$$

где

$$\hat{H}_0 = \sum_k \varepsilon_k \hat{a}_k \hat{a}_k^\dagger \quad (4.87)$$

невозмущенный гамильтониан, приведенный к диагональному виду. Вто-

рой оператор может описывать взаимодействие между частицами

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{klmn} \langle kl | \hat{V} | mn \rangle \hat{a}_k^+ \hat{a}_l^+ \hat{a}_n \hat{a}_m \quad (4.88)$$

Определим в представлении взаимодействия волновую функцию следующим унитарным преобразованием:

$$\begin{aligned} \psi_I(x, t) &= \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \psi_S(x, 0) = \\ &= \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \phi_H(x) \end{aligned} \quad (4.89)$$

Важно, что под одной экспонентой записать эти операторы нельзя, поскольку в общем случае операторы  $\hat{H}_0$  и  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}}$  не коммутируют, и, следовательно, равенство  $\exp\left(\frac{i}{\hbar} (\hat{H}_0 + \hat{H})\right) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}\right)$  не выполняется.

Определим в представлении взаимодействия произвольный оператор:

$$\hat{F}_I(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \hat{F}_S \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \quad (4.90)$$

где в отличие от оператора в Гейзенберговском представлении  $\hat{F}_H(t)$  в экспоненту входит не полный гамильтониан  $\hat{H}$ , а его невозмущенная часть  $\hat{H}_0$ . В представлении взаимодействия матричный элемент, определяющий вероятность перехода между квантовыми состояниями  $|1\rangle$  и  $|2\rangle$  под действием оператора  $\hat{F}$ , равен

$$\begin{aligned} \langle \psi_2(t) | \hat{F}_I(t) | \psi_1(t) \rangle &= \left\langle \psi_2(0) e^{\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \left| e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{F}_S e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \right| e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} \psi_1(0) \right\rangle = \\ &= \left\langle \psi_2(0) \exp\left(\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) \hat{F}_S \exp\left(-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) \psi_1(0) \right\rangle = F_{21}(t) \end{aligned} \quad (4.91)$$

что в точности соответствует результатам (4.84)-(4.85), полученным в Шредингеровском и Гейзенберговском представлениях.

Уравнение временной эволюции (уравнение движения) для оператора  $\hat{F}_I$  определяется аналогично уравнению (4.81) для представления Гейзенберга:

$$\frac{d\hat{F}_I}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0, \hat{F}_I] \quad (4.92)$$

Таким образом, временная эволюция операторов динамических переменных в представлении взаимодействия обусловлена только "невозмущенным" гамильтонианом.

Получим, в качестве примера, операторы рождения и уничтожения в представлении взаимодействия, используя уравнение движения (4.92):

$$\frac{d\hat{a}_k}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0, \hat{a}_k] = \frac{i}{\hbar} (\hat{H}_0 \hat{a}_k - \hat{a}_k \hat{H}_0) \quad (4.93)$$

Вычислим коммутатор

$$[\hat{H}_0, \hat{a}_k] = \left[ \sum_j \varepsilon_j \hat{a}_j^+ \hat{a}_j, \hat{a}_k \right] = \sum_j \varepsilon_j [\hat{a}_j^+ \hat{a}_j, \hat{a}_k] \quad (4.94)$$

используя коммутативные соотношения (4.44), в частности  $\{\hat{a}_i^+, \hat{a}_k\} = \delta_{ik}$ ,  $\{\hat{a}_i, \hat{a}_k\} = \{\hat{a}_i^+, \hat{a}_k^+\} = 0$ , вычисляем коммутатор:

$$\begin{aligned} [\hat{a}_j^+ \hat{a}_j, \hat{a}_k] &= \hat{a}_j^+ \hat{a}_j \hat{a}_k - \hat{a}_k \hat{a}_j^+ \hat{a}_j = -\hat{a}_j^+ \hat{a}_k \hat{a}_j - \hat{a}_k \hat{a}_j^+ \hat{a}_j = \\ &= \hat{a}_k \hat{a}_j^+ \hat{a}_j - \hat{a}_k \hat{a}_j^+ \hat{a}_j - \delta_{kj} \hat{a}_j = -\delta_{kj} \hat{a}_j \end{aligned} \quad (4.96)$$

Таким образом, получаем следующее уравнение

$$\frac{d\hat{a}_j}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \varepsilon_j \hat{a}_j \quad (4.97)$$

Решение этого уравнения для оператора уничтожения в представлении взаимодействия имеет вид:

$$\hat{a}_{jI}(t) = e^{-i\omega_j t} \hat{a}_j(0) = e^{-i\omega_j t} \hat{a}_{jS} \quad (4.98)$$

Здесь  $\omega_j = \frac{\varepsilon_j}{\hbar}$ . Аналогично, для оператора рождения получаем:

$$\hat{a}_{jI}^+(t) = e^{i\omega_j t} \hat{a}_j^+(0) = e^{i\omega_j t} \hat{a}_{jS}^+ \quad (4.99)$$

Получим теперь уравнение, которому подчиняется вектор состояния  $\psi_I(x, t)$  в представлении взаимодействия.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \psi_I}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \left( \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \psi_S \right) = \left( \frac{\partial}{\partial t} \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \right) \psi_S + \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \frac{\partial}{\partial t} \psi_S = \\
&= \frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \psi_S + \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \left( -\frac{i}{\hbar} (\hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}}) \psi_S \right) = \\
&= \frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \psi_I - \frac{i}{\hbar} \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) (\hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}}) \exp\left(-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \psi_I = \\
&= \frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \psi_I - \frac{i}{\hbar} \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \hat{H}_0 \exp\left(-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \psi_I - \\
&\quad - \frac{i}{\hbar} \exp\left(\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \hat{H}_{\text{int}} \exp\left(-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \psi_I = \\
&= \frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \psi_I - \frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \psi_I - \frac{i}{\hbar} \hat{H}_{\text{int}}(t) \psi_I = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{\text{int}}(t) \psi_I
\end{aligned} \tag{4.100}$$

Следовательно, уравнение Шредингера можно переписать:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_I(t)}{\partial t} = \hat{H}_{\text{int}}(t) \psi_I(t) \tag{4.101}$$

где зависящий от времени гамильтониан  $\hat{H}_{\text{int}}(t) \equiv \hat{H}_{\text{int}I}(t)$  в представлении взаимодействия:

$$\hat{H}_{\text{int}I}(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \hat{H}_{\text{int}S} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \tag{4.102}$$

Таким образом, вектор состояния меняется за счет части полного гамильтониана, отвечающей за взаимодействие частиц. В представлении взаимодействия все операторы имеют тот же вид, что и Гейзенберговские операторы для соответствующей невзаимодействующей системы, а волновая функция удовлетворяет уравнению Шредингера с гамильтонианом  $\hat{H}_{\text{int}}$ .

Если  $\hat{H}_{\text{int}} = 0$ , то представление взаимодействия совпадает с представлением Гейзенберга. Если же  $\hat{H}_{\text{int}} \neq 0$ , то оператор  $\hat{H}_0$  вводит временную зависимость в операторы, а оператор  $\hat{H}_{\text{int}}$  — в вектора состояния системы.

Аналогично представлению Шредингера, в представлении взаимо-



действия, в котором волновая функция удовлетворяет соотношению

$$\begin{aligned}
\Psi_I(x, t) &= \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \Psi_S(x, t) = \\
&= \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} (\hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}})(t - t_0)\right) \Psi_S(x, t_0) = \\
&= \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} (\hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}})(t - t_0)\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t_0\right) \Psi_I(x, t_0)
\end{aligned} \tag{4.103}$$

может быть введен оператор временной эволюции  $\hat{S}(t, t_0)$ :

$$\Psi_I(x, t) = \hat{S}(t, t_0) \Psi_I(x, t_0) \tag{4.104}$$

определенный как

$$\hat{S}(t, t_0) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} (\hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}})(t - t_0)\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t_0\right) \tag{4.105}$$

для которого в результате дифференцирования по времени

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} S(t, t_0) &= \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) (\hat{H} - \hat{H}_0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) S(t, t_0) = \\
&= \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \hat{H}_{\text{int}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) S(t, t_0) = \hat{H}_{\text{int}}(t) S(t, t_0)
\end{aligned} \tag{4.106}$$

получаем уравнение:

$$i\hbar \frac{\partial S(t, t_0)}{\partial t} = \hat{H}_{\text{int}}(t) S(t, t_0) \tag{4.107}$$

при условии  $\hat{S}(t_0, t_0) = 1$ . Однако, данное уравнение так просто, как уравнение для оператора  $\hat{U}(t, t_0)$  в представлении Шредингера (4.65), проинтегрировать нельзя, даже формально. Причина – отсутствие коммутативности операторов  $\hat{H}_{\text{int}}(t)$  и  $\hat{H}_{\text{int}}(t')$  в разные моменты времени. В силу этого решение уравнения движения в представлении взаимодействия требует принципиально нового подхода, который будет описан в следующей главе.

## Глава 5. Нестационарная теория возмущений. Диаграммная техника.

### 5.1. Разложение S–матрицы.

#### 5.1.1. Оператор эволюции $\hat{S}(t, t_0)$ .

Итак, согласно (4.104), в представлении взаимодействия временная зависимость волновой функции  $\psi_I(t)$  может быть представлена как результат действия оператора временной эволюции:

$$\psi_I(t) = \hat{S}(t, t_0) \psi_I(t_0) \quad (5.1)$$

Оператор эволюции подчиняется уравнению (4.107)

$$i\hbar \frac{\partial \hat{S}(t, t_0)}{\partial t} = \hat{H}_{\text{int}}(t) \hat{S}(t, t_0) \quad (5.2)$$

и при этом должно выполняться очевидное условие:

$$\hat{S}(t_0, t_0) = 1 \quad (5.3)$$

К сожалению, уравнение (5.2) непосредственно проинтегрировать таким же способом, как уравнение (4.64) для оператора  $\hat{U}(t, t_0)$  в представлении Шредингера (4.65) нельзя даже формально. Причина этого состоит в отсутствии коммутативности операторов  $\hat{H}_{\text{int}}(t)$  и  $\hat{H}_{\text{int}}(t')$  в разные моменты времени:

$$[\hat{H}_{\text{int}}(t), \hat{H}_{\text{int}}(t')] \neq 0 \quad (5.4)$$

Найдем сначала формулу (формальную) для оператора эволюции  $\hat{S}(t, t_0)$ , а потом получим разложение в виде ряда, чрезвычайно важное в приложениях теории многих тел. Пользуясь результатами предыдущего параграфа, согласно (4.105), имеем:

$$\psi_I(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \psi_S(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} (\hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}})(t - t_0)\right) \psi_S(t_0) \quad (5.5)$$

Далее, учитывая, что, согласно определению  $\psi_I(x, t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \psi_S(x, t)$

для любого  $t$ , в том числе и для  $t=t_0$ , имеем следующее соотношение

$$\psi_I(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} (\hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}})(t - t_0)\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t_0\right) \psi_I(t_0) \quad (5.6)$$

Таким образом, из сравнения с (5.1) получаем выражение для оператора  $\hat{S}(t, t_0)$ :

$$\hat{S}(t, t_0) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} (\hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}})(t - t_0)\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t_0\right) \quad (5.7)$$

Отметим, что в силу условия (5.4) произведение трех экспонент нельзя записать в виде одной экспоненты.

Свойства оператора  $\hat{S}(t, t_0)$  аналогичны свойствам (4.76) оператора эволюции  $\hat{U}(t, t_0)$ :

1.  $\hat{S}(t_0, t_0) = 1$
2.  $\hat{S}^+(t, t_0) = \hat{S}(t_0, t)$  (эрмитовость)
3.  $\hat{S}(t, t_0) = \hat{S}(t, t_1) \hat{S}(t_1, t_0)$ ,  $t > t_1 > t_0$  (правило умножения) (5.8)
4.  $\hat{S}^+(t, t_0) = \hat{S}^{-1}(t, t_0)$  (унитарность)

Последнее соотношение необходимо для сохранения нормировки волновой функции  $\psi_I(t)$ .

Получим решение уравнения (5.2) для оператора эволюции  $\hat{S}(t, t_0)$  в виде ряда. Для этого сначала сведем это уравнение к эквивалентному интегральному уравнению:

$$\hat{S}(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_{\text{int}}(t_1) \hat{S}(t_1, t_0) dt_1 \quad (5.9)$$

Будем решать это уравнение методом последовательных итераций. Стартуем с нулевого приближения:

$$\hat{S}^{(0)}(t, t_0) = 1 \quad (5.10)$$

Подставляем (5.10) в (5.9) и получаем первое приближение для оператора:

$$\hat{S}^{(1)}(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_{\text{int}}(t_1) \hat{S}^{(0)}(t_1, t_0) dt_1 \equiv 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_{\text{int}}(t_1) dt_1 \quad (5.11)$$

Во втором порядке теории возмущений имеем:

$$\begin{aligned}\hat{S}^{(2)}(t, t_0) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_{\text{int}}(t_1) \hat{S}^{(1)}(t_1, t_0) dt_1 = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_{\text{int}}(t_1) \left[ 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_1} \hat{H}_{\text{int}}(t_2) dt_2 \right] dt_1 = \\ &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_{\text{int}}(t_1) dt_1 + \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t \hat{H}_{\text{int}}(t_1) dt_1 \int_{t_0}^{t_1} \hat{H}_{\text{int}}(t_2) dt_2\end{aligned}\quad (5.12)$$

Продолжая последовательные подстановки, получаем по индукции

$$\hat{S}(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \hat{S}_n(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t \hat{H}_{\text{int}}(t_1) dt_1 \int_{t_0}^{t_1} \hat{H}_{\text{int}}(t_2) dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} \hat{H}_{\text{int}}(t_n) dt_n \quad (5.13)$$

Видно, что в  $n$ -ом члене суммы интегрирование производится в  $n$ -мерном пространстве по области:

$$t > t_1 > t_2 > \dots > t_{n-1} > t_n.$$

Для более удобной записи членов ряда для  $\hat{S}(t, t_0)$  введем *оператор временного упорядочения (оператор хронологизации)*:

$$\hat{T}[\hat{A}_1(t_1)\hat{A}_2(t_2)\dots\hat{A}_n(t_n)]$$

Его действие приводит к перестановке операторов таким образом, что времена их действия возрастают справа налево. То есть вначале на правое поле действует оператор с самым ранним временем, а последним – с самым поздним временем.

Для фермионов необходимо дополнительно доопределить действие оператора упорядочения по времени  $\hat{T}$ . Для ферми-операторов под  $\hat{T}$  – произведением следует понимать их произведение слева направо в порядке убывания времени, умноженное на  $(-1)^P$ , где  $P$  – число перестановок операторов, в результате которых получается хронологическое произведение операторов. Так, например, действие этого оператора на два зависящих от времени оператора равно:

$$\hat{T}\{\hat{F}_1(t_1)\hat{F}_2(t_2)\} = \begin{cases} \hat{F}_1(t_1)\hat{F}_2(t_2), & t_1 > t_2 \\ -\hat{F}_2(t_2)\hat{F}_1(t_1), & t_2 > t_1 \end{cases} \quad (5.14)$$

Это справедливо как для операторов в представлении взаимодействия, так и для Гейзенберговских операторов.

Перебирая все возможные перестановки, можно показать, что  $n$ -й член разложения  $S$ -матрицы (5.13) равен:

$$\hat{S}_n(t, t_0) = \frac{1}{n!} \left( \frac{-i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{T} \{ \hat{H}_{\text{int}}(t_1) \hat{H}_{\text{int}}(t_2) \dots \hat{H}_{\text{int}}(t_n) \} \quad (5.15)$$

Здесь все интегралы записаны с одинаковыми пределами интегрирования, однако оператор временного упорядочения расставляет операторы в правильном порядке. Тогда всю  $S$ -матрицу можно записать в символическом виде:

$$\hat{S}(t, t_0) = \hat{T} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_{\text{int}}(t') dt' \right\} \quad (5.16)$$

Для дальнейшего изложения необходимо пояснить, каким образом происходит включение взаимодействия и что происходит с системой при его включении. Для этого используем так называемую *адиабатическую гипотезу*.

### 5.1.2. Адиабатическая гипотеза.

Нестационарная теория возмущений применима, если первоначально система находилась в заданном невозмущенном состоянии, а потом возмущение некоторым образом включается. Обычно взаимодействие не зависит от времени, и при использовании теории возмущений в нестационарной форме могут появиться проблемы, связанные со сходимостью интегралов. Поэтому в операторе взаимодействия искусственно вводят временную зависимость  $\hat{H}_{\text{int}}(t) = e^{\alpha t} \hat{V}_{\text{int}}$ :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 + e^{\alpha t} \hat{V}_{\text{int}}, & t < 0 \\ \hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{V}_{\text{int}}, & t > 0 \end{aligned} \quad (5.17)$$

Отметим, что в случае, если оказывается необходимым, чтобы на  $t \rightarrow +\infty$  взаимодействие асимптотически спадало, вводят зависимость  $\hat{H} = \hat{H}_0 + e^{-\alpha t} \hat{V}_{\text{int}}$ ,  $t \rightarrow +\infty$ .

Таким образом, на промежутке времени  $[-\infty, 0]$  происходит включение взаимодействия. Переходя к нестационарному случаю, положим  $\alpha \rightarrow 0$ , т.е. взаимодействие включается бесконечно медленно.

Адиабатическая гипотеза предполагает, что можно пользоваться гамильтонианом (5.17) и в окончательных формулах переходить к пределу

$\alpha \rightarrow 0$ . Для основного состояния адиабатическая гипотеза, по-видимому, верна. Под действием возмущения  $V_{\text{int}}$  система из основного состояния не переходит в возбужденное состояние (если только  $V_{\text{int}}$  не притяжение, где основное состояние качественно отличается от такового для невзаимодействующей системы). В то же время для возбужденных состояний адиабатическая гипотеза, по-видимому, не верна.

Пусть  $\Phi_0$  – волновая функция системы в основном состоянии в Гейзенберговском представлении при  $t \rightarrow -\infty$ . При включении взаимодействия происходит изменение вектора состояния  $\Phi_0 \rightarrow \psi_0$ , где  $\psi_0$  – волновая функция основного состояния системы с взаимодействием.

В представлении взаимодействия имеем (см (4.101) и (4.104))

$$i\hbar \frac{\partial \psi_I}{\partial t} = \hat{H}_{\text{int}}(t) \psi_I \quad (5.18)$$

$$\psi_I(t) = \hat{S}(t, t_0) \psi_I(t_0) \quad (5.19)$$

Далее за начало отсчета берем момент времени  $t_0 \rightarrow -\infty$ , когда взаимодействие отсутствовало:

$$\psi_I(t) = \hat{S}(t, -\infty) \psi_I(-\infty) = \hat{S}(t, -\infty) \Phi_0 \quad (5.20)$$

т.к.  $\hat{H}(-\infty) = \hat{H}_0$ . В момент времени  $t = 0$ , когда взаимодействие включено полностью, имеем:

$$\psi_I(t=0) = \psi_S(t=0) = \psi_0 = \hat{S}(0, -\infty) \Phi_0 \quad (5.21)$$

При вычислении  $\hat{S}(0, -\infty)$  надо сначала вычислить  $\hat{S}_\alpha(0, -\infty)$ , а потом перейти к пределу

$$\hat{S}(0, -\infty) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \hat{S}_\alpha(0, -\infty) \quad (5.22)$$

иначе возникает расходимость на нижнем пределе.

Выразим энергию основного состояния с помощью оператора эволюции:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \Phi_0 &= E_0 \Phi_0 \\ (\hat{H}_0 + \hat{V}_{\text{int}}) \psi_0 &= E \psi_0 \end{aligned} \quad (5.23)$$

Помножим последнее равенство на  $\langle \Phi_0 |$  и проинтегрируем:

$$\langle \Phi_0 | \hat{V}_{\text{int}} | \Psi_0 \rangle = E \langle \Phi_0 | \Psi_0 \rangle - \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle = (E - E_0) \langle \Phi_0 | \Psi_0 \rangle \quad (5.24)$$

Отсюда получаем выражение для сдвига энергии основного состояния вследствие взаимодействия (теорема Гелл-Мана – Лоу):

$$\Delta E = E - E_0 = \frac{\langle \Phi_0 | \hat{V}_{\text{int}} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Psi_0 \rangle} = \frac{\langle \Phi_0 | \hat{V}_{\text{int}} \hat{S}(0, -\infty) | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \hat{S}(0, -\infty) | \Phi_0 \rangle} \quad (5.25)$$

Для адиабатического включения имеем:

$$\Delta E = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{V}_{\text{int}} \hat{S}_\alpha(0, -\infty) | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \hat{S}_\alpha(0, -\infty) | \Phi_0 \rangle} = i\hbar \lim_{\alpha \rightarrow 0} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \ln \langle \Phi_0 | \hat{S}_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle \right\}_{t=0} \quad (5.26)$$

Докажем формулу (5.26):

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \ln \langle \Phi_0 | \hat{S}_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle &= i\hbar \frac{\langle \Phi_0 | \frac{\partial}{\partial t} \hat{S}_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \hat{S}_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle} = \\ &= \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}_{\text{int}}(t) \hat{S}_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \hat{S}_\alpha(t, -\infty) | \Phi_0 \rangle} \end{aligned} \quad (5.27)$$

Поскольку при  $t=0$  имеем  $\hat{H}_{\text{int}}(t) = \hat{V}_{\text{int}}$ , формула (5.26) доказана.

Вспомним, что связь волновой функции в представлении взаимодействия с волновыми функциями в представлении Шредингера имеет вид:

$$\Psi_I(x, t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \Psi_S(x, t) \quad (5.28)$$

Для операторов, соответственно:

$$\hat{F}_I(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \hat{F}_S \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \quad (5.29)$$

Найдем связь между представлением взаимодействия и Гейзенберговским представлением. Удобно ввести предположение об адиабатическом включении взаимодействия. Т.е. в момент  $t_0 = -\infty$  взаимодействие отсутствовало, а потом бесконечно медленно включалось. Предположим:

$$\Phi_{\text{int}}(t) = \hat{S}(t, -\infty) \Phi_H = \hat{S}(t) \Phi_H \quad (5.30)$$

где  $\hat{S}(t) = \hat{S}(t, -\infty)$ .

Поскольку при  $t_2 > t_1$  и  $t_1 > t_0$

$$\hat{S}(t_2, t_1)\hat{S}(t_1, t_0) = \hat{S}(t_2, t_0) \quad (5.31)$$

то, устремляя  $t_0 = -\infty$ , получаем соотношение:

$$\hat{S}(t_2, t_1) = \hat{S}(t_2)\hat{S}^{-1}(t_1) \quad (5.32)$$

Соотношение между операторами в представлении взаимодействия и Гейзенберговскими операторами (т.е. зависящими от времени операторами) определяется формулой

$$\hat{F}_H(t) \equiv \tilde{F}(t) = \hat{S}^{-1}(t)\hat{F}_{\text{int}}(t)\hat{S}(t) \quad (5.33)$$

Соотношение (5.33) может быть легко проверено:

$$\langle \Phi_0 | \hat{F}_H(t) | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{S}^{-1}(t)\hat{F}_{\text{int}}(t)\hat{S}(t) | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_{\text{int}} | \hat{F}_{\text{int}}(t) | \Phi_{\text{int}} \rangle \quad (5.34)$$

Для дальнейшего рассуждения необходимо знать среднее значение от операторов по основному состоянию. Хронологические произведения от нескольких Гейзенберговских операторов (для которых в дальнейшем, будет использовано обозначение вида  $\tilde{F}(t)$ , как в формуле (5.33), для обеспечения их различия с соответствующими операторами в представлении взаимодействия  $\hat{F}(t)$ ), усредненных по основному состоянию  $\Phi_H = \Phi_0$  (при  $t > t_1 > t_2 > \dots$ ):

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_0 | \hat{T} \{ \tilde{A}(t) \tilde{B}(t_1) \tilde{C}(t_2) \dots \} | \Phi_0 \rangle = \\ & = \langle \Phi_0 | \hat{S}^{-1}(t) \hat{A}(t) \hat{S}(t) \hat{S}^{-1}(t_1) \hat{B}(t_1) \hat{S}(t_1) \hat{S}^{-1}(t_2) \hat{C}(t_2) \dots | \Phi_0 \rangle = \\ & = \langle \Phi_0 | \hat{S}^{-1}(\infty) \hat{S}(\infty, t) \hat{A}(t) \hat{S}(t, t_1) \hat{B}(t_1) \hat{S}(t_1, t_2) \hat{C}(t_2) \dots | \Phi_0 \rangle = \\ & = \langle \Phi_0 | \hat{S}^{-1}(\infty) \hat{T} \{ \hat{A}(t) \hat{B}(t_1) \hat{C}(t_2) \dots \hat{S}(\infty) \} | \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (5.35)$$

Очевидно, что преобразование к последнему виду не зависит от порядка времен, т.е. справедливо в любом случае. Теперь необходимо определить величину

$$\langle \Phi_0 | \hat{S}^{-1}(\infty) = \Phi_0^* \hat{S}^{-1}(\infty) = (\hat{S}(\infty) \Phi_0)^* = \langle \hat{S}(\infty) \Phi_0 | \quad (5.36)$$

т.е. результат действия оператора  $S(\infty)$  на функцию основного состояния. Исходя из (5.30), имеем:

$$\Phi_{\text{int}}(-\infty) = \hat{S}(-\infty, -\infty) \Phi_0 = \Phi_0 \quad (5.37)$$



$$\varphi_{\text{int}}(\infty) = \hat{S}(\infty, -\infty)\Phi_0 = \hat{S}(\infty)\Phi_0 \quad (5.38)$$

Таким образом,  $\hat{S}(\infty)\Phi_0$  представляет собой функцию  $\varphi_{\text{int}}(\infty)$ , которая получилась из функции основного состояния  $\varphi_{\text{int}}(-\infty)$  в результате адиабатического включения взаимодействия между частицами. Известно, что основное состояние системы, т.е. состояние, в котором энергия минимальна, обязательно невырождено. При этом, согласно общим принципам квантовой механики, система, находящаяся в некотором невырожденном стационарном состоянии, не может перейти в другое состояние под влиянием бесконечно медленного возмущения. Следовательно, приходим к выводу, что функция  $\varphi_{\text{int}}(\infty) = \hat{S}(\infty)\Phi_0$  может отличаться от  $\Phi_0$  только фазовым множителем:

$$\varphi_{\text{int}}(\infty) = \hat{S}(\infty, -\infty)\Phi_0 = \hat{S}(\infty)\Phi_0 = e^{i\delta}\Phi_0 = e^{i\delta}\varphi_{\text{int}}(-\infty) \quad (5.39)$$

где

$$e^{i\delta} = \langle \Phi_0 | \hat{S}(\infty, -\infty) | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{S}(\infty) | \Phi_0 \rangle \quad (5.40)$$

Иначе говоря, можно записать:

$$\varphi_{\text{int}}^*(\infty) = [\hat{S}(\infty)\Phi_0]^* = \Phi_0^* e^{-i\delta} = \frac{\Phi_0^*}{e^{i\delta}} = \frac{\Phi_0^*}{\langle \Phi_0 | \hat{S}(\infty) | \Phi_0 \rangle} \quad (5.41)$$

Тогда связь между усреднениями по основному состоянию от произведения Гейзенберговских операторов и операторов в представлении взаимодействия имеет вид

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \hat{T} \{ \tilde{A}(t) \tilde{B}(t_1) \tilde{C}(t_2) \dots \} | \Phi_0 \rangle &= \langle \Phi_0 | \hat{S}^{-1}(\infty) \hat{T} \{ \hat{A}(t) \hat{B}(t_1) \hat{C}(t_2) \dots \hat{S}(\infty) \} | \Phi_0 \rangle = \\ &= \frac{\langle \Phi_0 | \hat{T} \{ \hat{A}(t) \hat{B}(t_1) \hat{C}(t_2) \dots \hat{S}(\infty) \} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \hat{S}(\infty) | \Phi_0 \rangle} \end{aligned} \quad (5.42)$$

Это заключение справедливо только для усреднения по основному состоянию системы, так как любой другой уровень энергии системы многократно вырожден, и в результате столкновений между частицами система переходит, вообще говоря, в другое состояние и, таким образом, при усреднении по возбужденному состоянию оказывается справедлива формула (5.35), а не (5.42).

## 5.2. Функция Грина.

Одночастичная функция Грина, или иначе *пропагатор*, является одной из важнейших характеристик многочастичных систем. С ее помощью могут быть найдены такие характеристики системы как энергетический спектр, распределение частиц по импульсам, средние значения операторов и т.д. Для функции Грина хорошо разработана диаграммная техника.

Введем функцию Грина следующим образом:

$$G_{\alpha\beta}(x, x') = -i \langle \hat{T} \{ \hat{\psi}_{\alpha}^{(H)}(x) \hat{\psi}_{\beta}^{(H)+}(x') \} \rangle = -i \langle \hat{T} \{ \hat{\Psi}_{\alpha}(x) \hat{\Psi}_{\beta}^{+}(x') \} \rangle \quad (5.43)$$

Здесь и далее в этом параграфе используем *атомную систему единиц* ( $e = m = \hbar = 1$ ). Под  $x$  (или  $x'$ ) будем понимать совокупность четырех переменных, координаты  $\vec{r}$  и времени  $t$ , а под  $\alpha, \beta$  – соответствующие проекции спина частицы. В принципе, при записи спиновые индексы можно опустить, так как  $G_{\alpha\beta} = G \cdot \delta_{\alpha\beta}$  в отсутствие ферромагнетизма и внешнего магнитного поля. Операторы поля  $\hat{\psi}_{\alpha}^{(H)} = \hat{\Psi}_{\alpha}$ ,  $\hat{\psi}_{\beta}^{(H)+} = \hat{\Psi}_{\beta}^{+}$  многочастичной системы записаны в представлении Гейзенберга. Операция  $\langle \rangle$  означает усреднение по основному состоянию взаимодействующей системы в представлении Гейзенберга:

$$\langle \dots \rangle = \langle \Phi_0 | \dots | \Phi_0 \rangle \quad (5.44)$$

Оператор  $\hat{T}$  – оператор временного упорядочения. Напомним еще раз его действие:

$$\hat{T} \{ \hat{F}_1(t_1) \hat{F}_2(t_2) \} = \begin{cases} \hat{F}_1(t_1) \hat{F}_2(t_2), & t_1 > t_2 \\ -\hat{F}_2(t_2) \hat{F}_1(t_1), & t_2 > t_1 \end{cases} \quad \text{для ферми-операторов} \quad (5.45)$$

$$\hat{T} \{ \hat{B}_1(t_1) \hat{B}_2(t_2) \} = \begin{cases} \hat{B}_1(t_1) \hat{B}_2(t_2), & t_1 > t_2 \\ \hat{B}_2(t_2) \hat{B}_1(t_1), & t_2 > t_1 \end{cases} \quad \text{для бозе-операторов} \quad (5.46)$$

Физический смысл функции Грина – амплитуда перехода частицы из одной точки пространства и времени в другую.

Покажем, как с помощью функции Грина вычислить матричный элемент одночастичного оператора. В самом деле, имеем:

$$\langle \hat{F}_1 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{F}_1 | \Phi_0 \rangle$$

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_i \hat{f}_i^{(1)} = \int \hat{\psi}^+(x) \hat{f}^{(1)} \hat{\psi}(x) d\vec{r}$$

$$\langle \hat{F}_1 \rangle = \langle \Phi_0 | \int \hat{\psi}^+(x) \hat{f}^{(1)} \hat{\psi}(x) d\vec{r} | \Phi_0 \rangle = \pm i \int \left[ \lim_{\substack{t' \rightarrow t+0 \\ \vec{r}' \rightarrow \vec{r}}} \hat{f}_{\alpha\beta}^{(1)} G_{\alpha\beta}(x, x') \right] d\vec{r} \quad (5.47)$$

При этом знак “+” справедлив для Бозе-частиц, а знак “-” – для Ферми-частиц. Например, плотность числа частиц записывается:

$$n(x) = \langle \Phi_0 | \hat{\psi}^+(x) \hat{\psi}(x) | \Phi_0 \rangle = \pm i \lim_{\substack{t' \rightarrow t+0 \\ \vec{r}' \rightarrow \vec{r}}} G_{\alpha\alpha}(x, x') \quad (5.48)$$

Плотность потока частиц равна:

$$\vec{j}(x) = \pm \frac{1}{m} \lim_{\substack{t' \rightarrow t+0 \\ \vec{r}' \rightarrow \vec{r}}} (\nabla_{\vec{r}} - \nabla_{\vec{r}'}) G_{\alpha\alpha}(x, x') \quad (5.49)$$

Гриновскую функцию можно вычислять с помощью, так называемой диаграммной техники, которая обладает значительными преимуществами перед теорией возмущений в обычной форме.

### 5.3. Функция Грина невзаимодействующих частиц.

#### 5.3.1. Определение функции Грина.

Рассмотрим систему невзаимодействующих частиц. В этом случае функция Грина равна (опустим спиновые индексы, т.к.  $G_{\alpha\beta} \sim \delta_{\alpha\beta}$  в отсутствии ферромагнетизма и внешнего магнитного поля):

$$G^{(0)}(x, x') = -i \langle \Phi_0 | \hat{T} \{ \hat{\psi}(x) \hat{\psi}^+(x') \} | \Phi_0 \rangle = \begin{cases} -i \langle \Phi_0 | \hat{\psi}(x) \hat{\psi}^+(x') | \Phi_0 \rangle, & t > t' \\ i \langle \Phi_0 | \hat{\psi}^+(x') \hat{\psi}(x) | \Phi_0 \rangle, & t < t' \end{cases} \quad (5.50)$$

Для  $t > t'$  можем записать (см (4.99)) следующее:

$$\begin{aligned}
G^{(0)}(x, x') &= i \langle \Phi_0 | \hat{\psi}(x) \hat{\psi}^+(x') | \Phi_0 \rangle = \\
&= -i \langle \Phi_0 | \sum_k \hat{a}_k \varphi_k(\vec{r}) e^{-iE_k t} \sum_{k'} \hat{a}_{k'}^+ \varphi_{k'}^*(\vec{r}') e^{iE_{k'} t'} | \Phi_0 \rangle = \\
&= -i \sum_{k, k'} \varphi_k(\vec{r}) \varphi_{k'}^*(\vec{r}') e^{i(E_{k'} t' - E_k t)} \langle \Phi_0 | \hat{a}_k \hat{a}_{k'}^+ | \Phi_0 \rangle = \\
&= -i \sum_{k, k'} \varphi_k(\vec{r}) \varphi_{k'}^*(\vec{r}') e^{i(E_{k'} t' - E_k t)} \langle \hat{a}_k^+ \Phi_0 | \hat{a}_{k'}^+ \Phi_0 \rangle = -i \sum_{k > k_F} \varphi_k(\vec{r}) \varphi_k^*(\vec{r}') e^{iE_k(t'-t)}
\end{aligned} \tag{5.51}$$

Итак, получаем при  $t > t'$  так называемую *частичную* функцию Грина:

$$G^{(0)}(x, x') = -i \sum_{k > k_F} \varphi_k(\vec{r}) \varphi_k^*(\vec{r}') e^{iE_k(t'-t)} \tag{5.52}$$

Аналогично для  $t' > t$  получаем *дырочную* функцию Грина:

$$G^{(0)}(x, x') = i \sum_{k < k_F} \varphi_k(\vec{r}) \varphi_k^*(\vec{r}') e^{iE_k(t'-t)} \tag{5.53}$$

Функция Грина для всех значений времени может быть записана в виде:

$$G^{(0)}(x, x') = -i \sum_k \varphi_k^*(\vec{r}') \varphi_k(\vec{r}) e^{-iE_k(t-t')} \cdot \begin{cases} 1 - n_k, & t > t' \\ -n_k, & t < t' \end{cases} \tag{5.54}$$

где

$$n_k = \begin{cases} 1, & E_k < E_F \\ 0, & E_k > E_F \end{cases} \tag{5.55}$$

Видно, что если потенциал не зависит от времени явно, то функция Грина зависит только от разности времен  $t - t'$ :

$$G^{(0)}(x, x') = G^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}', t - t')$$

Это справедливо не только для невзаимодействующих систем, но и для систем с взаимодействием.

### 5.3.2. Уравнение для функции Грина. Полюса функции Грина.

Получим дифференциальное уравнение, которому удовлетворяет функция Грина невзаимодействующих частиц. Запишем в виде:

$$\begin{aligned}
G^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') &= -i \langle \Phi_0 | \hat{T} \{ \hat{\psi}(x) \hat{\psi}^+(x') \} | \Phi_0 \rangle = \\
&= -i \langle \Phi_0 | \hat{\psi}(x) \hat{\psi}^+(x') \theta(t - t') - \hat{\psi}^+(x') \hat{\psi}(x) \theta(t' - t) | \Phi_0 \rangle
\end{aligned} \tag{5.56}$$

где введена ступенчатая функция (функция Хевисайда):

$$\theta(t - t') = \begin{cases} 1, & t > t' \\ 0, & t < t' \end{cases} \quad (5.57)$$

В уравнении (5.56) первое слагаемое описывает частицу, а второе – дырку. Берем производную по времени  $t$  от (5.56):

$$\begin{aligned} & i \frac{\partial}{\partial t} G^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') = \\ & = \langle \Phi_0 | \frac{\partial \hat{\psi}(x)}{\partial t} \hat{\psi}^+(x') \theta(t - t') - \hat{\psi}^+(x') \frac{\partial \hat{\psi}(x)}{\partial t} \theta(t' - t) + \\ & \quad + \hat{\psi}(x) \hat{\psi}^+(x') \delta(t - t') + \hat{\psi}^+(x') \hat{\psi}(x) \delta(t - t') | \Phi_0 \rangle = \\ & = \left\langle \Phi_0 \left| \frac{\partial \hat{\psi}(x)}{\partial t} \hat{\psi}^+(x') \theta(t - t') - \hat{\psi}^+(x') \frac{\partial \hat{\psi}(x)}{\partial t} \theta(t' - t) \right| \Phi_0 \right\rangle + \\ & \quad + \delta(t - t') \langle \Phi_0 | \hat{\psi}(x) \hat{\psi}^+(x') + \hat{\psi}^+(x') \hat{\psi}(x) | \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (5.58)$$

Учтем, что из коммутационных соотношений (4.56) следует:

$$\hat{\psi}(x) \hat{\psi}^+(x') + \hat{\psi}^+(x') \hat{\psi}(x) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (5.59)$$

Производная по времени от полевого оператора равна:

$$\frac{\partial \hat{\psi}(x)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \sum_k \hat{a}_k \varphi_k(\vec{r}) e^{-iE_k t} = -i \sum_k E_k \hat{a}_k \varphi_k(\vec{r}) e^{-iE_k t} = -i \hat{H}_0 \hat{\psi}(x) \quad (5.60)$$

Следовательно, производная по времени от функции Грина:

$$\begin{aligned} & i \frac{\partial G^{(0)}}{\partial t} = -i \langle \Phi_0 | \hat{H}_0(\vec{r}) \hat{\psi}(x) \hat{\psi}^+(x') \theta(t - t') - \\ & \quad - \hat{\psi}^+(x') \hat{H}_0(\vec{r}) \hat{\psi}(x) \theta(t - t') | \Phi_0 \rangle + \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') = \\ & \quad = \hat{H}_0(\vec{r}) G^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') + \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \end{aligned} \quad (5.61)$$

Таким образом, уравнение для функции Грина имеет вид:

$$i \frac{\partial G^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}', t - t')}{\partial t} - \hat{H}_0(\vec{r}) G^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \quad (5.62)$$

Введем Фурье преобразование функции Грина по времени.

$$G(\vec{r}, \vec{r}', t - t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) \exp[-i\varepsilon(t - t')] d\varepsilon \quad (5.63)$$

где Фурье-образ определяется как интеграл

$$\begin{aligned}
G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) &= \int_{-\infty}^{\infty} G(\vec{r}, \vec{r}', t) \exp[i\varepsilon t] dt = \\
&= -i \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \sum_{k > k_F} \varphi_k(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}') e^{-iE_k t} \theta(t) - \sum_{k < k_F} \varphi_k(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}') e^{-iE_k t} \theta(-t) \right\} e^{i\varepsilon t} dt = \quad (5.64) \\
&= -i \left\{ \sum_{k > k_F} \varphi_k(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}') \int_0^{\infty} \exp[i(\varepsilon - E_k)t] dt - \sum_{k < k_F} \varphi_k(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}') \int_{-\infty}^0 \exp[i(\varepsilon - E_k)t] dt \right\}
\end{aligned}$$

Рассмотрим интегралы вида:

$$\int_0^{\infty} \exp[i(\varepsilon - E_k)t] dt = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_0^{\infty} \exp[i(\varepsilon - E_k + i\delta)t] dt = \frac{i}{\varepsilon - E_k + i\delta} \quad (5.65)$$

$$\int_{-\infty}^0 \exp[i(\varepsilon - E_k)t] dt = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^0 \exp[i(\varepsilon - E_k - i\delta)t] dt = \frac{-i}{\varepsilon - E_k - i\delta} \quad (5.66)$$

Для обеспечения сходимости мы сдвинули энергии частиц с вещественной оси в комплексную плоскость на  $i\delta$  вверх для частиц, и вниз на  $i\delta$  для дырок.

Функция Грина (5.64) с учетом (5.65-5.66) оказывается равна:

$$G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) = \sum_{k > k_F} \frac{\varphi_k(\vec{r}) \varphi_k^*(\vec{r}')}{\varepsilon - E_k + i\delta} + \sum_{k < k_F} \frac{\varphi_k(\vec{r}) \varphi_k^*(\vec{r}')}{\varepsilon - E_k - i\delta} = G^+(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) + G^-(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) \quad (5.67)$$

Это сумма частичной и дырочной функций Грина. При этом полюсами функции Грина являются одночастичные уровни энергии  $E_k$ .

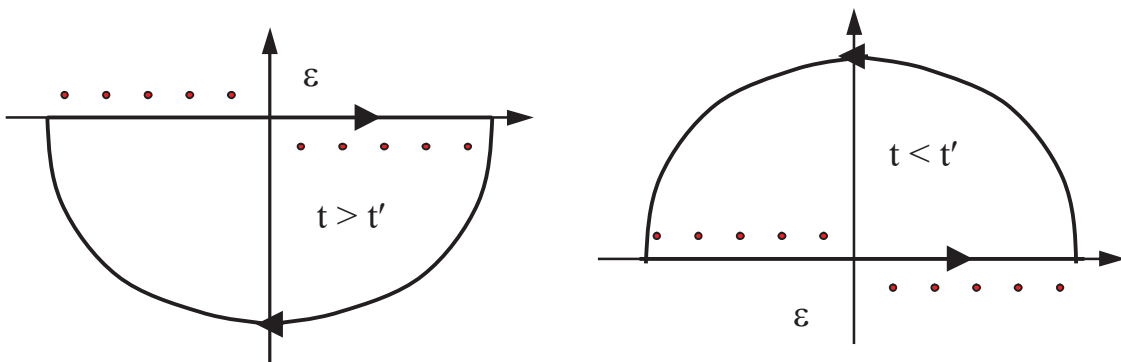


Рис.5.1. Полюса функции Грина и правила обхода полюсов на комплексной плоскости.

Важно, что это свойство сохраняется и для взаимодействующих систем. Отличие состоит в том, что для взаимодействующих систем полюса

будут давать энергию квазичастиц и иметь конечную мнимую часть, что соответствует конечному времени жизни возбуждений.

Знак комплексной части оказывается важен при переходе от  $\varepsilon$  к  $t$  представлению. Полюса с шириной  $\Gamma < 0$  важны при  $t > t'$ , с  $\Gamma > 0$  – при  $t < t'$ . Перейдем от энергии  $\varepsilon$  к  $t$ -представлению для  $t > t'$ .

$$\begin{aligned}
G(\vec{r}, \vec{r}', t - t') &= \frac{1}{2\pi} \int G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) e^{-i\varepsilon(t-t')} d\varepsilon = \\
&= -\frac{1}{2\pi} \sum_{\text{Im } E_k < 0} 2\pi i \cdot \text{res}_k \left[ G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) e^{-i\varepsilon(t-t')} \right] = \\
&= -i \sum_{k > k_F} \text{res} \left[ \frac{e^{-i\varepsilon(t-t')}}{\varepsilon - E_k - i\delta} \varphi_k(\vec{r}) \varphi_k^*(\vec{r}') \right] = \\
&= -i \sum_{k > k_F} \varphi_k(\vec{r}) \varphi_k^*(\vec{r}') e^{-iE_k(t-t')}
\end{aligned} \tag{5.68}$$

Аналогичное выражение получается и для  $t < t'$ .

#### 5.3.4. Функция Грина свободной частицы.

Рассмотрим частный важный случай – функцию Грина свободных частиц, когда частицы не взаимодействуют не только друг с другом, но и с внешними полями. В этом случае волновые функции равны:

$$\varphi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Delta V}} \exp(i\vec{k}\vec{r}) \tag{5.69}$$

где энергия свободной частицы равна  $E_k = \frac{k^2}{2m}$ . Для функции Грина, таким образом, имеем:

$$G^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') = \begin{cases} -\frac{i}{\Delta V} \sum_{k > k_F} \exp i[\vec{k}(\vec{r} - \vec{r}') - E_k(t - t')] & t > t' \\ \frac{i}{\Delta V} \sum_{k < k_F} \exp i[\vec{k}(\vec{r} - \vec{r}') - E_k(t - t')] & t < t' \end{cases} \tag{5.70}$$

Очевидно, что для такой пространственно однородной системы функция Грина зависит только от разности координат:

$$G^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') = G^{(0)}(\vec{r} - \vec{r}', t - t') = G^{(0)}(\vec{r}, t) = G^{(0)}(x - x') \tag{5.71}$$

Это свойство сохраняется и для систем с взаимодействием в отсутствие

внешних полей. Фурье-преобразование по времени дает ( $\varepsilon = \omega$  при  $\hbar=1$ ):

$$G^{(0)}(\vec{r}, \omega) = \sum_{k > k_F} \frac{\exp(i\vec{k}\vec{r})}{\omega - E_k + i\delta} + \sum_{k < k_F} \frac{\exp(i\vec{k}\vec{r})}{\omega - E_k - i\delta} \quad (5.72)$$

Поскольку функция Грина свободных частиц зависит лишь от разности координат  $\vec{r} - \vec{r}'$ , то можно ввести и Фурье-преобразование по координате.

$$G^{(0)}(\vec{r}, \omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int G^{(0)}(\vec{k}, \omega) \exp(i\vec{k}\vec{r}) d^3\vec{k}, \quad (5.73)$$

где

$$G^{(0)}(\vec{k}, \omega) = \int G^{(0)}(\vec{r}, \omega) \exp(-i\vec{k}\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (5.74)$$

Следует отметить, что можно было записать сразу объединенное выражение:

$$G^{(0)}(x - x') = \frac{1}{(2\pi)^4} \int G^{(0)}(\vec{k}, \omega) \exp(-ik_j x^j) d^4x$$

где под  $k_j r^j = \omega t - \vec{k}\vec{r}$  понимается скалярное произведение двух четырех-векторов.

Далее получаем:

$$\begin{aligned} G^{(0)}(\vec{r}, \omega) &= \frac{1}{\Delta V} \int \sum_{k' > k_F} \frac{\exp(i\vec{k}'\vec{r} - i\vec{k}\vec{r})}{\omega - E(k') + i\delta} d^3\vec{r} + \frac{1}{\Delta V} \int \sum_{k' < k_F} \frac{\exp(i\vec{k}'\vec{r} - i\vec{k}\vec{r})}{\omega - E(k') - i\delta} d^3\vec{r} = \\ &= \frac{1}{\Delta V} \sum_{k' > k_F} \frac{1}{\omega - E(k') + i\delta} \int \exp i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{r} d^3\vec{r} + \\ &+ \frac{1}{\Delta V} \sum_{k' < k_F} \frac{1}{\omega - E(k') - i\delta} \int \exp i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{r} d^3\vec{r} \end{aligned} \quad (5.75)$$

Интеграл под суммой равен:

$$F(\vec{k} - \vec{k}') = \int \exp[i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{r}] \cdot d^3\vec{r} = (2\pi)^3 \delta(\vec{k} - \vec{k}') \quad (5.76)$$

поскольку это Фурье-преобразование от единицы. И для того, чтобы выполнялось обратное преобразование  $1 = \frac{1}{(2\pi)^3} \int F(\vec{k} - \vec{k}') e^{-i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{r}} d^3(\vec{k} - \vec{k}')$ ,

необходимо, чтобы функция  $F$  была дельта-функцией.

Итак, в результате Фурье-преобразования получаем



$$\begin{aligned}
G^{(0)}(\vec{k}, \omega) &= \frac{(2\pi)^3}{\Delta V} \left[ \sum_{k' > k_F} \frac{\delta(\vec{k} - \vec{k}')}{\omega - E(k') + i\delta} + \sum_{k' < k_F} \frac{\delta(\vec{k} - \vec{k}')}{\omega - E(k') - i\delta} \right] = \\
&= \frac{(2\pi)^3}{\Delta V} \left[ \sum_{k'} \frac{\delta(\vec{k} - \vec{k}')}{\omega - E(k') + i\delta \text{sign}(k' - k_F)} \right] = \\
&= \int \frac{\delta(\vec{k} - \vec{k}')}{\omega - E(k') + i\delta \text{sign}(k' - k_F)} d^3 \vec{k}' = \\
&= \frac{1}{\omega - E(k) + i\delta \text{sign}(k - k_F)} = \frac{\theta(k - k_F)}{\omega - E(k) + i\delta} + \frac{\theta(k_F - k)}{\omega - E(k) - i\delta}
\end{aligned} \tag{5.77}$$

Это функция Грина свободной частицы в импульсном пространстве.

#### 5.4. Функция Грина взаимодействующих частиц.

Перед тем, как приступить к обсуждению функции Грина взаимодействующих частиц, стоит напомнить некоторые соотношения, полученные в предыдущих разделах. Так, согласно (4.104) и (5.1), временная зависимость волновой функции в представлении взаимодействия  $\psi_I(t)$  может быть представлена как результат действия оператора временной эволюции  $\hat{S}(t, t_0)$ :

$$\psi_I(t) = \hat{S}(t, t_0) \psi_I(t_0) \tag{5.78}$$

При этом произвольный оператор в представлении взаимодействия связан с соответствующим оператором в Шредингеровском представлении соотношением (4.90)

$$\hat{F}_I(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \hat{F}_S \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \tag{5.79}$$

где  $\hat{H}_0$  – невозмущенная часть полного гамильтониана (4.86).

Связь между усреднением по основному состоянию от произведения Гейзенберговских операторов и операторов в представлении взаимодействия имеет вид (5.35)

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_0 | \hat{T} \{ \tilde{A}(t) \tilde{B}(t_1) \tilde{C}(t_2) \dots \} | \Phi_0 \rangle &= \langle \Phi_0 | \hat{S}^{-1}(t) \hat{A}(t) \hat{S}(t) \hat{S}^{-1}(t_1) \hat{B}(t_1) \hat{S}(t_1) \hat{S}^{-1}(t_2) \hat{C}(t_2) \dots | \Phi_0 \rangle = \\
&= \langle \Phi_0 | \hat{S}^{-1}(\infty) \hat{S}(\infty, t) \hat{A}(t) \hat{S}(t, t_1) \hat{B}(t_1) \hat{S}(t_1, t_2) \hat{C}(t_2) \dots | \Phi_0 \rangle = \\
&= \langle \Phi_0 | \hat{S}^{-1}(\infty) \hat{T} \{ \hat{A}(t) \hat{B}(t_1) \hat{C}(t_2) \dots \hat{S}(\infty) \} | \Phi_0 \rangle
\end{aligned}$$

и далее имеем (5.42)

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_0 | \hat{T} \{ \tilde{A}(t) \tilde{B}(t_1) \tilde{C}(t_2) \dots \} | \Phi_0 \rangle &= \langle \Phi_0 | \hat{S}^{-1}(\infty) \hat{T} \{ \hat{A}(t) \hat{B}(t_1) \hat{C}(t_2) \dots \hat{S}(\infty) \} | \Phi_0 \rangle = \\
&= \frac{\langle \Phi_0 | \hat{T} \{ \hat{A}(t) \hat{B}(t_1) \hat{C}(t_2) \dots \hat{S}(\infty) \} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \hat{S}(\infty) | \Phi_0 \rangle} \quad (5.80)
\end{aligned}$$

Одночастичная функция Грина, согласно (5.43), определяется через операторы поля (4.55) в представлении Гейзенберга

$$G_{\alpha\beta}(x, x') = -i \langle \Phi_0 | \hat{T} \{ \hat{\psi}_\alpha(x) \hat{\psi}_\beta^+(x') \} | \Phi_0 \rangle \quad (5.81)$$

Волновая функция основного состояния системы в представлении Гейзенберга, как видно из (5.20-21), (5.30), (5.37-38), это волновая функция в представлении взаимодействия до включения взаимодействия.

$$\Phi_0 = \Phi_H = \Phi_I(-\infty) \quad (5.82)$$

При этом для нее в представлении взаимодействия выполняются соотношения

$$\Phi_I(t) = \hat{S}(t) \Phi_H \equiv \hat{S}(t, -\infty) \Phi_0 \quad (5.83)$$

$$\Phi_I(\infty) = \hat{S}(\infty, -\infty) \Phi_I(-\infty) \equiv \hat{S}(\infty, -\infty) \Phi_0 = \hat{S}(\infty) \Phi_0 \quad (5.84)$$

Связь между операторами в представлении взаимодействия и Гейзенберговскими операторами определяется формулой (5.33)

$$\hat{F}_H(t) = \hat{\tilde{F}}(t) = \hat{S}^{-1}(t) \hat{F}_{\text{int}}(t) \hat{S}(t) \quad (5.85)$$

где оператор временной эволюции, согласно (5.15-5.16), может быть представлен в виде

$$\hat{S}(t) = \hat{T} \left\{ \exp \left( -i \int_{-\infty}^t \hat{H}_{\text{int}}(t') dt' \right) \right\} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{-\infty}^t \dots \int_{-\infty}^t \hat{T} \{ \hat{H}_{\text{int}}(t_1) \dots \hat{H}_{\text{int}}(t_n) \} dt_1 \dots dt_n \quad (5.84)$$

или в частном случае  $t = \infty$  как

$$\hat{S}(\infty) = \hat{T} \left\{ \exp \left( -i \int_{-\infty}^{\infty} \hat{H}_{\text{int}}(t') dt' \right) \right\} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \hat{T} \{ \hat{H}_{\text{int}}(t_1) \dots \hat{H}_{\text{int}}(t_n) \} dt_1 \dots dt_n \quad (5.85)$$

Здесь часть гамильтониана  $\hat{H}_{\text{int}}$  (4.22) может быть записана через полевые операторы (4.55) как

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \int \hat{\psi}_\gamma^+(x_1) \hat{\psi}_\delta^+(x_2) \hat{V}(x_1 - x_2) \hat{\psi}_\delta(x_2) \hat{\psi}_\gamma(x_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (5.86)$$

где, согласно адиабатической гипотезе (5.17), оператор парного взаимодействия определяется как

$$\hat{V}(x_1 - x_2) = U(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \delta(t_1 - t_2) e^{-\alpha|t_1|} \quad (5.87)$$

Выразим полевые операторы (4.55) в представлении Гейзенберга через представление взаимодействия:

$$\hat{\psi}_\alpha(x) = \hat{S}^{-1}(t, -\infty) \hat{\psi}_\alpha(x) \hat{S}(t, -\infty) \quad (5.88)$$

$$\hat{\psi}_\beta^+(x') = \hat{S}^{-1}(t', -\infty) \hat{\psi}_\beta^+(x') \hat{S}(t', -\infty) \quad (5.89)$$

**и** подставим в определение функции Грина (5.81):

$$\begin{aligned} G_{\alpha\beta}(x, x') &= -i \langle \Phi_0 | \hat{T} \{ \hat{S}^{-1}(t) \hat{\psi}_\alpha(x) \hat{S}(t) \hat{S}^{-1}(t') \hat{\psi}_\beta^+(x') \hat{S}(t') \} | \Phi_0 \rangle = \\ &= -i \langle \Phi_0 | \hat{T} \{ \hat{S}^{-1}(\infty) \hat{S}(\infty, t) \hat{\psi}_\alpha(x) \hat{S}(t, t') \hat{\psi}_\beta^+(x') \hat{S}(t') \} | \Phi_0 \rangle = \\ &= -i \langle \Phi_0 | \hat{T} \{ \hat{S}^{-1}(\infty) \hat{\psi}_\alpha(x) \hat{\psi}_\beta^+(x') \hat{S}(\infty, -\infty) \} | \Phi_0 \rangle = \\ &= -i \langle \Phi_0 | \hat{S}^{-1}(\infty) \hat{T} \{ \hat{\psi}_\alpha(x) \hat{\psi}_\beta^+(x') \hat{S}(\infty, -\infty) \} | \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (5.90)$$

Здесь мы воспользовались свойствами  $S$ -матрицы (5.8):

$$\hat{S}(t_2, t_1) = \hat{S}(t_2) \hat{S}^{-1}(t_1) \quad \text{и} \quad \hat{S}^+(t, t_0) = \hat{S}^{-1}(t, t_0) = \hat{S}(t_0, t) \quad (5.91)$$

Как известно из теории возмущений, из основного состояния (невыврожденного) квантовая система под влиянием бесконечно-медленного включения взаимодействия перейти никуда не может. В результате адиабатического включения взаимодействия волновая функция основного состояния (невыврожденного) может приобрести только фазовый множитель:

$$\Phi_I(\infty) = \hat{S}(\infty) \Phi_H = \hat{S}(\infty) \Phi_0 = e^{i\delta} \Phi_0 = e^{i\delta} \Phi_I(-\infty) \quad (5.92)$$

Учитывая (5.84), легко увидеть, что

$$e^{i\delta} = \langle \Phi_0 | \hat{S}(\infty, -\infty) | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{S}(\infty) | \Phi_0 \rangle \quad (5.93)$$

Тогда имеем

$$\langle \Phi_0 | \hat{S}^{-1}(\infty) = \langle \hat{S}(\infty) \Phi_0 | = e^{-i\delta} \langle \Phi_0 | = \frac{\langle \Phi_0 |}{\langle \Phi_0 | \hat{S}(\infty) | \Phi_0 \rangle} \quad (5.94)$$

При этом функция Грина (5.81) записывается в виде:

$$G_{\alpha\beta}(x, x') = -i \frac{\langle \Phi_0 | \hat{T} \{ \hat{\psi}_\alpha(x) \hat{\psi}_\beta^+(x') \hat{S}(\infty) \} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \hat{S}(\infty) | \Phi_0 \rangle} \quad (5.95)$$

Итак, здесь все операторы уничтожения и рождения записаны в представлении взаимодействия, а под  $\hat{T}$  – произведением (5.45) в случае  $t > t'$  понимаем следующее выражение:

$$\hat{T} \{ \hat{\psi}_\alpha(x) \hat{\psi}_\beta^+(x') \hat{S}(\infty) \} = \hat{S}(\infty, t) \hat{\psi}_\alpha(x) \hat{S}(t, t') \hat{\psi}_\beta^+(x') \hat{S}(t', -\infty) \quad (5.96)$$

Будем в функции Грина (5.95) разлагать числитель в ряд, исходя из разложения  $S$ -матрицы (5.85), при этом знаменатель  $\langle \Phi_0 | \hat{S}(\infty) | \Phi_0 \rangle$  пока оставляем неизменным:

$$G_{\alpha\beta}(x, x') = -\frac{i}{\langle \Phi_0 | \hat{S}(\infty) | \Phi_0 \rangle} \times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n \langle \Phi_0 | \hat{T} \{ \hat{\psi}_\alpha(x) \hat{\psi}_\beta^+(x') \hat{H}_{\text{int}}(t_1) \dots \hat{H}_{\text{int}}(t_n) \} | \Phi_0 \rangle \quad (5.97)$$

Сам гамильтониан  $\hat{H}_{\text{int}}$  (5.86), как правило, представляет собой интеграл по пространственным (а иногда и по временным) переменным от некоторого числа полевых операторов рождения и уничтожения (4.55).

Таким образом, каждый член разложения (5.97) содержит среднее от хронологизированного произведения нескольких операторов поля в представлении взаимодействия. Ввиду этого следует рассмотреть в общем случае выражение типа  $\langle \Phi_0 | \hat{T} \{ \hat{A} \hat{B} \hat{C} \dots \hat{X} \hat{Y} \hat{Z} \} | \Phi_0 \rangle$ , где  $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C} \dots \hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}$  – полевые операторы в представлении взаимодействия (напомним, что эти операторы совпадают с соответствующими операторами для невзаимодействующих частиц). Каждый из операторов поля можно разбить на два слагаемых. Одно из них, действуя на функцию основного состояния, дает нуль – это оператор уничтожения. В фермионном операторе свободных частиц это часть суммы с  $|\vec{p}| > p_F$ . Другая часть (оператор рождения) обладает тем свойством, что эрмитово сопряженный с ней оператор дает нуль, действуя на основное состояние.

Назовем *нормальным произведением* нескольких полевых операторов

$\hat{N}(\hat{A}\hat{B}\hat{C}\dots\hat{X}\hat{Y}\hat{Z})$  такое произведение, в котором все операторы рождения поставлены слева от операторов уничтожения, а знак соответствует четности перестановки фермиевских операторов, то есть "+" для четного числа перестановок и "-" для нечетного числа перестановок, соответственно. Далее, назовем *связью* двух операторов следующую разность:  $\hat{A}^c\hat{B}^c = \hat{T}(\hat{A}\hat{B}) - \hat{N}(\hat{A}\hat{B})$ .

Теорема Вика для хронологизированных произведений утверждает, что если имеется некоторый набор зависящих от времени операторов  $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}\dots\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}$ , для которых определено понятие  $\hat{T}$ -произведения, то их  $\hat{T}$ -произведение может быть выражено через всевозможные нормальные произведения со всеми возможными парными связями:

$$\begin{aligned} \hat{T}(\hat{A}\hat{B}\hat{C}\dots\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}) = & \hat{N}(\hat{A}\hat{B}\hat{C}\dots\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}) + \hat{N}(\hat{A}^c\hat{B}^c\hat{C}\dots\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}) + \\ & + \hat{N}(\hat{A}^c\hat{B}\hat{C}^c\dots\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}) + \dots + \hat{N}(\hat{A}^c\hat{B}^c\hat{C}^c\dots\hat{X}^c\hat{Y}^c\hat{Z}^c) \end{aligned} \quad (5.98)$$

В силу определения нормального произведения его среднее по основному состоянию  $\langle \Phi_0 | \hat{N}(\hat{A}\hat{B}) | \Phi_0 \rangle$  равно нулю, и, следовательно, выполняется равенство  $\langle \Phi_0 | \hat{A}^c\hat{B}^c | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{T}(\hat{A}\hat{B}) | \Phi_0 \rangle$ . Таким образом, вследствие теоремы Вика рассматриваемое среднее по основному состоянию  $\langle \Phi_0 | \hat{T}(\hat{A}\hat{B}\hat{C}\dots\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}) | \Phi_0 \rangle$  может быть представлено в виде суммы от всех возможных произведений средних от отдельных пар операторов:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \hat{T}(\hat{A}\hat{B}\hat{C}\dots\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}) | \Phi_0 \rangle = \\ = \langle \hat{T}(\hat{A}\hat{B}) \rangle \langle \hat{T}(\hat{C}\hat{D}) \rangle \dots \langle \hat{T}(\hat{Y}\hat{Z}) \rangle \pm \dots \pm \langle \hat{T}(\hat{A}\hat{C}) \rangle \langle \hat{T}(\hat{B}\hat{D}) \rangle \dots \langle \hat{T}(\hat{Y}\hat{Z}) \rangle \pm \dots \end{aligned} \quad (5.99)$$

где знаки "плюс"- "минус" соответствуют четности перестановки фермиевских операторов. Отсюда также следует, что среди операторов  $\hat{A}, \dots, \hat{Z}$  должно быть четное число операторов каждого поля. Для простоты далее в формулах будем опускать волновые функции, понимая усреднение в следующей записи:  $\langle \dots \rangle = \langle \Phi_0^H | \dots | \Phi_0^H \rangle = \langle \Phi_0 | \dots | \Phi_0 \rangle$

Таким образом, мы пришли к важному заключению, что среднее от  $\hat{T}$ -произведения любого (четного) числа операторов поля выражается через суммы произведений пар операторов поля или, иначе говоря, через

произведения свободных функций Грина.

### 5.5. Диаграммы Фейнмана для функции Грина.

После того как определены выражения  $\hat{T}$ -произведения через нормальные произведения и связи, можно приступить к написанию ряда для функции Грина (5.97). Итак, имеем разложение для функции Грина взаимодействующих частиц:

$$G(x, x') = - \frac{i}{\langle \hat{S}(\infty) \rangle} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n \langle \hat{T} \{ \hat{\psi}(x) \hat{\psi}^+(x') \hat{H}_{\text{int}}(t_1) \dots \hat{H}_{\text{int}}(t_n) \} \rangle \quad (5.100)$$

Член нулевого порядка в (5.100) соответствует функции Грина системы невзаимодействующих частиц.

Рассмотрим член первого порядка в разложении (5.100). Имеем:

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \int \hat{\psi}_{\alpha}^+(\vec{r}_1) \hat{\psi}_{\beta}^+(\vec{r}_2) U(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \hat{\psi}_{\beta}(\vec{r}_2) \hat{\psi}_{\alpha}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \delta(t_1 - t_2) \quad (5.101)$$

где обозначим  $x = \{\vec{r}, t\}$ :

$$U(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \delta(t_1 - t_2) = V(x_1 - x_2) \quad (5.102)$$

или

$$V(x_1 - x_2) = U(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \delta(t_1 - t_2) e^{-\delta|t_1|} \quad (5.103)$$

где взаимодействие включается и выключается адиабатическим образом, поэтому потом положим  $\delta \rightarrow 0$ .

Член 1-го порядка, таким образом, равен:

$$\begin{aligned} \delta G_{\alpha\beta}^{(1)} &= \\ &= - \frac{\int_{-\infty}^{\infty} d^4 x_1 d^4 x_2 \sum_{\delta, \gamma} \langle \hat{T} \{ \hat{\psi}_{\alpha}(x) \hat{\psi}_{\beta}^+(x') \hat{\psi}_{\gamma}^+(x_1) \hat{\psi}_{\delta}^+(x_2) \hat{\psi}_{\delta}(x_2) \hat{\psi}_{\gamma}(x_1) \} \rangle V(x_1 - x_2)}{2 \langle \hat{S}(\infty) \rangle} \quad (5.104) \end{aligned}$$

Матричный элемент под интегралом вычисляем согласно правилу преобразования  $\hat{T}$ -произведений (5.99). Вклад, естественно, дают только спаренные члены, их количество равно  $(2n+1)!$ , так как отличны от нуля только результаты спаривания операторов рождения с операторами уничтожения. Число операторов рождения и уничтожения равно  $2n$ .

Итак, для поправки первого порядка (5.104) имеем 6 членов:

$$\begin{aligned}
& \langle T \{ \psi_\alpha(x) \psi_\beta^+(x') \psi_\gamma^+(x_1) \psi_\delta^+(x_2) \psi_\delta(x_2) \psi_\gamma(x_1) \} \rangle = \\
& = \langle T \{ \psi_\alpha(x) \psi_\gamma^+(x_1) \} \rangle \langle T \{ \psi_\delta^+(x_2) \psi_\delta(x_2) \} \rangle \langle T \{ \psi_\gamma(x_1) \psi_\beta^+(x') \} \rangle - \\
& - \langle T \{ \psi_\alpha(x) \psi_\gamma^+(x_1) \} \rangle \langle \psi_\delta^+(x_2) \psi_\gamma(x_1) \rangle \langle T \{ \psi_\delta(x_2) \psi_\beta^+(x') \} \rangle + \\
& + \langle T \{ \psi_\alpha(x) \psi_\delta^+(x_2) \} \rangle \langle \psi_\gamma^+(x_1) \psi_\gamma(x_1) \rangle \langle T \{ \psi_\delta(x_2) \psi_\beta^+(x') \} \rangle - \\
& - \langle T \{ \psi_\alpha(x) \psi_\delta^+(x_2) \} \rangle \langle \psi_\gamma^+(x_1) \psi_\delta(x_2) \rangle \langle T \{ \psi_\gamma(x_1) \psi_\beta^+(x') \} \rangle + \\
& + \langle T \{ \psi_\alpha(x) \psi_\beta^+(x') \} \rangle \langle \psi_\gamma^+(x_1) \psi_\gamma(x_1) \rangle \langle T \{ \psi_\delta^+(x_2) \psi_\delta(x_2) \} \rangle - \\
& - \langle T \{ \psi_\alpha(x) \psi_\beta^+(x') \} \rangle \langle \psi_\gamma^+(x_1) \psi_\delta(x_2) \rangle \langle T \{ \psi_\delta^+(x_2) \psi_\gamma(x_1) \} \rangle
\end{aligned} \tag{5.105}$$

Следовательно, в соответствии с определением (5.81) гриновской функции  $G_{\alpha\beta}(x, x') = -i \langle \Phi_0 | \hat{T} \{ \hat{\psi}_\alpha(x) \hat{\psi}_\beta^+(x') \} | \Phi_0 \rangle$  и ее разложения в виде ряда (5.97), выражение для первого члена разложения (5.104) может быть записано в виде

$$\begin{aligned}
& \delta G_{\alpha\beta}^{(1)} = \\
& = -\frac{1}{2 \langle S(\infty) \rangle} \int_{-\infty}^{\infty} d^4 x_1 d^4 x_2 \sum_{\delta, \gamma} V(x_1 - x_2) [ i G_{\alpha\beta}^{(0)}(x, x') G_{\delta\gamma}^{(0)}(x_2, x_1) G_{\gamma\delta}^{(0)}(x_1, x_2) - \\
& - i G_{\alpha\beta}^{(0)}(x, x') G_{\gamma\gamma}^{(0)}(x_1, x_1) G_{\delta\delta}^{(0)}(x_2, x_2) + i G_{\alpha\gamma}^{(0)}(x, x_1) G_{\delta\delta}^{(0)}(x_2, x_2) G_{\gamma\beta}^{(0)}(x_2, x') - \\
& - i G_{\alpha\gamma}^{(0)}(x, x_1) G_{\gamma\delta}^{(0)}(x_1, x_2) G_{\delta\beta}^{(0)}(x_2, x') + i G_{\alpha\delta}^{(0)}(x, x_2) G_{\gamma\gamma}^{(0)}(x_1, x_1) G_{\delta\beta}^{(0)}(x_2, x') - \\
& \quad - i G_{\alpha\delta}^{(0)}(x, x_2) G_{\delta\gamma}^{(0)}(x_2, x_1) G_{\gamma\beta}^{(0)}(x_1, x') ]
\end{aligned} \tag{5.106}$$

и, таким образом, разбивается на сумму членов, содержащих по три функции Грина невзаимодействующих частиц  $G^{(0)}(x, x')$ . Учитывая то, что в выражение (5.100) для функции Грина входит еще потенциал взаимодействия, каждому члену первого порядка можно сопоставить в соответствие определенную графическую диаграмму, так называемую диаграмму Фейнмана. Точки на плоскости изображают совокупность пространственно-временных координат, от которых зависят операторы, сплошная линия соединяет точки, входящие в качестве аргумента в одну функцию Грина  $G^{(0)}(x, x')$ , а волнистая линия соединяет точки, входящие в парное взаи-

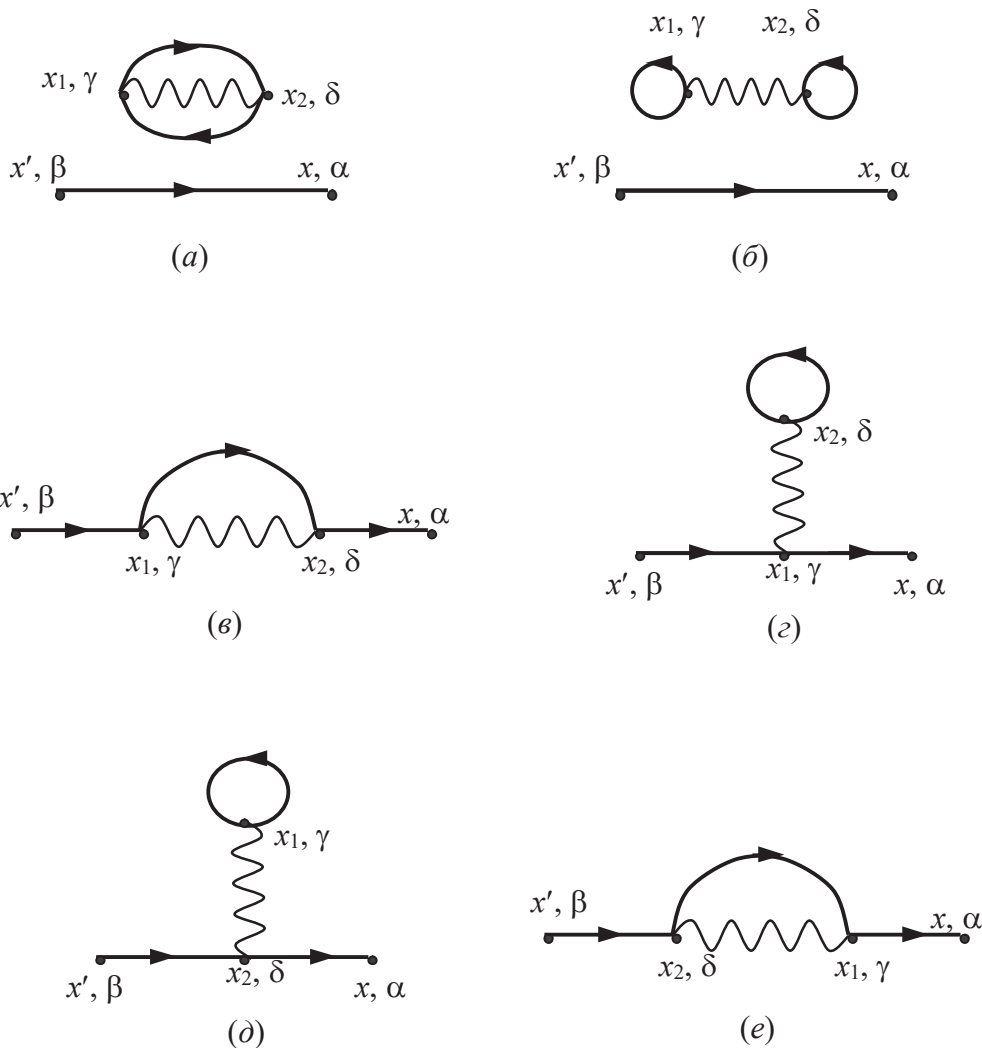
модействие  $V(x_1 - x_2)$ .

Так, функция Грина свободной частицы  $G_{\alpha\beta}^{(0)}(x, x')$  (5.56) графически изображается двумя диаграммами,



где (а) соответствует частице, а (б) – дырке.

Поправка первого порядка (5.104) к функции Грина частицы изображится шестью диаграммами:



Относительно представления поправки к Гриневской функции в виде совокупности графических диаграмм можно добавить следующее.

А). Каждому члену в разложении функции Грина соответствует диа-



грамма, которая имеет наглядный вид. Свободная функция Грина соответствует распространению дополнительной частицы, волнистой линии соответствует взаимодействию дополнительной частицы с частицами ниже уровня Ферми, а также взаимодействию между частицами ниже уровня Ферми. Представление поправок к функции Грина в виде совокупности диаграмм возможно не только в первом, но и в любом порядке теории возмущений. Порядку теории возмущений соответствует число линий взаимодействия (или вершин) диаграммы. В свою очередь, каждой диаграмме Фейнмана соответствует аналитическое выражение. Вычисление ряда теории возмущений (5.100) сводится к изображению всех возможных графических диаграмм и вычислению соответствующих интегралов.

Б). Диаграммы могут быть разбиты на 2 группы: *связанные* и *несвязанные*. Такое разделение возможно во всех порядках теории возмущений.

*Связанные диаграммы* – это те диаграммы, у которых все точки соединены посредством линий с внешними концами  $x$  и  $x'$ . В общем случае связанные диаграммы – это те, в которых оператор поля  $\hat{\psi}(x)$  спаривается с оператором  $\hat{\psi}^+$  из  $\hat{H}_{\text{int}}(t_1)$ ,  $\hat{\psi}(x)$  из  $\hat{H}_{\text{int}}(t_1)$  спаривается с  $\hat{\psi}^+$  из  $\hat{H}_{\text{int}}(t_2)$ , и так далее, пока не приходим к  $\hat{\psi}^+(x')$ , не пропустив ни одного  $\hat{H}_{\text{int}}$ .

*Несвязанные диаграммы* – это те, у которых один или несколько операторов  $\hat{H}_{\text{int}}$  не связываются никакими спариваниями с  $\hat{\psi}(x)$  и  $\hat{\psi}^+(x')$ .

Согласно *теореме о несвязанных диаграммах*, если произвести учет несвязанных диаграмм во всех порядках теории возмущений, их вклад будет полностью компенсирован членом  $\langle \hat{S}(\infty) \rangle$ , входящим в знаменатель. Таким образом, при разложении функции Грина в диаграммный ряд (5.100) можно не рассматривать несвязанные диаграммы и при этом опустить член  $\langle \hat{S}(\infty) \rangle$  в знаменателе:

$$\begin{aligned}
 G(x, x') &= -i \langle \Phi_H^0 | \hat{T} \{ \hat{\psi}(x) \hat{\psi}^+(x') \} | \Phi_H^0 \rangle = \\
 &= -\frac{i}{\langle \hat{S}(\infty) \rangle} \langle \hat{T} \{ \hat{\psi}(x) \hat{\psi}^+(x') \hat{S}(\infty) \} \rangle = -i \langle \hat{T} \{ \hat{\psi}(x) \hat{\psi}^+(x') \hat{S}(\infty) \} \rangle_{\text{связ}} \quad (5.105)
 \end{aligned}$$

Кроме того, диаграммы (в) и (е), (з) и (д) отличаются друг от друга

только перестановкой индексов  $x_1 \leftrightarrow x_2$ , по которым производится интегрирование. Такие диаграммы являются *топологически эквивалентными*. Вклад от них оказывается одинаков. Число топологически эквивалентных диаграмм в поправке  $n$ -го порядка равно  $n!$ . Таким образом, при вычислении функции Грина взаимодействующих частиц (5.100) можно учитывать только одну такую диаграмму и убрать из знаменателя множитель  $n!$ , в дальнейшем учитывая только топологически неэквивалентные диаграммы, то есть те, которые нельзя получить перестановкой  $\hat{H}_{\text{int}}$ .

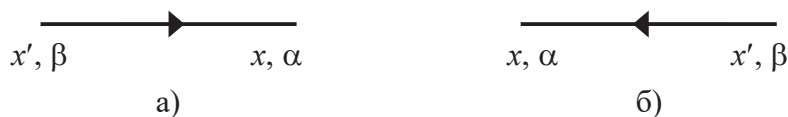
В). Знак, с которым входит каждая диаграмма, является следствием четности перестановок ферми-операторов. Изменение знака связано с появлением замкнутой петли на диаграмме. Поэтому знак диаграммы определяется множителем  $(-1)^m$ , где  $m$  – число замкнутых петель.

Заслуживает отдельного упоминания случай, когда времена в аргументе одной  $G^{(0)}(x, x')$  совпадают, т.е. спариваются два оператора из одного  $\hat{H}_{\text{int}}$ . Ввиду того, что порядок операторов в  $\hat{H}_{\text{int}}$  задан (все  $\hat{\psi}^+(x')$  стоят слева от  $\hat{\psi}(x)$ ), такие  $G^{(0)}$  надо понимать как предел:

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} G^{(0)}(t, t + \delta) = G^{(0)}(-\delta) = i \langle \hat{\psi}^+(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) \rangle \quad (5.106)$$

### 5.6. Диаграммная техника в координатном пространстве.

Основой всякой диаграммы является линия, изображающая гриновскую функцию ферми-частицы. Считаем, что время возрастает при перемещении слева направо. Стрелка на линии обозначает направление распространения: а) линия выходит из точки с координатами  $x'$  и проекцией спина  $\beta$  и приходит в точку с координатами  $x$  и проекцией спина  $\alpha$ ; б) линия выходит из точки с координатами  $x'$  и проекцией спина  $\beta$  и приходит в точку с координатами  $x$  и проекцией спина  $\alpha$ :



Случай а) соответствует функции Грина частицы

$$G_{\alpha\beta}^{(0)}(x, x') = G_{\alpha\beta}^{(0)}(x - x') \quad (5.107)$$

Случаю б) соответствует функции Грина дырки

$$G_{\beta\alpha}^{(0)}(x', x) = G_{\alpha\beta}^{(0)}(x' - x) \quad (5.108)$$

Построение ряда для функции Грина в диаграммном виде имеет ряд существенных преимуществ, связанных в первую очередь с наглядностью и исключением ряда членов, соответствующих несвязанным диаграммам. Можно сформулировать общие правила для построения поправки  $n$ -го порядка к функции Грина.

Основные правила записи поправки  $n$ -го порядка к функции Грина:

1) Изображаются все топологически неэквивалентные диаграммы с  $2n$  вершинами и двумя внешними концами. В каждой вершине соединяются две сплошные линии и одна волнистая линия.

2) Каждой сплошной линии сопоставляется функция Грина  $G_{\alpha\beta}^{(0)}(x, x')$ , где  $(x', \beta)$  – координата начала линии,  $(x, \alpha)$  – координата конца линии.

3) Каждой волнистой линии сопоставляется парный потенциал  $V(x_1 - x_2)$ . Для мгновенного взаимодействия полагаем:

$$V(x_1 - x_2) = U(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \delta(t_1 - t_2) e^{-\delta|t_1|}$$

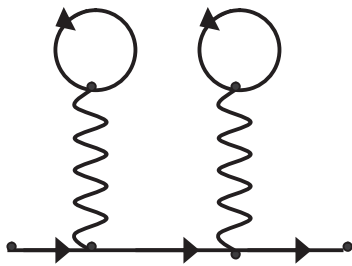
4) По координатам всех вершин проводим интегрирование ( $d^4x = d\vec{r}dt$ ): по времени от  $-\infty$  до  $+\infty$ , по пространственным координатам – по всему объему системы, по спиновым переменным – суммирование.

5) Полученное выражение умножаем на множитель:  $i^n (-1)^m$ , где  $n$  – порядок диаграммы,  $m$  – число замкнутых (фермионных) петель.

6) Если в выражении входят функции Грина с совпадающими аргументами "пузыри"), их следует понимать как  $G(x, x + 0)$ , т.е. считать их дырочными.

7) В конце вычислений необходимо взять предел  $\alpha \rightarrow 0$ .

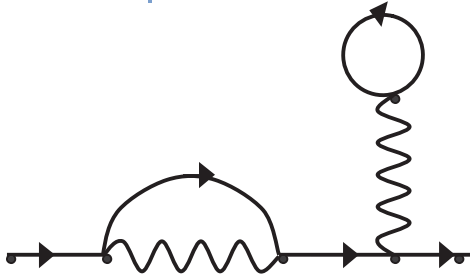
Рассмотрим в качестве примера поправку второго порядка. Топологически неэквивалентные диаграммы с 4-мя вершинами имеют следующий вид:



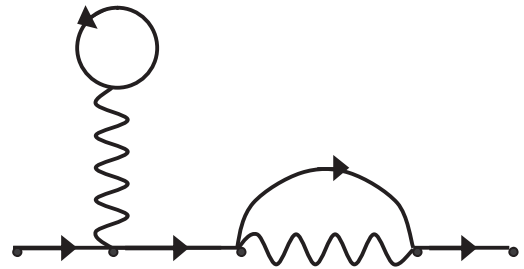
(a)



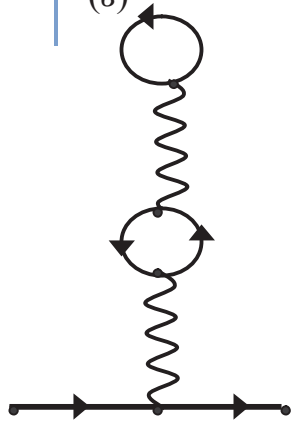
(b)



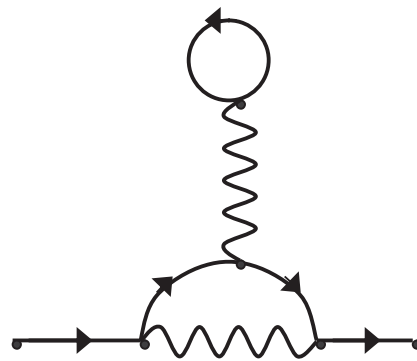
(c)



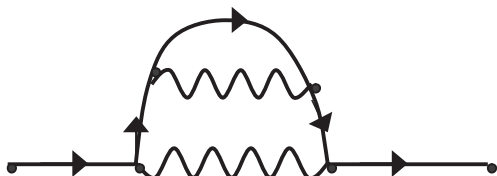
(d)



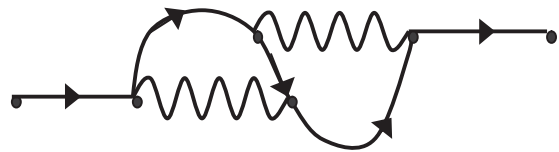
(e)



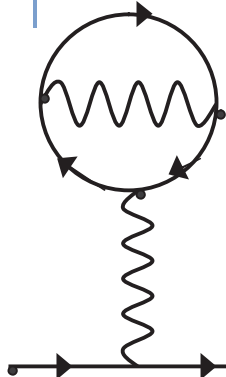
(f)



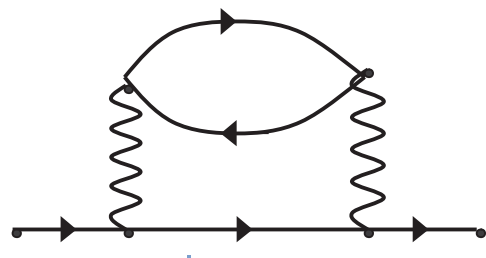
(g)



(h)



(i)



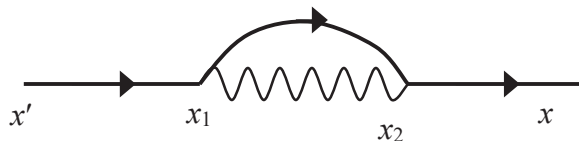
(j)

Получается, что во втором порядке по взаимодействию имеется 10 топологически неэквивалентных связанных диаграмм.

### 5.7. Диаграммная техника в импульсном пространстве.

Во многих задачах теории многих тел конкретные вычисления поправок к функции Грина (амплитуд и матричных элементов) удобнее проводить в импульсном пространстве. В этом параграфе рассмотрим диаграммную технику в импульсном пространстве  $p = (\omega, \vec{p})$ . При этом будем рассматривать систему частиц в отсутствие внешнего поля или в однородном внешнем потенциальном поле, действие которого не приводило бы к изменению импульсов частиц.

Разберем переход от координатного представления к импульсному на примере диаграммы, представленной ниже.



Она представляет поправку первого порядка к функции Грина и аналитически записывается в виде

$$\delta G_{\alpha\beta}^{(1)} = i \int d^4 x_1 d^4 x_2 V(x_1 - x_2) G_{\alpha\gamma_1}^{(0)}(x - x_2) G_{\gamma_1\gamma_2}^{(0)}(x_1 - x_2) G_{\gamma_2\beta}^{(0)}(x_1 - x') \quad (5.109)$$

Будем раскладывать в интеграл Фурье по следующим формулам:

$$G_{\alpha\gamma}^{(0)}(x_1 - x_2) = \int \frac{d^4 p}{(2\pi)^4} G_{\alpha\gamma}^{(0)}(p) e^{ip(x_1 - x_2)} \quad (5.110)$$

$$V(x_1 - x_2) = \int \frac{d^4 q}{(2\pi)^4} V(q) e^{iq(x_1 - x_2)} \quad (5.111)$$

Здесь  $p = (\omega, \vec{p})$  и  $q = (\omega, \vec{q})$ ,  $p(x_1 - x_2) = \vec{p}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) - \omega(t_1 - t_2)$ .

Вспомним выражение для свободной функции Грина в импульсном пространстве (5.77):

$$G_{\alpha\beta}^{(0)}(p) = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{\omega - \varepsilon(\vec{p}) + i\delta \text{sign}\{\varepsilon(\vec{p})\}} \quad (5.112)$$

$$\varepsilon(\vec{p}) = \varepsilon_0(\vec{p}) - \mu = \frac{p^2}{2m} - \mu, \quad \delta \rightarrow +0 \quad (5.113)$$

Подставим в  $\delta G^{(1)}$  разложение в интеграл Фурье:

$$\begin{aligned} \delta G_{\alpha\beta}^{(1)}(x-x') &= \frac{i}{(2\pi)^{16}} \int G_{\alpha\gamma_1}^{(0)}(p_1) G_{\gamma_1\gamma_2}^{(0)}(p_2) G_{\gamma_2\beta}^{(0)}(p_3) V(q) \times \\ &\times \exp[ip_1(x-x_1) + ip_2(x_1-x_2) + ip_3(x_2-x') + iq(x_1-x_2)] \times \\ &\times d^4x_1 d^4x_2 d^4p_1 d^4p_2 d^4p_3 d^4q \end{aligned} \quad (5.114)$$

Проинтегрируем по координатам  $d^4x_1, d^4x_2$

$$\begin{aligned} \delta G_{\alpha\beta}^{(1)}(x-x') &= \frac{i}{(2\pi)^8} \times \\ &\times \int G_{\alpha\gamma_1}^{(0)}(p_1) G_{\gamma_1\gamma_2}^{(0)}(p_2) G_{\gamma_2\beta}^{(0)}(p_3) V(q) \delta(p_1 - p_2 - q) \delta(p_2 + q - p_3) \times \\ &\times \exp[ip_1x - ip_3x'] d^4p_1 d^4p_2 d^4p_3 d^4q \end{aligned} \quad (5.115)$$

Представим Фурье-компоненту для левой части (5.109), т.е. для  $\delta G^{(1)}(x, x')$

$$\delta G^{(1)}(x, x') = \frac{1}{(2\pi)^8} \int d^4p d^4p' \delta G^{(1)}(p, p') \exp[ipx - ip'x'] \quad (5.116)$$

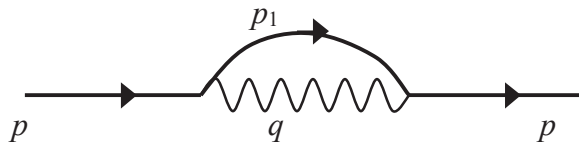
При этом обратное преобразование имеет вид

$$\delta G^{(1)}(p, p') = \int d^4x d^4x' \delta G^{(1)}(x, x') \exp[-ipx + ip'x'] \quad (5.117)$$

Тогда, сравнивая (5.115) и (5.116), получаем:

$$\begin{aligned} \delta G_{\alpha\beta}^{(1)}(p, p') &= \\ &= i \int G_{\alpha\gamma_1}^{(0)}(p) G_{\gamma_1\gamma_2}^{(0)}(p_1) G_{\gamma_2\beta}^{(0)}(p') V(q) \delta(p - p_1 - q) \delta(p_1 + q - p') d^4p_1 d^4q \end{aligned} \quad (5.118)$$

Теперь диаграмма первого порядка читается следующим образом: сплош-



ной линии соответствует функция Грина  $G^{(0)}(p)$  с определенной энергией и импульсом, волнистой линии соответствует  $V(q)$ , где  $q$  импульс "теку-

щий" по взаимодействию (переданный импульс), а каждой вершине соответствует  $\delta$ - функция, выражающая законы сохранения импульса и энергии

$$\delta(\sum p) = \delta(\sum \vec{p}) \cdot \delta(\sum \omega)$$

Выполняя далее интегрирование по  $d^4 p_1$  и учитывая, что  $G_{\alpha\beta}^{(0)}(p) = G^{(0)}(p)\delta_{\alpha\beta}$ , получаем, что поправка первого порядка к функции Грина имеет вид:

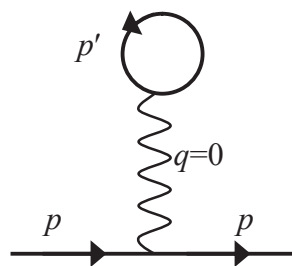
$$\delta G_{\alpha\beta}^{(1)}(p, p') = \delta G^{(1)}(p)\delta(p - p')(2\pi)^4 \delta_{\alpha\beta} \quad (5.119)$$

где

$$\delta G^{(1)}(p) = iG^{(0)}(p) \int G^{(0)}(p - q)V(q) \frac{d^4 q}{(2\pi)^4} G^{(0)}(p) \quad (5.120)$$

Эта поправка первого порядка к Фурье-компоненте функции Грина позволяет наглядно интерпретировать диаграмму. Так, частица с импульсом  $p$  испускает квант взаимодействия с импульсом  $q$  и остается временно с импульсом  $p - q$ , затем поглощает его и снова распространяется с импульсом  $p$ .

Так, поправка к функции Грина, выраженная диаграммой ниже, аналитически записывается в виде аналитического выражения



$$\delta G^{(1)}(p) = -2i\delta G^{(0)}(p)V(0) \int \frac{d^4 q}{(2\pi)^4} G^{(0)}(p_1)e^{i\omega t} G^{(0)}(p) \quad (5.121)$$

где  $t \rightarrow +0$ .

Аналогичным образом диаграммы любого порядка могут быть представлены в импульсно-энергетическом представлении. Для диаграммы  $n$ -го порядка при подстановке формул для Фурье-преобразования функций

Грина и взаимодействия проводится интегрирование по координатам  $2n$  вершин. В результате интегрирования получим  $2n$  законов сохранения, один из которых приводит к равенству входящего и выходящего импульсов, что является следствием однородности пространства. Оставшиеся  $(2n - 1)$   $\delta$ -функций приводят к тому, что из  $(3n-1)$  интегрирований по 4-х импульсам внутренних сплошных и волнистых линий остается только  $n$  интегрирований.

Можно сформулировать следующие правила записи поправки  $n$ -го порядка к функции Грина в импульсном пространстве:

1). Всем линиям приписываются 4-х импульсы. Внешние импульсы –  $p$ , импульсы внутренних линий удовлетворяют законам сохранения в каждой вершине.

2). Каждой сплошной линии приписывается функция Грина:

$$G_{\alpha\beta}^{(0)}(p) = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{\omega - \varepsilon(\vec{p}) + i\delta \text{sign}\{\varepsilon(\vec{p})\}}$$

$$\varepsilon(\vec{p}) = \varepsilon_0(\vec{p}) - \mu = \frac{p^2}{2m} - \mu, \quad \delta \rightarrow +0$$

3). Каждой волнистой линии соответствует взаимодействие  $V(q) \equiv U(\vec{q})$ .

4). Проводится интегрирование по  $n$  независимым 4-х импульсам

5). Проводится суммирование по спинам. Если взаимодействие от спина не зависит, то

$$G_{\alpha\beta}^{(0)}(p) = G^{(0)}(p)\delta_{\alpha\beta}$$

При этом при проведении суммирования возникает коэффициент 2 от каждой замкнутой фермионной петли.

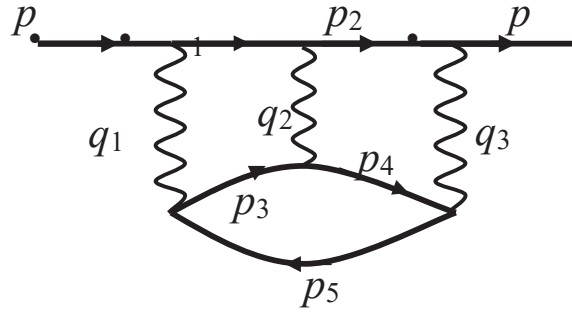
5). Перед получившимся выражением ставится коэффициент:

$$(i)^n (-1)^m (2\pi)^{-4n}$$

где  $m$  – число замкнутых петель.

Для примера запишем аналитическое выражение для диаграммы 3-го порядка





$$\delta G^{(3)}(p) = \frac{(-1)i^3}{(2\pi)^{12}} 2G^{(0)}(p) \times$$

$$\times \int G^{(0)}(p_1)G^{(0)}(p_2)G^{(0)}(p_3)G^{(0)}(p_4)G^{(0)}(p_5)V(q_1)V(q_2)V(q_3)d^4q_1d^4q_2d^4q_3G^{(0)}(p)$$

где выполняются следующие законы сохранения:

- 1)  $p_1 = p - q_1$
- 2)  $p_2 = p_1 - q_2 = p - q_1 - q_2$
- 3)  $p_3 = p - q_1 - q_2 - q_3$

### 5.8. Взаимодействие многочастичной системы с фононами.

Рассмотрим в этом параграфе применение диаграммной техники к возбуждению и распространению колебаний кристаллической решетки. Ограничимся простейшим случаем – продольными колебаниями в сплошной среде. Определим операторы фоновго поля. Обозначим смещение среды  $\vec{q}(\vec{r}, t)$ . Импульс единицы объема равен  $\rho\dot{\vec{q}}(\vec{r}, t)$ , где  $\rho$  – плотность среды. Согласно квантовой механике величины  $\vec{q}$  и  $\dot{\vec{q}}$  заменяются операторами с правилами коммутации

$$\rho[\dot{q}_i(\vec{r}, t), q_k(\vec{r}', t)] = -i\delta(\vec{r} - \vec{r}')\delta_{ik} \quad (5.122)$$

Интеграл от этого выражения по малому объему  $d\vec{r}$  дает обычное правило коммутации координаты и импульса.

Разложим оператор  $\vec{q}$  по плоским волнам. В данном случае задание волнового вектора  $\vec{k}$  однозначно определяет частоту  $\omega_0(\vec{k})$ . Таким образом, имеем:

$$\vec{q}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} \left\{ q_{\vec{k}} e^{i[\vec{k}\vec{r} - \omega_0(\vec{k})t]} + q_{\vec{k}}^+ e^{-i[\vec{k}\vec{r} - \omega_0(\vec{k})t]} \right\} \quad (5.123)$$

Будем рассматривать продольные волны, а потому Фурье компоненты вектора  $\vec{q}$  направлены вдоль волнового вектора  $\vec{k}$ . Ввиду этого мы в дальнейшем будем пользоваться проекцией  $\vec{q}_{\vec{k}}$  на направление  $\vec{k}$ , которую обозначим посредством  $q_{\vec{k}}$ .

Введем теперь операторы  $b_{\vec{k}}$ , связанные с  $q_{\vec{k}}$  соотношением:

$$q_{\vec{k}} = \frac{b_{\vec{k}}}{\sqrt{2\rho\omega_0(\vec{k})}} \quad (5.124)$$

Определенные таким образом операторы  $b_{\vec{k}}$  удовлетворяют обычным соотношениям коммутации для Бозе-операторов рождения и уничтожения (4.16-4.18).

Оператор кинетической энергии колебаний равен:

$$K = \frac{\rho}{2} \int [\dot{\vec{q}}(\vec{r}, t)]^2 d\vec{r} \quad (5.125)$$

Воспользовавшись тем, что при колебаниях средняя кинетическая энергия равна средней потенциальной энергии, можно получить формулу:

$$\bar{H} = 2\bar{K} = \sum_{\vec{k}} \omega_0(\vec{k}) \left( n_{\vec{k}} + \frac{1}{2} \right) \quad (5.126)$$

где  $n_{\vec{k}} = b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}}$ .

В качестве операторов свободного фононного поля можно было бы принять операторы смещений  $\vec{q}$ . Однако, более удобно определить их несколько иначе, имея в виду взаимодействие фононов с электронами в металле, а именно:

$$\tilde{\Phi}(x) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} \sqrt{\frac{\omega_0(\vec{k})}{2}} \left\{ b_{\vec{k}} e^{i[\vec{k}\vec{r} - \omega_0(\vec{k})t]} + b_{\vec{k}}^+ e^{-i[\vec{k}\vec{r} - \omega_0(\vec{k})t]} \right\} \quad (5.127)$$

Эта формула относится к продольным фононам в модели Дебая, если ограничить суммирование по  $\vec{k}$  условием  $|\vec{k}| < k_D$ .

Следует подчеркнуть еще раз, что операторы фононного поля действительны, поскольку они соответствуют действительным смещениям

атомов решетки. Это свойство, очевидно, сохраняется и при учете взаимодействия фононов между собой и с другими частицами.

Гриновская функция фононов обозначается обычно буквой  $D$ . Определение этой функции аналогично формуле для функции Грина частицы (5.43):

$$D(x, x') = -i \langle \hat{T} \{ \tilde{\phi}(x) \tilde{\phi}^+(x') \} \rangle \quad (5.128)$$

Подставляя сюда в качестве операторов  $\tilde{\phi}$  свободные операторы (5.127) и учитывая, что в основном состоянии фононы отсутствуют, запишем:

$$D^{(0)}(x) = -\frac{i}{V} \sum_{\vec{k}} \frac{\omega_0(\vec{k})}{2} \begin{cases} e^{i[\vec{k}\vec{r} - \omega_0(\vec{k})t]}, & t > 0 \\ e^{-i[\vec{k}\vec{r} - \omega_0(\vec{k})t]}, & t < 0 \end{cases} \quad (5.129)$$

Взяв Фурье-компоненту этого выражения по  $\vec{r}$ , получаем:

$$D^{(0)}(\vec{k}, \omega) = \frac{\omega_0(\vec{k})}{2} \left[ \frac{1}{\omega - \omega_0(\vec{k}) + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_0(\vec{k}) - i\delta} \right] = \frac{\omega_0^2(\vec{k})}{\omega^2 - \omega_0^2(\vec{k}) + i\delta} \quad (5.130)$$

Оператор энергии взаимодействия электронов с колебаниями решетки (фононами) имеет вид:

$$ea^2 C \int \hat{\psi}^+(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) \text{div} \vec{q}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (5.131)$$

Поскольку сами операторы  $q_k$  (5.124) выражаются через операторы рождения и уничтожения с некоторым коэффициентом пропорциональности, можно включить в определение операторов поля добавочный множитель так, чтобы сделать более удобным вид оператора  $\hat{H}_{\text{int}}$ . При выборе операторов  $\tilde{\phi}$  в виде (5.127) гамильтониан электрон-фононного взаимодействия запишется в виде:

$$\hat{H}_{\text{int}} = g \int \hat{\psi}_\alpha^+(\vec{r}) \hat{\psi}_\alpha(\vec{r}) \tilde{\phi}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (5.132)$$

где константа взаимодействия:

$$g = \frac{ea^2 C}{u_0 \sqrt{\rho}}$$

а скорость звука равна

$$u_0 = \frac{\omega_0(\vec{k})}{|\vec{k}|}.$$

Аналогично пп.5.6-5.7, можно сформулировать следующие правила соответствия для диаграмм, описывающих взаимодействие многочастичной системы с фонами:

1). Каждой сплошной линии ставится в соответствие функция Грина

$$G_{\alpha\beta}^{(0)}(p) = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{\omega - \varepsilon(\vec{p}) + i\delta \text{sign}\{\varepsilon(\vec{p})\}}, \text{ при } \delta \rightarrow +0$$

2). Каждой фоновой (пунктирной) линии

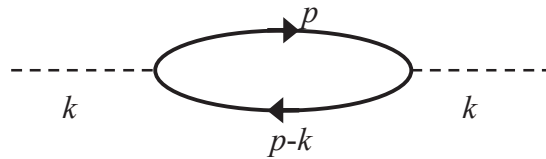
$$D_0(k) = \frac{\omega_0^2(\vec{k})}{\omega^2 - \omega_0^2(\vec{k}) + i\delta}, \text{ при } \delta \rightarrow +0$$

3). По  $n$  независимым импульсам проводится интегрирование

4). Результат интегрирования множится на коэффициент:

$$g^{2n} (i)^n (-1)^m (2\pi)^{-4n}$$

В качестве примера приведем диаграмму второго порядка для функции Грина фона



## 5.9. Взаимодействие с внешним полем.

В случае внешнего поля пространство становится неоднородным, и функция Грина перестает быть функцией разности  $(x-x')$ :  $G(x, x') \neq G(x - x')$ . Тогда интеграл Фурье имеет вид:

$$G_{\alpha\beta}(x, x') = \int G_{\alpha\beta}(p, p') e^{ipx - ip'x'} \frac{d^4 p}{(2\pi)^4} \frac{d^4 p'}{(2\pi)^4} \quad (5.133)$$

Правила записи диаграмм  $n$ -го порядка для поправки к функции Грина записываются следующим образом:

1). Левому концу диаграммы приписываем функцию Грина  $G^{(0)}(p')$ , а правому –  $G^{(0)}(p)$ .

2). Точке взаимодействия с внешним полем сопоставляют Фурье ком-

поненту внешнего потенциала с импульсом равным разности входящего  $p_1$  и выходящего  $p_2$  импульса

3). По всем импульсам  $G^{(0)}$  линий, кроме внешних, производится интегрирование и суммирование по спинам.

4). Все выражение умножается на множитель  $(2\pi)^{-4(n-1)}$ .

## 5.10. Уравнение Дайсона.

### 5.10.1. Суммирование диаграмм.

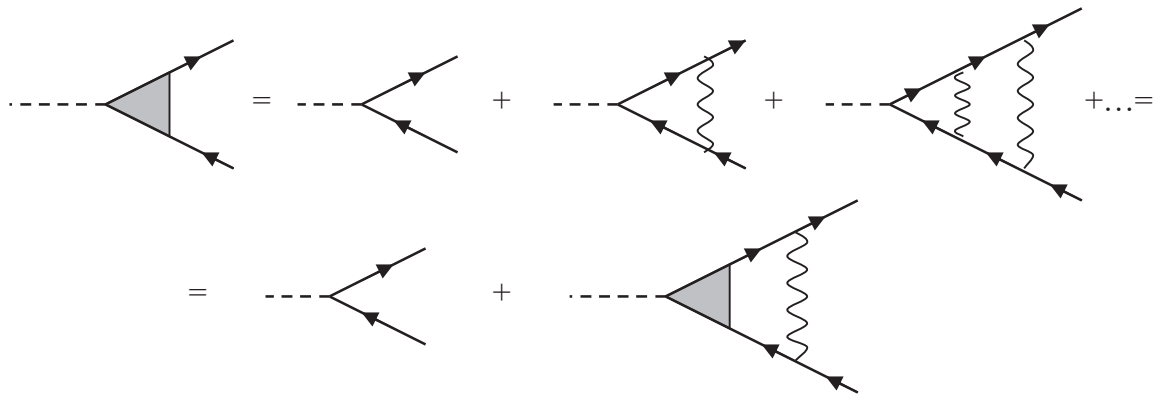
Иногда оказывается, что нельзя ограничиться учетом нескольких первых членов ряда (5.100) теории возмущений. Необходимо суммировать различные бесконечные последовательности членов – "главные" диаграммы. Такому суммированию можно сопоставить графическое суммирование.

Ниже приведен пример для построения функции Грина, в котором суммируется определенная последовательность членов ряда теории возмущений:

$$\begin{array}{c}
 \overline{x \quad x'} + \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{wavy} \\ \text{circle} \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{wavy} \\ \text{circle} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{wavy} \\ \text{circle} \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{wavy} \\ \text{circle} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{wavy} \\ \text{circle} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{wavy} \\ \text{circle} \end{array} + \dots = \underline{x \quad x'} \\
 \\
 \underline{x \quad x'} = \overline{x \quad x'} + \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{wavy} \\ \text{circle} \end{array} \underline{x \quad x'}
 \end{array}$$

Здесь тонкая линия соответствует "свободной" функции Грина  $G^{(0)}$ , толстая линия соответствует функции Грина  $G$  с учетом взаимодействия между частицами.

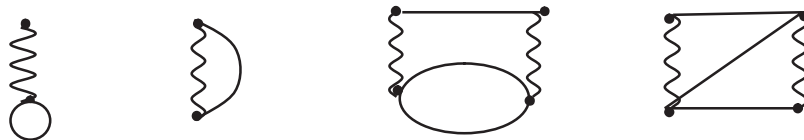
Другой пример суммирования диаграмм определенного типа приведен ниже для вершинной части – амплитуды рождения частицы и дырки под воздействием внешнего поля:



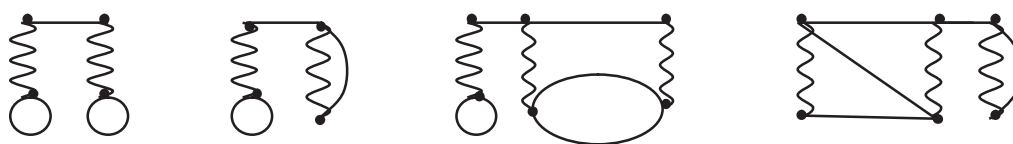
Здесь заштрихованный треугольный блок соответствует учету в амплитуде бесконечной последовательности диаграмм определенного класса.

Любая часть диаграммы, соединенная с остальными частями двумя  $G^{(0)}$ - линиями, называется *собственно энергетической частью*  $\Sigma$ . В координатном пространстве  $\Sigma$  есть функция координат и времени. Все диаграммы, представляющие собственно-энергетическую часть, могут быть разбиты на две части: на неприводимые и приводимые диаграммы.

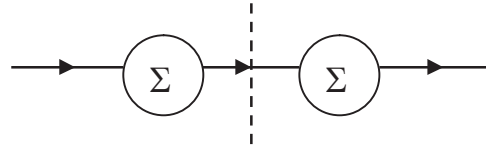
*Неприводимая собственно энергетическая часть* диаграммы – это диаграмма, которая не может быть разделена на две части, соединенные только одной  $G^{(0)}$ - линией. Пример неприводимых диаграмм представлен на следующем рисунке:



Диаграммы с *приводимой собственно энергетической частью* – диаграммы, которые состоят из неприводимых частей, соединенных, по крайней мере, одной  $G^{(0)}$ - линией. Примеры приводимых диаграмм представлены на рисунке ниже:



Любая диаграмма для  $G$  функции начинается с  $G^{(0)}$ - линии и заканчивается ею. Затем стоит неприводимая собственно энергетическая часть.



Если рассматривать точную одночастичную функцию Грина, то между начальной и конечной линиями получаем бесконечный ряд чередующихся неприводимых частей, соединенных одной  $G^{(0)}$ -линией. Если отсечь начальную функцию  $G^{(0)}$  и первую слева неприводимую собственно-энергетическую часть  $\Sigma$ , то остаток снова начинается с  $G^{(0)}$  и снова может содержать любое количество неприводимых собственно-энергетических частей. Ниже уравнение для точной функции Грина  $G$  представлено в графическом виде: жирная линия соответствует функции  $G$ , тонкая линия, как и ранее, соответствует "свободной" функции Грина  $G^{(0)}$ .

$$\begin{aligned}
 \text{Thick arrow } G &= \text{Thin arrow } G^{(0)} + \text{Thin arrow } G^{(0)} \text{---} \Sigma \text{--- Thin arrow } G^{(0)} + \text{Thin arrow } G^{(0)} \text{---} \Sigma \text{---} \Sigma \text{--- Thin arrow } G^{(0)} + \dots \\
 &= \text{Thin arrow } G^{(0)} + \text{Thin arrow } G^{(0)} \text{---} \Sigma \text{--- Thick arrow } G
 \end{aligned}$$

В символическом (операторном) виде это графическое уравнение можно записать в следующем виде:

$$G = G^{(0)} + G^{(0)}\Sigma G \quad (5.134)$$

Это уравнение называется *уравнением Дайсона*. Иначе его можно формально переписать, умножив слева на  $(G^{(0)})^{-1}$ , а справа – на  $(G)^{-1}$ :

$$G^{-1} = G^{(0)-1} - \Sigma \quad (5.135)$$

где  $\Sigma = \Sigma^{(1)} + \Sigma^{(2)} + \dots$  – сумма всех неприводимых частей. Итак,  $\Sigma$  – полная неприводимая собственно-энергетическая часть или *массовый оператор*.

Запишем примеры неприводимых частей собственно-энергетической части функции Грина в импульсном пространстве.

$$\begin{aligned}
 \text{Diagram: } \text{Wavy line } q=0 \text{ --- Circle } p_1 &= \Sigma^{(1)} = -2i \int \frac{d^4 p_1}{(2\pi)^4} V(0) G^{(0)}(p_1) \quad (5.136)
 \end{aligned}$$

$$\begin{array}{c} q \\ \updownarrow \\ p_1 \end{array} = \Sigma^{(1)} = i \int \frac{d^4 p_1}{(2\pi)^4} V(q) G^{(0)}(p_1) \quad (5.137)$$

Собственную энергию можно включать и в функцию Грина в промежуточном состоянии. Если эти поправки включены в петлевой функции Грина, то в петле вместо свободной функции Грина встанет "толстая" функция Грина  $G$ :

$$\begin{array}{c} \updownarrow \\ q=0 \\ \circlearrowright \\ p_1 \end{array} = \Sigma^{(1)} = -2i \int \frac{d^4 p_1}{(2\pi)^4} V(0) G(p_1) \quad (5.138)$$

### 5.10.2. Аналитические выражения.

Можно получить уравнение Дайсона иначе. Запишем соответствующее аналитическое уравнение для функции Грина с учетом взаимодействия:

$$G_{\alpha\beta}(x, x') = G_{\alpha\beta}^{(0)}(x, x') + \int d^4 x_1 d^4 x_2 G_{\alpha\gamma_1}^{(0)}(x, x_1) \Sigma_{\gamma_1\gamma_2}(x_1, x_2) G_{\gamma_2\beta}^{(0)}(x_2, x') \quad (5.139)$$

Здесь  $\Sigma$  – полная собственно-энергетическая часть функции Грина. Если сумму всех неприводимых диаграмм обозначить как

$$\Sigma_{\gamma_1\gamma_2}^H(x_1, x_2) = \begin{array}{c} x_2 \\ \bullet \\ \circlearrowleft \\ \Sigma^H \\ \bullet \\ x_1 \end{array}$$

где точками помечены координаты входа и выхода Гриновских пропагаторов, то полную собственно-энергетическую часть можно записать в виде ряда и соответствующего интегрального уравнения:

$$\begin{aligned}
\Sigma(x_1, x_2) &= \Sigma^H(x_1, x_2) + \int d^4 x_3 d^4 x_4 \Sigma^H(x_1, x_3) G^{(0)}(x_3, x_4) \Sigma^H(x_4, x_2) + \\
&+ \int d^4 x_3 d^4 x_4 d^4 x_5 d^4 x_6 \Sigma^H(x_1, x_3) G^{(0)}(x_3, x_4) \Sigma^H(x_4, x_5) G^{(0)}(x_5, x_6) \Sigma^H(x_6, x_2) + \dots \quad (5.140) \\
&= \Sigma^H(x_1, x_2) + \int d^4 x_3 d^4 x_4 \Sigma^H(x_1, x_3) G^{(0)}(x_3, x_4) \Sigma(x_4, x_2)
\end{aligned}$$

Графически этот ряд записывается следующим образом:

$$\begin{array}{c} x_2 \\ \bullet \\ \Sigma \\ \bullet \\ x_1 \end{array} = \begin{array}{c} x_2 \\ \bullet \\ \Sigma^H \\ \bullet \\ x_1 \end{array} + \begin{array}{c} x_2 \\ \bullet \\ \Sigma^H \\ \bullet \\ x_4 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} x_3 \\ \bullet \\ \Sigma^H \\ \bullet \\ x_1 \end{array} + \dots \\
+ \begin{array}{c} x_2 \\ \bullet \\ \Sigma^H \\ \bullet \\ x_4 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} x_3 \\ \bullet \\ \Sigma^H \\ \bullet \\ x_6 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} x_5 \\ \bullet \\ \Sigma^H \\ \bullet \\ x_1 \end{array} + \dots \quad (5.141)$$



При этом интегральное уравнение для собственно-энергетической части, соответственно, "зарисовывается" в виде:

$$\begin{array}{c} x_2 \\ \bullet \\ \circlearrowleft \\ \Sigma \\ \bullet \\ x_1 \end{array} = \begin{array}{c} x_2 \\ \bullet \\ \circlearrowleft \\ \Sigma^H \\ \bullet \\ x_1 \end{array} + \begin{array}{c} x_2 \\ \bullet \\ \circlearrowleft \\ \Sigma^H \\ \bullet \\ x_4 \end{array} \xrightarrow{x_3} \begin{array}{c} \bullet \\ \circlearrowleft \\ \Sigma \\ \bullet \\ x_1 \end{array} \quad (5.142)$$

Тогда, используя связь между приводимой и неприводимой частью собственной энергии, уравнение (5.141) для функции Грина можно записать как интегральное уравнение – уравнение Дайсона. Оно имеет следующий аналитический вид:

$$G_{\alpha\beta}(x, x') = G_{\alpha\beta}^{(0)}(x, x') + \int d^4 x_1 d^4 x_2 G_{\alpha\gamma_1}^{(0)}(x, x_1) \Sigma_{\gamma_1\gamma_2}^H(x_1, x_2) G_{\gamma_2\beta}(x_2, x') \quad (5.143)$$

Графически уравнение (5.142) для функции Грина может быть изображено следующим образом:

$$\begin{array}{c} G \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} = \begin{array}{c} G^{(0)} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} + \begin{array}{c} G^{(0)} \\ \text{---} \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \circlearrowleft \\ \Sigma^H \\ \circlearrowright \end{array} \begin{array}{c} G \\ \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \quad (5.144)$$

где все приводимые диаграммы содержатся в «толстой» линии.

### 5.10.3. Импульсное пространство.

Уравнение Дайсона становится проще, если взаимодействие инвариантно относительно трансляции, а система пространственно однородная. В этом случае величины в уравнении зависят только от разности координат. Можно сделать Фурье-преобразование для неприводимой собственно-энергетической части

$$\Sigma_{\alpha\beta}^H(x, x') = \int \frac{d^4 k}{(2\pi)^4} e^{ik(x-x')} \Sigma_{\alpha\beta}^H(k) \quad (5.145)$$

Тогда уравнение Дайсона записывается алгебраически:

$$G_{\alpha\beta}(p) = G_{\alpha\beta}^{(0)}(p) + G_{\alpha\gamma_1}^{(0)}(p) \Sigma_{\gamma_1\gamma_2}^H(p) G_{\gamma_2\beta}(p) \quad (5.146)$$

В общем случае  $G$ ,  $G^{(0)}$  и  $\Sigma^H$  диагональны в матричных индексах и решение уравнения Дайсона (5.146) может быть записано как:

$$G(p) = \frac{1}{[G^{(0)}(p)]^{-1} - \Sigma^H(p)} \quad (5.147)$$

Здесь вспоминая выражение для свободной функции Грина:

$$G^{(0)}(\vec{p}, \omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_0(p) + i\delta \text{sign}(|\vec{p}| - p_0)} \quad (5.148)$$

получаем следующее выражение:

$$G_{\alpha\beta}(p) = G_{\alpha\beta}(\vec{p}, \omega) = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{\omega - \varepsilon_0(p) - \Sigma^h(p)} \quad (5.149)$$

Собственно-энергетическая часть имеет реальную и мнимую часть. Полюса в знаменателе функции Грина определяют энергии возбуждения системы  $\varepsilon_k$  и их затухание  $\gamma_k$ , т.е. ширину или время жизни возбужденного состояния.

Для реальных энергий  $\omega$  можно записать:

$$\begin{aligned} \text{Im} \Sigma^h(\vec{p}, \omega) &\geq 0 & \omega < \mu \\ \text{Im} \Sigma^h(\vec{p}, \omega) &\leq 0 & \omega > \mu \end{aligned} \quad (5.150)$$

Таким образом, химический потенциал – это точка, где мнимая часть собственной энергии меняет знак.

---

## 6.1. Голдстоуновские диаграммы.

### 6.1.1. Теорема Голдстоуна.

Дж. Голдстоун в 1957 г. инициировал применение квантовой теории поля к многочастичным проблемам. Он первым доказал сокращение несвязанных диаграмм во всех порядках теории возмущений и вывел следующее выражение для сдвига энергии основного состояния, называемое *теоремой Голдстоуна*:

$$E - E_0 = \left\langle \Phi_0 \left| \hat{H}_1 \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{1}{E_0 - \hat{H}_0} \hat{H}_1 \right)^n \right| \Phi_0 \right\rangle_{connected} \quad (6.1)$$

Здесь операторы  $\hat{H}_0$  и  $\hat{H}_1$  – время-независимые операторы в представлении Шредингера. Этот результат может быть интерпретирован как вставка полного набора собственных состояний гамильтониана  $\hat{H}_0$  между каждым взаимодействием  $\hat{H}_1$ . Оператор  $\hat{H}_0$  в знаменателе может быть заменен на соответствующее собственное значение. Все матричные элементы оператора в уравнении (6.1), которые стартуют с основного состояния и заканчиваются основным состоянием  $|\Phi_0\rangle$ , должны быть включены.

Можно представить эти матричные элементы следующим путем: оператор  $\hat{H}_1$ , действуя на основное состояние, создает две частицы и две дырки. Это состояние затем распространяется с пропагатором  $(E_0 - \hat{H}_0)^{-1}$ , затем следующее взаимодействие или создает больше частиц и дырок или рассеиваются существующие частицы и дырки. Получающееся промежуточное состояние снова распространяется с  $(E_0 - \hat{H}_0)^{-1}$  и так далее. Конечное взаимодействие (действие оператора  $\hat{H}_1$ ) должно затем вернуть систему в основное состояние  $|\Phi_0\rangle$ . Типичный процесс представлен на рисунке 6.1. Диаграммы такого типа, содержащие только замкнутые петли частично-дырочных возбуждений, графически изображают поправки к

энергии (6.1) основного состояния многочастичной системы.

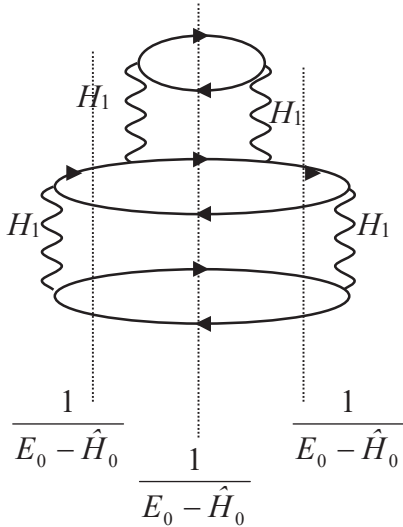


Рис. 6.1. Поправка четвертого порядка к энергии основного состояния

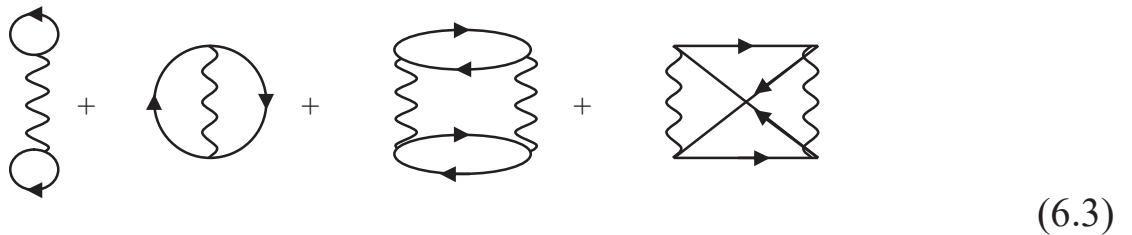
Эти диаграммы известны как Голдстоуновские диаграммы. При этом учитываются только "связанные" диаграммы. "Связанные" означает, что рассматривать надо только те диаграммы, которые связаны от начального до конечного состояния. В частности, состояние  $|\Phi_0\rangle$ , которое не включает частиц и дырок, никогда не может встречаться в качестве промежуточного.

*Теорема Голдстоуна* (6.1) есть новая формулировка (во всех порядках теории возмущений) известного выражения для энергии

основного состояния в рамках время-зависящей теории возмущений. Эта эквивалентность легко проверяется по первым нескольким членам путем вставки полного набора собственных состояний  $\hat{H}_0$  между каждым взаимодействием  $\hat{H}_1$ :

$$E - E_0 = \langle \Phi_0 | \hat{H}_1 | \Phi_0 \rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}_1 | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{H}_1 | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_n} + \dots \quad (6.2)$$

Диаграммы, соответствующие первым двум порядкам теории возмущений в (6.2), представлены ниже:



Первые две диаграммы представляют обычное прямое и обменное взаимодействия в первом матричном элементе уравнения (6.2). Следующие две диаграммы в (6.3) учитывают процессы с рождением частично-дырочных пар и описывают поправки 2-го порядка к энергии основного состояния.

Применяя теорему Голдстоуна к однородной системе, легко увидеть,

что импульс будет сохраняться при каждом взаимодействии, поскольку матричные элементы в  $\hat{H}_1$  включают интегрирование по всему пространству. Более того, частицы в промежуточном состоянии имеют физически невозмущенные энергии, связанные с их импульсами  $\vec{q}$ , и виртуальная природа в промежуточных состояниях суммируется в энергетических знаменателях. Напротив, в теории возмущений Фейнмана для Гриновской функции, по которой тоже можно вычислить сдвиг  $(E - E_0)$ , сохраняются обе величины – энергия и импульс в каждой вершине, в то время, как промежуточные частицы могут распространяться с любой энергией  $\omega$ , независимо от  $\vec{q}$ . По этой причине подход Фейнмана имеет преимущество, будучи ковариантным, что существенно в любой релятивистской теории.

Тем не менее, два подхода просто представляют два различных пути группирования и интерпретации членов в разложении по теории возмущений и все физические результаты должны быть идентичны.

Докажем теорему Голдстоуна. Если основное состояние взаимодействующей системы получается из состояния невзаимодействующей системы в результате адиабатического включения взаимодействия, теорема Гелл-Мана - Лоу дает для сдвига энергии основного состояния следующее выражение (см (5.25-5.27)):

$$E - E_0 = \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}_1 \hat{S}(0, -\infty) | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \hat{S}(0, -\infty) | \Phi_0 \rangle} \quad (6.4)$$

Напомним также, что

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \hat{S}(t, t_0) |\psi_1(t_0)\rangle \\ |\psi(0)\rangle &= \hat{S}(0, -\infty) |\Phi_0\rangle \end{aligned}$$

Числитель может быть, как показано в параграфе 5.4, записан в виде:

$$\langle \Phi_0 | \hat{H}_1 \hat{S}(0, -\infty) | \Phi_0 \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{-i}{\hbar} \right)^n \frac{1}{n!} \int_{-\infty}^0 dt_1 \dots \int_{-\infty}^0 dt_n \langle \Phi_0 | T[\hat{H}_1 \hat{H}_1(t_1) \dots \hat{H}_1(t_n)] | \Phi_0 \rangle \quad (6.5)$$

После сокращения несвязанных диаграмм получаем:

$$E - E_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{-i}{\hbar} \right)^n \frac{1}{n!} \int_{-\infty}^0 dt_1 \dots \int_{-\infty}^0 dt_n \langle \Phi_0 | \hat{T} [\hat{H}_1 \hat{H}_1(t_1) \dots \hat{H}_1(t_n)] | \Phi_0 \rangle_{связ} \quad (6.6)$$

Теперь проведем интегрирование по времени. Рассмотрим вклад  $n$ -го порядка в энергию, учитывая, что  $n!$  членов при упорядочении дают одинаковый вклад

$$[E - E_0]^{(n)} = \left( \frac{-i}{\hbar} \right)^n \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \dots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n \exp[\delta(t_1 + t_2 + \dots + t_n)] \times \\ \times \left\langle \Phi_0 \left| \hat{H}_1 e^{\frac{i\hat{H}_0 t_1}{\hbar}} \hat{H}_1 e^{-\frac{i\hat{H}_0 t_1}{\hbar}} e^{\frac{i\hat{H}_0 t_2}{\hbar}} \hat{H}_1 e^{-\frac{i\hat{H}_0 t_2}{\hbar}} \dots \hat{H}_1 e^{-\frac{i\hat{H}_0 t_{n-1}}{\hbar}} e^{\frac{i\hat{H}_0 t_n}{\hbar}} \hat{H}_1 e^{-\frac{i\hat{H}_0 t_n}{\hbar}} \right| \Phi_0 \right\rangle_{связ} \quad (6.7)$$

Здесь мы ввели адиабатический фактор в экспоненте (для обеспечения затухания)  $\delta \rightarrow 0$ . Для дальнейшего вычисления поменяем переменные и введем относительные времена с помощью соотношений:

$$\begin{aligned} y_1 &= t_1 & t_1 &= y_1 \\ y_2 &= t_2 - t_1 & t_2 &= y_2 + y_1 \\ y_3 &= t_3 - t_2 & \text{или} & t_3 = y_3 + y_2 + y_1 \\ &\dots & & \dots \\ y_n &= t_n - t_{n-1} & t_n &= y_n + y_{n-1} + \dots + y_1 \end{aligned} \quad (6.8)$$

И далее используем решения гамильтониана без взаимодействия:

$$\hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle = E_0 | \Phi_0 \rangle$$

Подставляя (6.8) в (6.7) получаем:

$$[E - E_0]^{(n)} = \left( \frac{-i}{\hbar} \right)^n \langle \Phi_0 | \hat{H}_1 \int_{-\infty}^0 e^{n\delta y_1} e^{i(\hat{H}_0 - E_0)y_1/\hbar} dy_1 \hat{H}_1 \times \\ \times \int_{-\infty}^0 e^{(n-1)\delta y_2} e^{i(\hat{H}_0 - E_0)y_2/\hbar} dy_2 \hat{H}_1 \dots \int_{-\infty}^0 e^{\delta y_n} e^{i(\hat{H}_0 - E_0)y_n/\hbar} dy_n \hat{H}_1 | \Phi_0 \rangle_{связ} \quad (6.9)$$

Интегрирование теперь может быть легко проведено:

$$[E - E_0]^{(n)} = \langle \Phi_0 | \hat{H}_1 \frac{1}{E_0 - \hat{H}_0 + i\delta n\hbar} \hat{H}_1 \frac{1}{E_0 - \hat{H}_0 + i\delta(n-1)\hbar} \hat{H}_1 \dots \times \\ \times \hat{H}_1 \frac{1}{E_0 - \hat{H}_0 + i\delta\hbar} \hat{H}_1 | \Phi_0 \rangle_{связ} \quad (6.10)$$

Этот результат немедленно дает теорему Голдстоуна (6.1).

Приведенное формальное доказательство можно было бы сделать, рассматривая просто все диаграммы Фейнмана  $n$ -го порядка. Каждая диаграмма содержит невозмущенные функции Грина  $G^{(0)}$ , которая содержит оба – частичный и дырочный пропагаторы. Эти диаграммы могут быть сгруппированы в наборы, содержащие  $n!$  эквивалентных диаграмм, которые отличаются только перестановкой временных переменных. Симметрия подынтегральных выражений позволяет провести замену:

$$\frac{1}{n!} \int_{-\infty}^0 dt_1 \dots \int_{-\infty}^0 dt_n = \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \dots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n$$

С выбором определенного упорядочения по времени каждая из  $n!$  диаграмм теперь представляет индивидуальный процесс. Интеграл по отнесенным временам ( $0 \geq y_i \geq -\infty$ ) тогда дает  $n!$  различных Голдстоуновских диаграмм, соответствующих  $n!$  возможным время-упорядоченным диаграмм из первичной Фейнмановской диаграммы.

Таким образом, набор всех возможных время-упорядоченных связанных Фейнмановских диаграмм дает полный набор связанных Голдстоуновских диаграмм. Фейнмановский и Голдстоуновский подходы полностью эквивалентны в каждом порядке теории возмущений. Однако Фейнмановский подход имеет фундаментальное преимущество, заключающееся в соединении многих членов время-зависящей теории возмущений в одну диаграмму Фейнмана.

Заметим, что подобный анализ может быть применен к любому среднему значению по основному состоянию Гейзенберговских полевых операторов. В частности, к одночастичной функции Грина  $G$ , которая представляет собой Фурье-преобразование (5.64-5.67).

Теорема Голдстоуна была изначально инициирована теорией Бракнера для сильно взаимодействующих Ферми-систем. Этот подход Бракнера-Голдстоуна создал основу для обширного изучения свойств ядерной материи, проблемы гелия  $He^3$ , атомов.

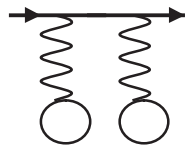
### 6.1.2. Диаграммная техника Голдстоуна.

В технике Фейнмана диаграммы "неупорядочены по времени". По координате каждой вершины подразумевается интегрирование по всей вре-

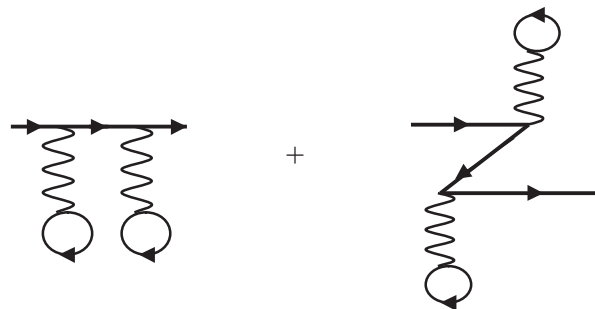
менной оси. В то же время пропагатор свободных частиц существенно зависит от того, является ли временной аргумент положительным (пропагаторы "частиц") или отрицательными (пропагаторы "дырок"). При реальном проведении интегрирования по времени это различие необходимо учитывать. Поэтому при решении реальных задач бывает удобно отражать это различие уже на уровне диаграмм, а не на этапе перехода к аналитическим выражениям.

Совершим переход от неупорядоченных по времени диаграмм Фейнмана к упорядоченным во времени диаграммам Голдстоуна. Диаграммы Голдстоуна имеют более наглядный физический смысл, чем диаграммы Фейнмана. Вследствие упорядоченности по времени линии частиц и дырок в них четко разделены, и весь процесс может интерпретироваться как последовательность рождения и уничтожения частично-дырочных пар. Плата за повышение наглядности – увеличение числа диаграмм. Проиллюстрируем это на примерах.

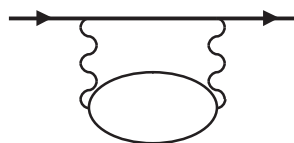
В Фейнмановской технике имеется диаграмма 2-го порядка для функции Грина, изображенная ниже:



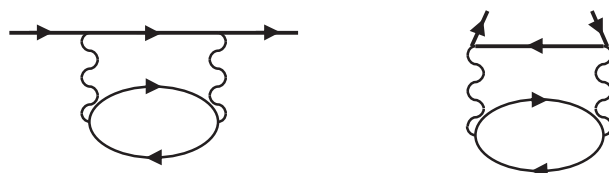
В Голдстоуновской технике ей будут соответствовать 2 диаграммы:



Далее, диаграмме второго порядка в технике Фейнмана, изображенной ниже



соответствуют следующие диаграммы в технике Голдстоуна:





Таким образом, во втором порядке теории возмущений каждой диаграмме в Фейнмановской технике соответствует две диаграммы в технике Голдстоуна. При переходе от диаграммной записи к аналитическому выражению отличие заключается в разделении частичных пропагаторов (линии, идущей слева направо) и дырочных пропагаторов (линии, идущие справа налево). В члене  $n$ -го порядка Фейнмановской техники появляется  $n!$  дополнительных членов в технике Голдстоуна. Это число возможных способов временного упорядочения  $n$  вершин в диаграмме.

## 6.2. Приближение Хартри-Фока с точки зрения диаграммной техники.

Как было показано в параграфе 2.2, основная идея самосогласованного приближения Хартри-Фока состояла в том, чтобы сохранить одночастичное описание для системы взаимодействующих частиц. Исходя из вариационного принципа, мы получили систему самосогласованных уравнений для определения одноэлектронных функций. Взаимодействие между частицами учитывалось включением прямого (Хартриевского) и обменного (Фоковского) членов в одночастичных уравнениях Шредингера.

В этом параграфе рассмотрим приближение Хартри-Фока с точки зрения диаграммной техники, и покажем, какие диаграммы теории возмущений включены в рамках этого приближения.

Стартуем с Гамильтониана системы  $N$  независимых частиц  $\hat{H}_0$ , который есть сумма Гамильтонианов отдельных частиц  $\hat{H}_j^{(0)}$ :

$$\hat{H}_0 \Phi_0 = E_0 \Phi_0 \quad (6.11)$$

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N H_j^{(0)} = \sum_{j=1}^N \left( -\frac{1}{2m} \nabla_j^2 + U(\vec{r}_j, \sigma_j) \right) \quad (6.12)$$

Представим полный ортонормированный набор собственных функций гамильтониана (1.5)  $\hat{H}_j^{(0)}$  =  $-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\vec{r})$ :

$$\hat{H}_j^{(0)} \varphi_j^0 = \varepsilon_j^0 \varphi_j^0 \quad (6.13)$$

Тогда функция Грина невзаимодействующих частиц согласно (5.67) имеет вид:

$$\begin{aligned}
G^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \sum_{j>k_F} \frac{\varphi_j^0(\vec{r})\varphi_j^{0*}(\vec{r}')}{\omega - \varepsilon_j^0 + i\eta} + \sum_{j<k_F} \frac{\varphi_j^0(\vec{r})\varphi_j^{0*}(\vec{r}')}{\omega - \varepsilon_j^0 - i\eta} = \\
&= \sum_j \varphi_j^0(\vec{r})\varphi_j^{0*}(\vec{r}') \left[ \frac{\theta(\varepsilon_j^0 - \varepsilon_F)}{\omega - \varepsilon_j^0 + i\eta} + \frac{\theta(\varepsilon_F - \varepsilon_j^0)}{\omega - \varepsilon_j^0 - i\eta} \right]
\end{aligned} \tag{6.14}$$

Зная функцию Грина невзаимодействующих частиц (6.14), можно оценить плотность числа невозмущенных частиц

$$n_0(\vec{r}) = -i(2S+1) \frac{1}{2\pi} \int d\omega \exp(i\omega\eta) G^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}, \omega) = (2S+1) \sum_j |\varphi_j^0|^2 \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_j^0) \tag{6.15}$$

а также полное число частиц:

$$N = \int d\vec{r} n_0(\vec{r}) = (2S+1) \sum_j \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_j^0) \tag{6.16}$$

Теперь рассмотрим одночастичную функцию Грина системы из  $N$  взаимодействующих частиц. Как было показано в параграфе 5.10, точная функция Грина подчиняется графическому и аналитическому уравнениям (5.143) и (5.144). Поскольку кулоновское взаимодействие спиново независимое, то функция Грина невзаимодействующих частиц  $G_{\alpha\beta}^{(0)}(x, x')$ , точная функция Грина  $G_{\alpha\beta}(x, x')$ , а также неприводимая собственно-энергетическая часть, диагональны по спиновым переменным:

$$G_{\alpha\beta}(x, x') = G(x, x')\delta_{\alpha\beta}, \tag{6.17}$$

$$\Sigma_{\gamma_1\gamma_2}^H(x_1, x_2) = \Sigma^H(x_1, x_2)\delta_{\gamma_1\gamma_2} \tag{6.18}$$

Тогда аналитическое уравнение может быть записано в упрощенном виде, где суммирование по спинам подразумевается в промежуточных состояниях:

$$G(x, x') = G^{(0)}(x, x') + \int d^4x_1 d^4x_2 G^{(0)}(x, x_1) \Sigma^H(x_1, x_2) G(x_2, x') \tag{6.19}$$

Соответствующее графическое уравнение имеет вид:

$$\begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \xrightarrow{G} = \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \xrightarrow{G^{(0)}} + \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \xrightarrow{G^{(0)}} \text{---} \text{---} \text{---} \xrightarrow{G} \text{---} \text{---} \text{---} \xrightarrow{G} \tag{6.20}$$

При определении неприводимой собственно-энергетической части функции Грина  $\Sigma^H$  ограничимся следующими диаграммами первого порядка теории возмущений:

$$\textcircled{\Sigma^H} = \begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \text{---} \\ | \\ \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \\ | \\ \bullet \end{array} \quad (6.21)$$

Таким образом, получаем поправку первого порядка  $\Sigma_j^{H(1)}$  к энергии частицы за счет взаимодействия с другими частицами системы:

$$\varepsilon_j^{(1)} = \varepsilon_j^0 + \Sigma_j^{H(1)} \quad (6.22)$$

Однако следует отметить, что поправка (6.21) несамосогласованная, поскольку в промежуточных линиях она содержит невозмущенные функции Грина  $G^{(0)}(x, x')$  – функции Грина невзаимодействующих частиц. Так как мы ищем "толстую" функцию Грина из уравнения (6.20), то для самосогласованного решения необходимо вставлять "толстую" функцию Грина во все промежуточные состояния (6.21). Тогда неприводимая часть (6.21) графически запишется в виде

$$\begin{array}{c} x_1 \text{---} \textcircled{\Sigma^H} \text{---} x_2 \\ \bullet \quad \bullet \end{array} = \begin{array}{c} x_1 \\ | \\ \text{---} \\ | \\ x_3 \text{---} \textcircled{\phantom{\Sigma^H}} \end{array} + \begin{array}{c} x_1 \\ | \\ \text{---} \\ | \\ x_2 \text{---} \textcircled{\phantom{\Sigma^H}} \end{array} \quad (6.23)$$

где толстая линия в (6.23) соответствует функции Грина взаимодействующих частиц, которая является также решением уравнения (6.20) с выбранным потенциалом (6.23).

Тем самым достигается самосогласованность уравнений для определения собственно-энергетической части (6.23) и функции Грина (6.20). Последнее графически выглядят следующим образом:

$$\begin{array}{c} x' \text{---} \text{---} x \\ \text{---} \end{array} = \begin{array}{c} x' \text{---} \text{---} x \\ \text{---} \end{array} + \begin{array}{c} x' \text{---} x_1 \text{---} x \\ | \\ \text{---} \\ | \\ x_3 \text{---} \textcircled{\phantom{\Sigma^H}} \end{array} + \begin{array}{c} x' \text{---} x_1 \\ | \\ \text{---} \\ | \\ x_2 \text{---} x \end{array} \quad (6.24)$$

Покажем, что это уравнение соответствует приближению Хартри-Фока. Аналитически уравнение (6.24) записывается также как (6.19), в котором собственно-энергетическая часть, как следует из (6.23), равна:

$$\begin{aligned} \Sigma^H(x_1, x_2) = & -i\delta(t_1 - t_2) \times \\ & \times \left[ \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)(2S + 1) \int d\vec{r}_3 G(\vec{r}_3, t_3; \vec{r}_3, t_3^+) V(\vec{r}_1 - \vec{r}_3) - V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) G(\vec{r}_1, t_1; \vec{r}_2, t_2) \right] \end{aligned} \quad (6.25)$$

Здесь во второй диаграмме правой части (6.24) координата входящей линии совпадает с координатой выходящей, откуда появляется дельта-функция  $\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ . Множитель  $(2S+1)$  появился от суммирования по проекциям спина в петле. В третьей диаграмме правой части уравнения точки входа и выхода разные  $\vec{r}_1 \neq \vec{r}_2$ .

Рассматривается время-независимый гамильтониан, поэтому удобно использовать Фурье преобразование по времени и перейти к энергетической переменной:

$$G(\vec{r}, t'; \vec{r}', t') = \frac{1}{2\pi} \int d\omega \exp[-i\omega(t-t')] G(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \quad (6.26)$$

Аналогичное преобразование проведем для функции Грина невзаимодействующих частиц  $G^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}', t-t')$  и собственно-энергетической части:

$$\Sigma^H(x, x') = \Sigma^H(\vec{r}, \vec{r}') \delta(t-t') = \frac{1}{2\pi} \int d\omega \exp[-i\omega(t-t')] \Sigma^H(x, x') \quad (6.27)$$

Подставим Фурье преобразования (6.26)–(6.27) в уравнение для функции Грина (6.20) и собственной энергии (6.25). Проинтегрировав по времени, получаем:

$$G(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = G^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) + \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 G^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}_1, \omega) \Sigma^H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) G(\vec{r}_2, \vec{r}', \omega) \quad (6.28)$$

$$\begin{aligned} \Sigma^H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = & -i(2S+1) \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \int d\vec{r}_3 V(\vec{r}_1 - \vec{r}_3) \frac{1}{2\pi} \int d\omega_1 \exp(-i\omega_1 \eta) G(\vec{r}_3, \vec{r}_3, \omega_1) + \\ & + iV(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \frac{1}{2\pi} \int d\omega_1 \exp(i\omega_1 \eta) G(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega_1) \end{aligned} \quad (6.29)$$

где  $\eta \rightarrow 0$ .

При решении уравнения (6.28) для функции Грина взаимодействующих частиц естественно ее представить в виде, подобном функции Грина невзаимодействующих частиц (6.14), поскольку  $\Sigma^H$  не зависит от энергии:

$$G(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \sum_j \varphi_j(\vec{r}) \varphi_j^*(\vec{r}') \left[ \frac{\theta(\varepsilon_j - \varepsilon_F)}{\omega - \varepsilon_j + i\eta} + \frac{\theta(\varepsilon_F - \varepsilon_j)}{\omega - \varepsilon_j - i\eta} \right] \quad (6.30)$$

Здесь функции  $\{\varphi_j\}$  представляют полный ортонормированный набор *новых* (подправленных) одночастичных волновых функций с соответствующими энергиями  $\varepsilon_j$ .

Интеграл по энергии  $\omega_1$  в собственно-энергетической части (6.29) мо-

жет быть взят непосредственно, и тогда получаем:

$$\begin{aligned}\Sigma^h(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= (2S+1)\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \int d\vec{r}_3 V(\vec{r}_1 - \vec{r}_3) \sum_j |\varphi_j(\vec{r}_3)|^2 \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_j) - \\ &\quad - V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \sum_j \varphi_j(\vec{r}_1) \varphi_j^*(\vec{r}_2) \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_j) = \\ &= \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \int d\vec{r}_3 V(\vec{r}_1 - \vec{r}_3) n(\vec{r}_3) - V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \sum_j \varphi_j(\vec{r}_1) \varphi_j^*(\vec{r}_2) \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_j)\end{aligned}\quad (6.31)$$

где введена плотность числа взаимодействующих частиц

$$n(\vec{r}) = (2S+1) \sum_j |\varphi_j|^2 \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_j) \quad (6.32)$$

Собственно-энергетическая часть зависит от новых волновых функций  $\varphi_j$ . Таким образом, комбинация уравнений (6.28) и (6.31) определяет нелинейное интегральное уравнение для определения функций  $\varphi_j$  в терминах волновых функций  $\varphi_j^0$ .

Для упрощения выражений подействуем оператором:

$$\hat{\Gamma} = \omega + \frac{\nabla^2}{2} - U(x_1) = \omega - \hat{H}_0 \quad (6.33)$$

на невозмущенную функцию Грина (6.14), а затем на уравнение (6.28):

$$\begin{aligned}\hat{\Gamma} G^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \sum_j (\omega - \varepsilon_j^0) \varphi_j^0(\vec{r}) \varphi_j^{0*}(\vec{r}') \left[ \frac{\theta(\varepsilon_j^0 - \varepsilon_F)}{\omega - \varepsilon_j^0 + i\eta} + \frac{\theta(\varepsilon_F - \varepsilon_j^0)}{\omega - \varepsilon_j^0 - i\eta} \right] = \\ &= \sum_j \varphi_j^0(\vec{r}) \varphi_j^{0*}(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')\end{aligned}\quad (6.34)$$

$$\hat{\Gamma} G(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') + \int d\vec{r}_1 \Sigma^h(\vec{r}, \vec{r}_1) G(\vec{r}_1, \vec{r}', \omega) \quad (6.35)$$

Подставим функцию Грина (6.30) уравнение (6.35):

$$\begin{aligned}\left[ \omega + \frac{\nabla^2}{2} - U(\vec{r}) \right] \sum_j \varphi_j(\vec{r}) \varphi_j^*(\vec{r}') \left[ \frac{\theta(\varepsilon_j - \varepsilon_F)}{\omega - \varepsilon_j + i\eta} + \frac{\theta(\varepsilon_F - \varepsilon_j)}{\omega - \varepsilon_j - i\eta} \right] - \\ - \int d\vec{r}_1 \Sigma^h(\vec{r}, \vec{r}_1) \sum_j \varphi_j(\vec{r}_1) \varphi_j^*(\vec{r}') \left[ \frac{\theta(\varepsilon_j - \varepsilon_F)}{\omega - \varepsilon_j + i\eta} + \frac{\theta(\varepsilon_F - \varepsilon_j)}{\omega - \varepsilon_j - i\eta} \right] = \delta(\vec{r} - \vec{r}')\end{aligned}\quad (6.36)$$

Теперь умножим последнее выражении на  $\varphi_k(\vec{r}')$  и проинтегрируем по координате  $\vec{r}'$ .

В результате получаем уравнение Шредингера:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + U(\vec{r}) \right] \varphi_k(\vec{r}) + \int d\vec{r}_1 \Sigma''(\vec{r}, \vec{r}_1) \varphi_k(\vec{r}_1) = \varepsilon_k \varphi_k(\vec{r}) \quad (6.37)$$

Здесь  $\Sigma''(\vec{r}, \vec{r}_1)$  играет роль статического нелокального потенциала. Как видно из уравнения (6.31) он состоит из двух слагаемых: локальное взаимодействие и нелокальное взаимодействие. Подставляем (6.31) в (6.37):

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + U(\vec{r}) \right] \varphi_k(\vec{r}) + \sum_{j \leq F} (2S + 1) \int d\vec{r}_1 \varphi_j^*(\vec{r}_1) V(\vec{r} - \vec{r}_1) \varphi_j(\vec{r}_1) \varphi_k(\vec{r}) - \\ & - \sum_{j \leq F} \int d\vec{r}_1 \varphi_j^*(\vec{r}_1) V(\vec{r} - \vec{r}_1) \varphi_k(\vec{r}_1) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_k \varphi_k(\vec{r}) \end{aligned} \quad (6.38)$$

Получаем уравнение для определения волновых функций, которое совпадает с уравнениями приближения Хартри-Фока (2.32). Таким образом, в рамках одночастичного самосогласованного приближения Хартри-Фока учитывается часть межчастичного взаимодействия, определяемая диаграммами (6.24).

### 6.3. Приближение случайных фаз с обменом.

#### 6.3.1. Приближение Тамма-Данкоффа (TDA).

Приближение Хартри-Фока, включающее в себя диаграммы (6.24), соответствующие первому порядку межчастичного взаимодействия, учитывает лишь некоторую часть корреляций, что при исследовании многочастичных систем часто оказывается недостаточным даже для качественного описания процессов, происходящих в них. В то же время, приближение Хартри-Фока для системы фермионов, в рамках которого многочастичная волновая функция основного состояния  $|\Phi_{HF}\rangle \equiv |HF\rangle$  представляется в виде одного Слэтеровского детерминанта (2.23), составленного из Хартри-Фоковских функций  $\varphi_i(\vec{r})$  наинизших по энергии заполненных одночастичных состояний, может быть использовано в качестве начального приближения для получения более точных волновых функций как основного  $|\Phi_0\rangle \equiv |0\rangle$ , так и любого  $\nu$ -го возбужденного  $|\Phi_\nu\rangle \equiv |\nu\rangle$  состояний системы, удовлетворяющих стационарным уравнениям

$$\begin{aligned}\hat{H}|0\rangle &= E_0|0\rangle \\ \hat{H}|v\rangle &= E_v|v\rangle\end{aligned}\tag{6.39}$$

соответственно. Точные решения стационарного уравнения Шредингера (6.39) с Гамильтонианом (1.2) могут быть получены в виде суперпозиции всех возможных Слэтеровских Хартри-Фоковских детерминантов как путем непосредственной диагонализации матрицы точного Гамильтониана  $\hat{H}$ , что на практике является трудноразрешимой задачей, так и в результате варьирования коэффициентов разложения многочастичных волновых функций в виде линейных комбинаций:

$$\begin{aligned}|0\rangle &= C_0^0|HF\rangle + \sum_{im} X_{im}^0 \hat{a}_m^+ \hat{a}_i |HF\rangle + \sum_{ijmn} D_{mn,ij}^0 \hat{a}_m^+ \hat{a}_n^+ \hat{a}_i \hat{a}_j |HF\rangle + \dots \\ |v\rangle &= C_0^v|HF\rangle + \sum_{im} X_{im}^v \hat{a}_m^+ \hat{a}_i |HF\rangle + \sum_{ijmn} D_{mn,ij}^v \hat{a}_m^+ \hat{a}_n^+ \hat{a}_i \hat{a}_j |HF\rangle + \dots\end{aligned}\tag{6.40}$$

где полный набор состояний  $|0\rangle, |v\rangle$  будем считать ортонормированным,  $X_{im}^0, X_{im}^v$  и  $D_{im}^0, D_{im}^v$  – коэффициенты разложения, играющие роль матричных элементов. Здесь и далее индексы  $i, j$  обозначают заполненные, а индексы  $m, n$  – незаполненные (виртуальные) одночастичные Хартри-Фоковские состояния.

В первом приближении можно ограничиться первыми двумя членами разложения (6.40), то есть принимать в расчет только состояния, содержащие возбуждения вида "одна частица–одна дырка"  $\hat{a}_m^+ \hat{a}_i |HF\rangle$  из Хартри-Фоковского вакуумного (основного) состояния. Иначе говоря, будут учитываться только так называемые "однократно возбужденные" детерминанты, полученные из Слэтеровского детерминанта основного состояния (2.23) в результате замены волновой функции одного из заполненных одночастичных уровней на волновую функцию незанятого состояния с энергией выше потенциала ионизации. Таким образом, для некоторого  $v$ -го возбужденного состояния  $|\Phi_v\rangle \equiv |v\rangle$  может быть записано приближенное равенство

$$|v\rangle \approx C_0^v|HF\rangle + \sum_{im} X_{im}^v \hat{a}_m^+ \hat{a}_i |HF\rangle\tag{6.41}$$

В рамках приближения Хартри-Фока могут быть вычислены матрич-

ные элементы от оператора Гамильтона (1.2) между детерминантом основного состояния системы и любым из однократно возбужденных детерминантов  $\hat{a}_m^+ \hat{a}_i |HF\rangle$ . Оказывается, что для любой пары  $i, m$  выполняется равенство

$$\langle HF | \hat{H} \hat{a}_m^+ \hat{a}_i | HF \rangle = 0 \quad (6.42)$$

Соотношение (6.42) носит название *теоремы Бриллюэна*. С учетом ортонормированности функций  $|0\rangle$  и  $|v\rangle$  из (6.41-6.42) в рассматриваемом приближении Тамма-Данкоффа (TDA) следует:

$$\begin{aligned} |0\rangle^{TDA} &= |HF\rangle \\ |v\rangle^{TDA} &= \sum_{im} X_{im}^v \hat{a}_m^+ \hat{a}_i |HF\rangle \end{aligned} \quad (6.43)$$

Таким образом, в рамках модели Тамма-Данкоффа дополнительные корреляции оказываются учтенными только в возбужденных состояниях, в то время как основное состояние остается неизменным по сравнению с приближением Хартри-Фока.

Можно ввести операторы рождения и уничтожения  $\hat{Q}_v^+$  и  $\hat{Q}_v$  таким образом, что

$$\begin{aligned} \hat{Q}_v^+ |0\rangle &= |v\rangle \\ \hat{Q}_v |0\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (6.44)$$

При этом с учетом (6.43) в рамках рассматриваемого приближения оператор  $\hat{Q}_v^+$  может быть представлен в виде

$$\hat{Q}_v^+ = \sum_{im} X_{im}^v \hat{a}_m^+ \hat{a}_i \quad (6.45)$$

Из уравнения Шредингера (6.39) для волновой функции  $|v\rangle$  следует соотношение

$$\langle v | \hat{H} | v \rangle - E_v \langle v | v \rangle = 0 \quad (6.46)$$

где  $E_v$  – энергия возбужденного состояния  $|v\rangle$ , причем произвольная вариация  $|\delta v\rangle$  может быть представлена в виде

$$|\delta v\rangle = \delta \hat{Q}_v^+ |HF\rangle = \sum_{mi} \hat{a}_m^+ \hat{a}_i |HF\rangle \delta X_{mi}^v \quad (6.47)$$



Из условия стационарности функционала  $F\{\Phi_v\} = \langle v|\hat{H}|v\rangle - E_v\langle v|v\rangle$  относительно вариаций  $|\delta v\rangle$  с учетом (6.47) может быть получена система уравнений для определения элементов вектора коэффициентов  $\mathbf{X}^v$ :

$$\sum_{nj} \left\{ \langle HF|\hat{a}_i^+ \hat{a}_m \hat{H} \hat{a}_n^+ \hat{a}_j|HF\rangle - E_v \langle HF|\hat{a}_i^+ \hat{a}_m \hat{a}_n^+ \hat{a}_j|HF\rangle \right\} X_{nj}^v = 0 \quad (6.48)$$

Уравнение (6.48) с учетом соотношения  $\hat{H}|HF\rangle = E_0^{HF}|HF\rangle$ , где  $E_0^{HF}$  – Хартри-Фоковская энергия основного состояния системы, а также принимая во внимание условие ортогональности "однократно возбужденных" детерминантов

$$\langle HF|\hat{a}_i^+ \hat{a}_m \hat{a}_n^+ \hat{a}_j|HF\rangle = \delta_{mn} \delta_{ij} \quad (6.49)$$

можно переписать в более компактном виде

$$\sum_{nj} \langle HF|\hat{a}_i^+ \hat{a}_m, [\hat{H}, \hat{a}_n^+ \hat{a}_j]|HF\rangle X_{nj}^v = (E_v - E_0^{HF}) X_{mi}^v = 0 \quad (6.50)$$

Учитывая, что одночастичные волновые функции, составляющие детерминанты состояний  $|0\rangle, |v\rangle$  (6.43), являются собственными функциями одночастичного Хартри-Фоковского гамильтониана (2.31-2.32) как для занятых, так и для незаполненных состояний

$$\begin{aligned} \hat{H}_S \varphi_i(\vec{r}) &= \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \\ \hat{H}_S \varphi_n(\vec{r}) &= \varepsilon_n \varphi_n(\vec{r}) \end{aligned} \quad (6.51)$$

уравнение (6.50) можно представить в виде

$$\sum_{nj} \left\{ (\varepsilon_m - \varepsilon_i) \delta_{mn} \delta_{ij} + \langle ij|V|nm\rangle - \langle in|V|jm\rangle \right\} X_{nj}^v = (E_v - E_0^{HF}) X_{mi}^v \quad (6.52)$$

где  $\langle \alpha\beta|V|\gamma\delta\rangle$  – кулоновские матричные элементы

$$\langle \alpha\beta|V|\gamma\delta\rangle = \delta_{\sigma_\alpha \sigma_\gamma} \delta_{\sigma_\beta \sigma_\delta} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\varphi_\alpha^*(\vec{r}) \varphi_\gamma(\vec{r}) \varphi_\delta^*(\vec{r}') \varphi_\beta(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (6.53)$$

а индексы  $\sigma_\alpha, \sigma_\beta, \sigma_\gamma, \sigma_\delta$  обозначают проекции спина соответствующих одночастичных состояний. При этом суммирование в левой части уравнения (6.52) включает в себя также и интегрирование по непрерывному спектру.

Полный набор одночастичных волновых функций  $\varphi_n(\vec{r})$  (6.51) в об-

щем случае содержит как дискретные уровни, так и состояния непрерывного спектра энергий. Однако, в ряде задач, например, при рассмотрении только дискретной части спектра возбужденных состояний многоэлектронной системы, система уравнений (6.52) может быть записана в более удобной матричной форме. Для этого в качестве полного набора базисных функций удобно использовать Хартри-Фоковские волновые функции, сочитанные в потенциальной яме конечного размера. При этом спектр энергий  $\varepsilon_n$  оказывается дискретным для одночастичных уровней как ниже, так и выше порога ионизации системы. Подобный подход оправдан, в частности, при расчетах физических величин, для вычисления которых требуется суммирование (интегрирование) по всему спектру возбужденных состояний.

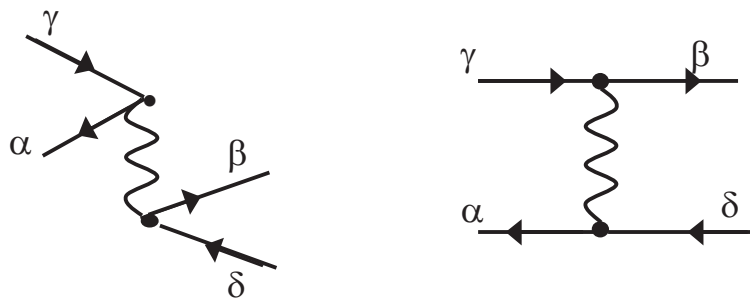
В матричном виде уравнение (6.52) может быть записано как

$$\mathbf{A}\mathbf{X}^v = \Omega_v^{TDA} \mathbf{X}^v \quad (6.54)$$

где  $\Omega_v^{TDA} = E_v - E_0^{HF}$  – собственные числа уравнения (6.54), соответствующие частотам переходов между основным  $|0\rangle$  и возбужденным  $|v\rangle$  многочастичными состояниями системы. Элементы матрицы в левой части уравнения (6.54) в случае системы с замкнутыми электронными оболочками определяются как

$$A_{im,jn} = \langle HF | \hat{a}_i^+ \hat{a}_m, [\hat{H}, \hat{a}_n^+ \hat{a}_j] | HF \rangle = (\varepsilon_m - \varepsilon_i) \delta_{ij} \delta_{mn} + \langle ij || mn \rangle \quad (6.55)$$

Здесь матричные элементы  $\langle \alpha\beta || \gamma\delta \rangle = \langle \alpha\beta | V | \gamma\delta \rangle - \langle \alpha\beta | V | \delta\gamma \rangle$  межчастичного взаимодействия состоят из "прямой" (Хартриевской) и обменной (Фоковской) компонент и могут быть графически изображены в виде следующих двух диаграмм:



В Голдстоуновской диаграммной технике диаграммы такого вида

называются диаграммами "вперед-во-времени", поскольку физический процесс взаимодействия развивается последовательно «слева направо»: энергия возбуждения одной пары частица-дырка передается последующей.

Поскольку матрица (6.55) эрмитова, все собственные числа и собственные вектора уравнения (6.54) действительны, причем, с учетом соотношений (6.44)-(6.45) и ортонормированности волновых функций  $|v\rangle$ , для собственных векторов  $X^v$  должно выполняться условие нормировки

$$\sum_{mi} X_{mi}^v X_{mi}^\mu = \delta_{v\mu} \quad (6.56)$$

### 6.3.2. Приближение случайных фаз с обменом.

В приближении случайных фаз с обменом (ПСФО или RPAE – Random Phase Approximation with Exchange), в отличие от приближения Тамма-Данкоффа (6.43), при описании основного состояния многочастичной системы учитываются корреляции типа "две частицы–две дырки" ( $2p-2h$ ), соответствующие второй сумме в разложении (6.40). Таким образом, в рамках ПСФО (RPAE) при воздействии на коррелированное основное состояние системы оказывается возможным не только создавать электронно-дырочные пары  $p-h$ , но также и уничтожать их. Операторы рождения и уничтожения  $\hat{Q}_v^+$  и  $\hat{Q}_v$  в приближении ПСФО необходимо видоизменить следующим образом по сравнению с формулами (6.44)-(6.45):

$$|v\rangle = \hat{Q}_v^+ |RPAE\rangle, \quad \hat{Q}_v^+ = \sum_{im} X_{im}^v \hat{a}_m^+ \hat{a}_i - \sum_{im} Y_{im}^v \hat{a}_i^+ \hat{a}_m \quad (6.57)$$

При этом коррелированное основное состояние  $|RPAE\rangle$  по аналогии с (6.45) определяется через соотношение

$$\hat{Q}_v |RPAE\rangle = 0 \quad (6.58)$$

Для вывода уравнений ПСФО можно воспользоваться методом, основанным на уравнении движения (4.81), которое для оператора  $\hat{Q}_v^+$  будет иметь вид

$$[\hat{H}, \hat{Q}_v^+] |0\rangle = (E_v - E_0) |0\rangle \quad (6.59)$$

где  $|0\rangle$  обозначает основное состояние системы в рассматриваемом в дан-

ный момент приближении, то есть  $|0\rangle \equiv |HF\rangle$  в случае ТДА и  $|0\rangle \equiv |RPAE\rangle$  в случае ПСФО, соответственно. После умножения слева на произвольную вариацию  $\langle 0|\delta\hat{Q}_\nu$  с учетом того, что, согласно (6.45) и (6.58), выполняются равенства  $\langle 0|\hat{Q}_\nu^+ = \langle 0|\hat{H}\hat{Q}_\nu^+ = 0$ , уравнение (6.59) может быть переписано в виде

$$\langle 0|[\delta\hat{Q}_\nu, [\hat{H}, \hat{Q}_\nu^+]]|0\rangle = (E_\nu - E_0)\langle 0|[\delta\hat{Q}_\nu, \hat{Q}_\nu^+]|0\rangle \quad (6.60)$$

В приближении Тамма-Данкоффа, где оператор  $\hat{Q}_\nu^+$  имеет вид (6.45), основное состояние определяется как  $|0\rangle^{TDA} = |HF\rangle$ , а вариация определяется формулой (6.47)  $\delta\hat{Q}_\nu^+|0\rangle = \sum_{mi} \hat{a}_m^+ \hat{a}_i |0\rangle \delta X_{mi}^\nu$ , из (6.60) естественным образом получаются уравнения (6.50) и (6.54).

В случае приближения случайных фаз с обменом (ПСФО) в отличие от ТДА возможны два сорта вариаций  $\delta\hat{Q}_\nu^+|0\rangle$ , а именно вариации, содержащие слагаемые  $\hat{a}_m^+ \hat{a}_i |0\rangle$  и  $\hat{a}_i^+ \hat{a}_m |0\rangle$ , соответственно. Независимое варьирование уравнения (6.60) по  $\delta X_{mi}^\nu$  и  $\delta Y_{mi}^\nu$  приводит к системе из двух наборов уравнений

$$\begin{aligned} \langle RPAE|[\hat{a}_i^+ \hat{a}_m, [\hat{H}, \hat{Q}_\nu^+]]|RPAE\rangle &= \Omega_\nu \langle RPAE|[\hat{a}_i^+ \hat{a}_m, \hat{Q}_\nu^+]|RPAE\rangle \\ \langle RPAE|[\hat{a}_m^+ \hat{a}_i, [\hat{H}, \hat{Q}_\nu^+]]|RPAE\rangle &= \Omega_\nu \langle RPAE|[\hat{a}_m^+ \hat{a}_i, \hat{Q}_\nu^+]|RPAE\rangle \end{aligned} \quad (6.61)$$

где  $\Omega_\nu = E_\nu - E_0$  – энергия  $\nu$ -го коррелированного многочастичного состояния относительно основного состояния системы в приближении Хартри-Фока.

Важно обратить внимание, что вычисление средних по основному состоянию от четырех фермионных операторов рождения и уничтожения в правых частях уравнений (6.61) практически неосуществимо, поскольку волновые функции коррелированного основного состояния  $|RPAE\rangle$  неизвестны. Для решения возникшей проблемы используется так называемое *квази-бозонное приближение*, в рамках которого предполагается, что коррелированная волновая функция  $|RPAE\rangle$  не сильно отличается от волновой функции основного состояния в приближении Хартри-Фока  $|HF\rangle$ . Та-

ким образом, усреднение в правой части уравнений (6.61) можно заменить вычислением среднего значения по Хартри-Фоковскому основному состоянию:

$$\begin{aligned} & \langle RPAE | [a_i^+ a_m, a_n^+ a_j] | RPAE \rangle = \\ & = \delta_{ij} \delta_{mn} - \delta_{mn} \langle RPAE | a_j a_i^+ | RPAE \rangle - \delta_{ij} \langle RPAE | a_n^+ a_m | RPAE \rangle \approx \\ & \approx \langle HF | [a_i^+ a_m, a_n^+ a_j] | HF \rangle = \delta_{ij} \delta_{mn} \end{aligned} \quad (6.62)$$

Смысл коэффициентов  $X_{mi}^v$  и  $Y_{mi}^v$  (6.57) в квази-бозонном приближении состоит в том, что их абсолютные значения характеризуют вклад отдельных детерминантов  $\hat{a}_m^+ \hat{a}_i |0\rangle$  и  $\hat{a}_i^+ \hat{a}_m |0\rangle$  в коррелированное возбужденное состояние (19)  $|v\rangle = \sum_{ia} (X_{im}^v \hat{a}_m^+ \hat{a}_i - Y_{ia}^v \hat{a}_i^+ \hat{a}_m) |0\rangle$

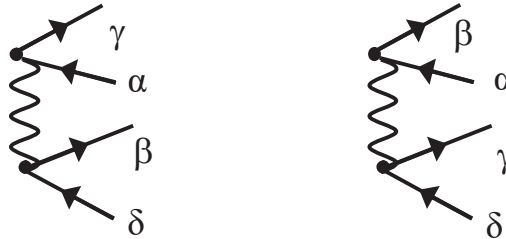
С учетом (6.62) уравнения (6.61) могут быть переписаны в компактной форме в виде матричного уравнения

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}^v \\ \mathbf{Y}^v \end{pmatrix} = \Omega_v \begin{pmatrix} \mathbf{X}^v \\ -\mathbf{Y}^v \end{pmatrix} \quad \text{или} \\ & \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}^v \\ \mathbf{Y}^v \end{pmatrix} = \Omega_v \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}^v \\ \mathbf{Y}^v \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (6.63)$$

Здесь элементы эрмитовой матрицы  $\mathbf{A}$ , как и в приближении TDA, заданы формулой (6.55), в то время, как симметричная матрица  $\mathbf{B}$  определена как

$$B_{im,jn} = -\langle HF | \hat{a}_i^+ \hat{a}_m, [\hat{H}, \hat{a}_j^+ \hat{a}_n] | HF \rangle = \langle in || mj \rangle \quad (6.64)$$

а ее элементы  $\langle \alpha\delta || \gamma\beta \rangle = \langle \alpha\delta | V | \gamma\beta \rangle - \langle \alpha\delta | V | \beta\gamma \rangle$  могут быть графически изображены в виде следующих диаграмм, называемых диаграммами "назад-во-времени":



При этом элементы собственных векторов уравнения (6.63)  $X_{mi}^v$  и  $Y_{mi}^v$

носят названия амплитуд "вперед-во-времени" и "назад-во-времени", соответственно. Отличие амплитуд "назад-во-времени" от амплитуд "вперед-во-времени" состоит в том, что в какой-то момент времени виртуально рождается две пары. Эволюция этих пар во времени зависит от последующего взаимодействия с передачей энергии и превращением виртуального возбуждения в реальное.

Уравнение (6.63) вместе с формулами (6.55) и (6.64) называется матричным уравнением РСФО (RPAE). Приближение TDA, соответствующее уравнению (6.54), может быть получено из (6.63) в результате подстановки  $Y_{mi}^v = 0$  для всех электрон-дырочных пар  $m-i$ . Таким образом, коэффициенты  $Y_{mi}^v$  могут быть использованы для оценки степени коррелированности основного состояния системы  $|RPAE\rangle$  по сравнению с приближением Хартри-Фока.

Несмотря на то, что матрица в левой части формулы (6.63) эрмитова, в отличие от (6.54) уравнение (6.63) не является задачей на собственные числа эрмитовой матрицы. В связи с этим условие ортогональности собственных векторов будет отличаться от (6.56), но будет так же определяться требованием взаимной ортонормированности многочастичных состояний  $|\nu\rangle = \hat{Q}_\nu^+ |RPAE\rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle \nu | \mu \rangle &= \delta_{\nu\mu} = \langle RPAE | [\hat{Q}_\nu, \hat{Q}_\mu^+] | RPAE \rangle \approx \\ &\approx \langle HF | [\hat{Q}_\nu, \hat{Q}_\mu^+] | HF \rangle = \sum_{mi} \left( X_{mi}^{\nu*} X_{mi}^\mu - Y_{mi}^{\nu*} Y_{mi}^\mu \right) \end{aligned} \quad (6.65)$$

и при этом

$$\sum_{\nu} \left( X_{mi}^{\nu*} X_{nj}^{\nu} - Y_{mi}^{\nu*} Y_{nj}^{\nu} \right) = \delta_{mn} \delta_{ij} \quad (6.66)$$

Среди решений уравнения (6.63) каждому собственному вектору  $(\mathbf{X}^\nu, \mathbf{Y}^\nu)$  с собственным значением  $\Omega_\nu$  соответствует "сопряженный" ему вектор  $(\mathbf{Y}^\nu, \mathbf{X}^\nu)$  с собственным значением  $-\Omega_\nu$ . Оба вектора имеют одинаковые по абсолютной величине нормы в смысле (6.65), но имеющие противоположные знаки.

Следует заметить, что сам термин "квази-бозонное приближение", как видно из формулы (6.62), основан на предположении, что для операторов

рождения и уничтожения электрон-дырочных пар должны точно выполняться коммутационные соотношения (4.16) для бозонных операторов. При этом отбрасывание двух слагаемых в (6.62) в общем случае приводит к нарушению принципа Паули в рамках данного приближения. Квазибозонное приближение оказывается хорошо применимым в случае так называемых коллективных возбужденных состояний, примером которых являются плазмонные возбуждения, когда в разложении (6.57) присутствует большое количество коэффициентов  $X_{mi}^v$  одного порядка величины, так что вероятности возбуждения каждой из  $\hat{a}_m^+ \hat{a}_i |0\rangle$   $p$ - $h$  компонент по отдельности оказываются сравнительно малы и, таким образом, нарушение принципа Паули оказывается несущественным.

Важно, что для корректного использования ПСФО при описании многочастичных систем амплитуды "назад-во-времени"  $Y_{mi}^v$ , полученные в результате решения уравнения (6.63), должны быть малы по величине по сравнению с компонентами "вперед-во-времени"  $X_{mi}^v$ . Если это условие не выполняется, то есть корреляции с участием возбуждений типа "две частицы—две дырки" в основном состоянии оказываются значительными, замена в уравнениях (6.61) коррелированного основного состояния  $|RPAE\rangle$  на  $|HF\rangle$  неправомерна.

Матрица в левой части уравнения ПСФО (6.63)

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \quad (6.67)$$

может быть использована для оценки стабильности Хартри-Фоковского основного состояния  $|HF\rangle$  многочастичной системы. Матрица (6.67) эрмитова (и в большинстве случаев действительна), следовательно, имеет только действительные собственные числа. Если она оказывается положительно определенной, то найденное в результате решения системы уравнений Хартри-Фока основное состояние соответствует абсолютному минимуму на энергетической поверхности. В этом случае оказывается возможным ввести действительную матрицу  $\mathbf{C}^{1/2}$  и уравнение (6.63) переписать в симметричном виде

$$\mathbf{C}^{1/2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \mathbf{C}^{1/2} \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{X}}^v \\ \tilde{\mathbf{Y}}^v \end{pmatrix} = \Omega_v \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{X}}^v \\ \tilde{\mathbf{Y}}^v \end{pmatrix} \quad (6.68)$$

где

$$\begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{X}}^v \\ \tilde{\mathbf{Y}}^v \end{pmatrix} = \mathbf{C}^{1/2} \begin{pmatrix} \mathbf{X}^v \\ \mathbf{Y}^v \end{pmatrix} \quad (6.69)$$

Поскольку матрица уравнения (6.68) эрмитова, ее собственные числа и собственные вектора чисто действительны и, следовательно, если электронная конфигурация основного состояния  $|HF\rangle$  соответствует абсолютному минимуму энергии системы, знаки комплексного сопряжения в формулах (6.65)-(6.66) могут быть опущены, а условие нормировки (6.65) может быть записано в виде

$$\sum_{mi} |X_{mi}^v|^2 - |Y_{mi}^v|^2 = 1 \quad (6.70)$$

Для того чтобы произвести расчет амплитуды физического процесса с учетом многоэлектронных корреляций, необходимо сперва вычислить матричные элементы оператора взаимодействия электрона с внешним полем в одноэлектронном приближении

$$\langle i|\hat{d}|m\rangle = \int \varphi_m^*(\vec{r}) \hat{d}(\vec{r}) \varphi_i(x) d\vec{r} , \quad (6.71)$$

где  $\hat{d}(\vec{r})$  есть оператор этого взаимодействия. В качестве внешнего поля часто рассматривается электромагнитное поле. Амплитуда перехода между основным состоянием системы  $|0\rangle$  и коррелированным возбужденным состоянием  $|v\rangle$ , соответствующая одночастичному оператору  $\hat{d}$ , в рамках ПСФО с учетом (6.59) может быть записана в виде линейной комбинации амплитуд в одноэлектронном приближении

$$D_v \equiv \langle 0|\hat{D}|v\rangle = \sum_{mi} \left( X_{mi}^v \langle i|\hat{d}|m\rangle + Y_{mi}^{(v)} \langle m|\hat{d}|i\rangle \right) \quad (6.72)$$

В частности, при описании процесса фотопоглощения многоэлектронной системой, по формуле (6.72) могут быть вычислены дипольные амплитуды переходов. В дальнейшем могут быть сосчитаны силы осцилляторов  $f_v$ ,

$$f_v = 2\Omega_v D_v^2 \quad (6.73)$$



описывающие спектр фотопоглощения многоэлектронной системы в дипольном приближении. В случае использования достаточно полного базиса одночастичных Хартри-Фоковских функций, силы осцилляторов (6.73) должны удовлетворять правилу сумм TRK (Thomas-Reiche-Kuhn)

$$\sum_{\nu} \Omega_{\nu} f_{\nu} = N \quad (6.74)$$

где  $N$  – число электронов в системе. При этом точность выполнения равенства (6.74) при проведении расчетов может служить критерием полноты используемого базиса.

### 6.3.3. ПСФО в области непрерывного спектра. Взаимодействие системы с внешним электромагнитным полем.

В дипольном приближении, обычно используемом при описании процессов фотоионизации, одночастичный оператор  $\hat{d}$  может быть задан в форме "скорости" –  $\hat{d}^{\nabla}$  или "длины" –  $\hat{d}^r$  [19,20]:

$$\begin{aligned} \hat{d}^{\nabla} &= \frac{i(\vec{e}\vec{\nabla})}{\omega} \\ \hat{d}^r &= (\vec{e}\vec{r}) \end{aligned} \quad (6.75)$$

где  $\vec{\nabla} = \partial/\partial\vec{r}$  и  $\vec{e}$  – вектор поляризации фотона с частотой  $\omega$ . Дипольное приближение справедливо, если длина волны фотона много больше радиуса ионизируемой оболочки.

Пусть  $D(\omega)$  есть амплитуда удаления фотоном одного электрона из системы. Она описывает процесс, в котором появляется электрон на изначально свободном уровне в сплошном спектре и возникает дырка в состоянии  $\nu_1$ , т.е. рассматривается переход в конечное состояние  $\nu_2$  с энергией  $\varepsilon_2$  выше порога ионизации. Полное сечение фотоионизации  $\sigma(\omega)$  фотоном энергии  $\omega$  выражается через матричный элемент взаимодействия фотона и многочастичной системы  $\langle \nu_2 | \hat{D}(\omega) | \nu_1 \rangle$  с помощью формулы [19]

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2\omega}{c} \sum_{\nu_1 \leq F} \int \left| \langle \nu_2 | \hat{D}(\omega) | \nu_1 \rangle \right|^2 \delta(\omega - \varepsilon_2 + \varepsilon_1) d\nu \quad (6.76)$$

где  $F$  – уровень Ферми,  $c$  – скорость света,  $\varepsilon_1$  – Хартри-Фоковская энергия связанного начального состояния  $\nu_1$ .

При этом вероятности дискретных переходов по-прежнему определяются силами осцилляторов (6.73). Для сил осцилляторов и сечения фотоионизации правило сумм (6.74) приобретает вид

$$\sum_v f_v + \frac{c}{2\pi^2} \int_I^\infty \sigma(\omega) d\omega = N \quad (6.77)$$

где  $I$  – потенциал ионизации системы с  $N$  электронами.

Существенно, что, в то время как в приближении Хартри-Фока результаты вычисления сечений в формах "длины" и "скорости" различны, для ПСФО они, как и должно быть при использовании точных волновых функций, обязаны совпадать. Поэтому часто расчеты проводятся сразу в двух формах, и по степени их совпадения делается заключение о согласованности и математической точности расчета ПСФО.

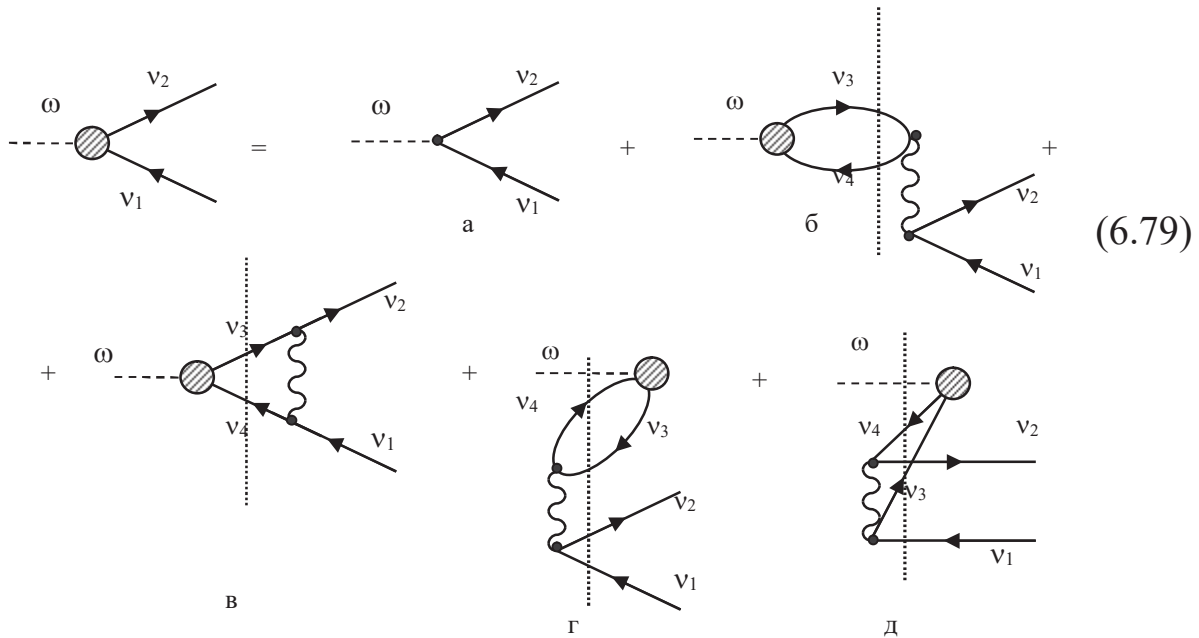
В случае описания процесса фотоионизации многочастичной системы в результате поглощения фотона частоты  $\omega$  оказывается возможным записать уравнения ПСФО не в виде задачи на собственные числа (6.63), решениями которой являются дискретные энергии коллективных возбужденных состояний и соответствующие коэффициенты разложения (6.57), необходимые для последующего вычисления матричного элемента (6.72), а сразу в виде уравнения относительно амплитуды дипольного перехода  $\langle v_2 | \hat{D}(\omega) | v_1 \rangle$ .

В матричной форме уравнение для дипольной амплитуды в приближении ПСФО имеет следующий вид [19,20]

$$\langle v_2 | \hat{D}(\omega) | v_1 \rangle = \langle v_2 | \hat{d} | v_1 \rangle + \left( \sum_{\substack{v_3 > F \\ v_4 \leq F}} - \sum_{\substack{v_4 > F \\ v_3 \leq F}} \right) \frac{\langle v_3 | \hat{D}(\omega) | v_4 \rangle \langle v_4 v_2 || v_3 v_1 \rangle}{\omega - E_3 + E_4 + i\delta} \quad (6.78)$$

где матричные элементы  $\langle \alpha\beta || \gamma\delta \rangle = \langle \alpha\beta | V | \gamma\delta \rangle - \langle \alpha\gamma | V | \beta\delta \rangle$  определяются в соответствии с формулой (6.51), суммирование по промежуточным возбужденным одноэлектронным состояниям включает также интегрирование по энергии сплошного спектра, а  $i\delta$  указывает правило обхода полюса при интегрировании по энергии,  $\delta \rightarrow +0$ .

Графически процесс фотопоглощения, описываемый уравнением (6.78) может быть изображен в виде следующей последовательности диаграмм для амплитуды процесса



Здесь пунктирной линией обозначен налетающий фотон, волнистой вертикально ориентированной линией – кулоновское взаимодействие, сплошной линией со стрелкой направо – электрон, а со стрелкой налево – дырку, а круглым заштрихованным блоком – оператор взаимодействия фотона с электромагнитным полем с учетом многоэлектронных взаимодействий в рамках ПСФО.

Диаграммы (6.79) представляют процесс поглощения фотона, разворачивающийся во времени, причем в начальном состоянии присутствует лишь фотон и невозбужденная система, а в конечном – возбужденный электрон и дырка. Диаграмма (6.79а) описывает поглощение фотона в одностичном приближении. Диаграммы (6.79б,в) есть диаграммы "вперед-во-времени", а (6.79г,д) – "назад-во-времени", соответственно. Сравнивая (6.79) и (6.78), можно заключить, что промежуточным состояниям, обозначенным вертикальной пунктирной линией или рассеением в (6.79), соответствуют энергетические знаменатели  $\omega - E_3 + E_4$  и  $\omega + E_3 - E_4$ . По промежуточным состояниям осуществляется суммирование и интегрирование в амплитуде. В результате, к примеру, вклад члена (6.79б) в

$\langle v_2 | \hat{D}(\omega) | v_1 \rangle$  оказывается пропорциональным полному числу воздействующих электронов, что отражается в наличии суммы по  $v_4 \leq F$  в уравнении (6.78).

Следует отметить, что вклад частей диаграмм "вперед-во-времени" (6.79б, в) с одним членом в сумме по  $v_4 \leq F$ , а именно  $v_4 = v_1$ , может быть учтен выбором волновой функции электрона в конечном состоянии  $\varphi_{v_1}^{N(v_2)}(x)$ , сосчитанной в самосогласованном поле многоэлектронной системой с дыркой в состоянии  $v_1$ .

Важным элементом ПСФО также является понятие эффективного взаимодействия  $\hat{\Gamma}(\omega)$ , которое отличается от чисто кулоновского взаимодействия поправками, обусловленными виртуальным (временным) возбуждением атомных электронов. Уравнение для  $\hat{\Gamma}(\omega)$  можно получить, считая, что воздействие одного электрона на другой представляет собой некоторое эффективное внешнее поле  $U_{v_3 v_4}^{eff}(\vec{r})$ , которое зависит не только от  $\vec{r}$ , но и от состояния воздействующего электрона  $v_3, v_4$ . Подставляя вместо дипольного оператора в (6.78) кулоновское и эффективное взаимодействие, приходим к уравнению для матричных элементов, по структуре аналогичному уравнению (6.78)

$$\begin{aligned} \langle v_2 v_3 | \hat{\Gamma}(\omega) | v_1 v_4 \rangle &= \\ &= \langle v_2 v_3 | v_1 v_4 \rangle + \left( \sum_{\substack{v_5 > F \\ v_6 \leq F}} - \sum_{\substack{v_6 > F \\ v_5 \leq F}} \right) \frac{\langle v_2 v_5 | \hat{\Gamma}(\omega) | v_1 v_6 \rangle \langle v_6 v_3 | v_5 v_4 \rangle}{\omega - E_5 + E_6 + i\delta} \end{aligned} \quad (6.80)$$

В заключение этого параграфа отметим, что в описании процессов фотоионизации и фотопоглощения большинства многоэлектронных систем корреляции ПСФО играют решающую роль. Именно их учет позволил объяснить экспериментальные результаты по сечениям фотоионизации, угловым распределениям фотоэлектронов, многих резонансным явлениям в атомах, ионах, кластерах и твердых телах. Практическим результатам полученных с помощью приближения случайных фаз посвящено несколько книг [19,20] и обзоров [21].

## 6.4. Взаимодействие системы с налетающими частицами.

### 6.4.1. Упругое рассеяние медленных электронов

Сечение упругого рассеяния электронов, как и любых других частиц с энергией  $E$  и импульсом  $p = \sqrt{2mE}$  (в атомной системе единиц  $m$  – масса налетающей частицы в единицах электронных масс), выражается через фазы рассеяния  $\delta_\ell(E)$  парциальных волн  $\ell$  с помощью следующей формулы [14]:

$$\sigma^{el}(E) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sigma_\ell^{el}(E) = \frac{\pi}{p^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \left| 1 - e^{2i\delta_\ell(p)} \right|^2, \quad (6.81)$$

где  $\delta_\ell(p)$  есть фаза упругого рассеяния парциальной волны  $\ell$ , вообще говоря, комплексная. Она определяется асимптотикой волновой функции рассеивающейся частицы [14]:

$$\varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{i}{2pr} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) P_\ell(\cos\theta) \left[ (-1)^\ell e^{-ipr} - e^{+ipr+2i\delta_\ell} \right] \quad (6.82)$$

Имея выражение для волновой функции при  $r \rightarrow \infty$ , можно найти фазы рассеяния и с их помощью сечение рассеяния.

Для определенности, рассмотрим рассеяние электронов ( $m=1$ ) на атомах. Расчет радиальных волновых функций с данным орбитальным моментом  $\ell$  проводится нами сначала в приближении Хартри-Фока. Налетающий электрон рассеивается на ядре и  $N$  атомных электронах. Для описания налетающего электрона используется волновая функция, полученная из уравнений Хартри-Фока для дополнительного электрона в поле нейтрального атома  $\varphi_{E\ell}^{N+1}(\vec{r})$  [19]. Такая волновая функция уже учитывает часть межэлектронного взаимодействия, определяемого диаграммами (6.24). Ее радиальная часть  $P_{E\ell}^{N+1}(r)$  имеет следующую асимптотику:

$$P_{E\ell}^{N+1}(r) \approx \frac{1}{\sqrt{\pi p}} \sin\left( pr - \frac{\pi\ell}{2} + \delta_\ell^{HF}(E) \right), \quad (6.83)$$

Таким образом, при вычислении волновой функции  $\varphi_{E\ell}^{N+1}(\vec{r})$  определяется  $\ell$ -ая фаза рассеяния.

Роль многоэлектронных корреляций сводится к тому, что появляется дополнительное по сравнению с Хартри-Фоковским, *поляризационное* воздействие со стороны атома мишени на налетающий электрон. Поляризационное взаимодействие на больших расстояниях от атома сводится к потенциалу (см. например, [19,20])  $U_{pol}(r) = -\alpha/2r^4$ , где  $\alpha$  есть точная дипольная статическая поляризуемость атома-мишени. Однако эта формула справедлива лишь на очень больших расстояниях от атома. Вне этой области, включая расстояние порядка радиуса атома, поляризационное взаимодействие, описываемое собственно-энергетической частью функции Грина  $\Sigma = \Sigma(r, r', E)$ , не сводится просто к потенциалу. Это взаимодействие является нелокальным, т.е. зависит от двух координат  $\vec{r}$  и  $\vec{r}'$ , а также от энергии налетающего электрона  $\Sigma = \Sigma(r, r', E)$ . Напомним, что собственно-энергетическая часть функции Грина обсуждалась в Главе 5.

Определение корреляционных поправок к фазе рассеяния с учетом многоэлектронных корреляций производится на практике путем вычисления матричного элемента приводимой собственно-энергетической части функции Грина с помощью формулы [19,20]:

$$e^{i\Delta\delta_\ell(E)} \sin \Delta\delta_\ell(E) = -\pi \langle E\ell | \hat{\Sigma}(E) | E\ell \rangle \quad (6.84)$$

Полное значение фазы упругого рассеяния  $\delta_\ell(E)$  есть сумма ХФ и корреляционного вкладов:

$$\delta_\ell(E) = \delta_\ell^{HF}(E) + \Delta\delta_\ell(E) \quad (6.85)$$

Таким образом, для определения сечения упругого рассеяния с учетом многоэлектронного взаимодействия необходимо сосчитать приводимую собственно-энергетическую одночастичную часть функции Грина.

Во втором порядке теории возмущений поляризационные поправки к функции Грина представлены диаграммами (6.86).

Первые две диаграммы в (6.86) соответствуют прямому и обменно-му взаимодействию налетающего электрона с электронами атома в процессе, развивающемся «вперед по времени». Налетающий электрон, взаимодействуя с атомными электронами, "рождает" частично-дырочную пару, которая затем обратно "уничтожается". Иначе говоря, в процессе рассеяния учитывается виртуальное возбуждение частично-дырочных пар, причем после акта взаимодействия продолжает движение либо налетающий электрон, либо один из атомных электронов, поменявшийся с налетающим. Две другие диаграммы в (6.86), прямая и обменная, соответствуют процессам взаимодействия с обращением времени: в системе сначала происходит виртуальное рождение двух частично-дырочных пар, которые впоследствии "схлопываются" при взаимодействии с налетающим электроном. Поскольку рассматривается упругое рассеяние электронов, то энергия рассеянного электрона  $E_1$  равна энергии налетающего электрона  $E$ .

Если ограничиться вторым порядком теории возмущений, то достаточно рассчитать матричные элементы поляризационного взаимодействия

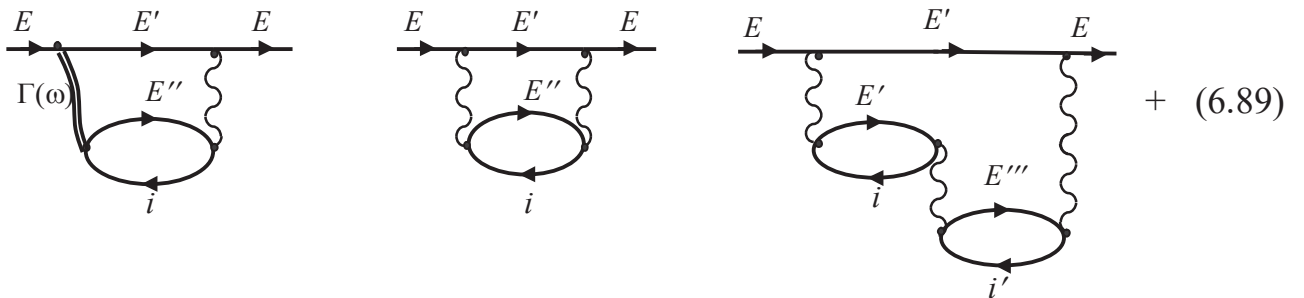
$\langle E\ell|\hat{\Sigma}(E)|E'\ell\rangle$ , учитывающие диаграммы (6.86). Вычисление этого матричного элемента (от неприводимой собственно-энергетической части функции Грина) проводится по формуле, получаемой из правил соответствия:

$$\begin{aligned} \langle E\ell|\hat{\Sigma}_E|E_1\ell\rangle &= \sum_{E'>F} \sum_{\substack{E''>F \\ i\leq F}} \frac{\langle E',E''|\hat{U}|E,i\rangle\langle E_1,i|\hat{V}|E',E''\rangle}{E-E'-E''+E_i+i\delta} + \\ &+ \sum_{\substack{k\leq Fi\leq F \\ E''>F}} \sum \frac{\langle k,i|\hat{U}|E,E''\rangle\langle E_1,E''|\hat{V}|k,i\rangle}{E-E_k+E''-E_i-i\delta} \end{aligned} \quad (6.87)$$

Здесь первое слагаемое учитывает первые две диаграммы (6.86), а второе – две остальные. Знак суммы в (6.87) включает суммирование по дискретным состояниям и интегрирование по непрерывному спектру. Комбинированные матричные элементы  $\langle\alpha\beta|\hat{U}|\gamma\delta\rangle$  содержат матричные элементы прямого и обменного кулоновского взаимодействия, как было определено в предыдущем параграфе:

$$\langle\alpha\beta|\hat{U}|\gamma\delta\rangle \equiv \langle\alpha\beta||\gamma\delta\rangle = \langle\alpha\beta|V|\gamma\delta\rangle - \langle\alpha\beta|V|\delta\gamma\rangle \quad (6.88)$$

В рамках ПСФО поляризационное взаимодействие включает последовательность диаграмм, изображенную в следующем виде:



+ более высокие порядки теории возмущений +  
+ соответствующие обменные члены и члены с “обращением времени”.

В выражении (6.89) суммируются все диаграммы типа (6.86). Двойная ли-



ния соответствует многоэлектронному эффективному взаимодействию, являющегося итогом суммирования диаграмм указанного типа. Таким образом, учет диаграмм высших порядков, входящих в (6.89), происходит при замене матричного элемента  $\langle |\hat{U}| \rangle$  на эффективное взаимодействие  $\langle |\hat{\Gamma}(\omega)| \rangle$ . С помощью полученных матричных элементов  $\langle E\ell|\hat{\Sigma}_E|E_1\ell\rangle$  (6.87) решается интегральное уравнение, которое позволяет точно учесть выбранное поляризационное взаимодействие [20] и получить приводимую собственно-энергетическую часть функции Грина:

$$\begin{aligned} \langle E\ell|\hat{\Sigma}(E_2)|E_1\ell\rangle &= \langle E\ell|\hat{\Sigma}(E_2)|E_1\ell\rangle + \\ &+ \sum_{E'} \langle E\ell|\hat{\Sigma}(E_1,2)|E'\ell\rangle \frac{1}{E_2 - E' + i\delta} \langle E'\ell|\hat{\Sigma}(E_2)|E_1\ell\rangle \end{aligned} \quad (6.90)$$

Для решения (6.90) в общем виде требуется, чтобы собственно-энергетическая часть функции Грина вычислялась при энергии  $E_2$ , независимой от энергий входной  $E$  и выходящей линий  $E_1$ . Решение уравнения (6.90) позволяет найти матричный элемент приводимой собственно-энергетической части функции Грина, а при  $E = E_1 = E_2$  соответственно поправки ПСФО к ХФ фазам упругого рассеяния с помощью формулы (6.84).

Описанный выше подход позволил впервые описать с высокой точностью экспериментальные данные по упругому рассеянию медленных электронов на значительном числе атомов без использования феноменологического поляризационного потенциала. В расчетах с феноменологическими потенциалами параметры выбираются обычно так, чтобы обеспечить наилучшее согласие с экспериментом.

Если поляризационное взаимодействие невелико, его достаточно учесть по теории возмущений в низшем порядке в уравнении (6.90), а ПСФО поправки к ХФ фазе в этом случае малы. Поэтому они могут находиться с помощью соотношения:

$$\delta_\ell(E) \approx -\pi \langle E\ell | \hat{\Sigma}(E) | E\ell \rangle \quad (6.91)$$

Впервые эта формула была использована для описания рассеяния медленных электронов на атомах благородных газов [20,21]. Многоэлектронные корреляции при малых энергиях налетающих электронов  $E$  качественно изменяют сечение упругого рассеяния, объясняя существование в сечении, так называемого, минимума Рамзауэра, экспериментально обнаруженного еще в начале 30-х годов прошлого века.

#### 6.4.2. Неупругое рассеяние электронов

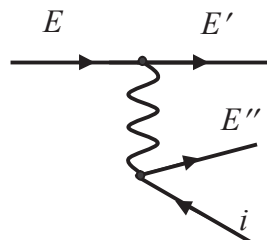
В качестве примера рассмотрим неупругое рассеяние электронов на нейтральных атомах. Полное сечение неупругого рассеяния  $\sigma_{inel}(p)$  выражается через мнимую часть фазовых сдвигов  $\text{Im} \delta_\ell(E)$  [14]:

$$\sigma_{inel}(E) = \frac{\pi}{p^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \left[ 1 - e^{-4\text{Im} \delta_\ell(E)} \right] \quad (6.92)$$

Мнимая часть фазовых сдвигов в ПСФО находится из решения уравнения (6.90). Для атомов с малой поляризуемостью  $\text{Im} \delta_\ell(E)$  пропорциональна мнимой части приводимой собственно-энергетической части  $\text{Im} \Sigma(E)$ :

$$\text{Im} \delta_\ell(E) = -\pi \langle E\ell | \text{Im} \hat{\Sigma}(E) | E\ell \rangle \quad (6.93)$$

Обычно рассматривается процесс неупругого рассеяния электрона с возбуждением определенного уровня или ионизацией определенной оболочки. В этих случаях непосредственно рассчитывается амплитуда интересующего процесса в так называемом приближении искаженных волн без учета и с учетом многоэлектронных корреляций. К примеру, амплитуда ионизации  $i$  оболочки электронным ударом в одночастичном приближении представляется диаграммой (6.94)



(6.94)

а с учетом многоэлектронных корреляций в рамках ПСФО – в виде:



(6.95)

Здесь  $\Gamma(\omega)$  есть эффективное межэлектронное взаимодействие, определяемое уравнением (6.90), энергия, передаваемая по эффективному взаимодействию равна  $\omega = E - E'$ . Волновые функции налетающего электрона  $\varphi_E(\vec{r})$  и рассеянного электрона  $\varphi_{E'}(\vec{r})$  есть решения уравнения Хартри-Фока, полученные в поле нейтрального атома  $\varphi_{E\ell}^{N+1}(\vec{r})$ , как и в случае упругого рассеяния. Волновая функция выбитого электрона  $\varphi_{E''\ell''}(\vec{r})$  обычно есть решение уравнения Хартри-Фока, полученное в поле иона с вакансией  $i$  и имеющее определенный полный момент  $L$  и спин  $S - \varphi^{N(LS)}(\vec{r})$  (см параграф 2.4).

В амплитудах (6.94) и (6.95) выполняется закон сохранения энергии  $E = E' + E'' + E_i$ . Интегрирование по угловым и суммирование по спиновым переменным осуществляется аналитически. Определение радиальных матричных элементов, соответствующих амплитудам (6.94) и (6.95), осуществляется с помощью вычислительных программ [22]. Сечение неупругого рассеяния  $d\sigma(E)/d\omega$  пропорционально квадрату модуля его амплитуды  $A_{EE'E''i}$ :

$$\frac{d\sigma(E)}{d\omega} \approx \frac{1}{E} |A_{EE'E''i}|^2 \quad (6.96)$$

Конкретные расчеты проводились для значительного числа различных неупругих процессов в ряде атомов [20,21], и, в частности, было показана важная

роль многоэлектронных корреляций при описании экспериментальных данных.

## Заключение

В данном пособии изложены основные теоретические методы и подходы, применяемые для описания квантовых систем, состоящих из многих взаимодействующих частиц. В качестве основных объектов исследования выбраны такие системы частиц как бесконечный и ограниченный электронный газ, квазичастицы в твердых телах, кластеры, атомы и ионы. Однако целью этой книги было не изложить полученные с помощью рассмотренных методов конкретные физические результаты, а познакомить читателя с возможностями использования тех или иных подходов теории многих тел для наиболее адекватного описания сложных систем.

Начав с описания систем невзаимодействующих частиц, как бозонов, так и фермионов, мы перешли к обсуждению возможностей применения теории возмущений и одночастичных приближений, в частности самосогласованного приближения Хартри-Фока, для рассмотрения систем взаимодействующих частиц. Далее были изложены основы теории функционала плотности как наиболее популярного метода в расчетах электронной структуры в физике конденсированного состояния.

Основное внимание в книге уделено полевым методам теории многих тел, таким как вторичное квантование, а также представлениям Шредингера, Гейзенберга и представлению взаимодействия, построению нестационарной теории возмущений для функции Грина и на ее основе диаграммной техники. Обсуждены возможности применения диаграммной техники к решению ряда задач теории многочастичных систем. В Приложениях кратко изложены альтернативные подходы, также часто применяемые в конкретных вычислениях. Для самостоятельной работы студентов в конце пособия приведены практические задания с ответами.

Отметим, что представленные теоретические подходы рассмотрены с разной степенью подробности, в ряде случаев многие математические детали выводов были опущены с целью упрощения изложения. Эти детали могут быть найдены в цитируемой литературе, список которой приведен в конце пособия. А более полную информацию о конкретных системах и процессах, результатах их изучения можно получить из оригинальных

статей.

Авторы считают своей основной задачей познакомить читателя с методами квантовой теории многих тел, в частности, диаграммной техникой, которые позволяют исследователям лучше ориентироваться в литературе, на научных семинарах и конференциях, в решении современных задач и проблем, связанных с различными физическими системами.

## Приложение. Альтернативные методы описания возбужденных состояний многочастичных систем.

### П1. Зависящее от времени приближение локальной плотности.

Зависящее от времени приближение локальной плотности (TDLDA) является альтернативным по отношению к методам квантовой теории многих тел подходом к описанию возбужденных состояний многочастичных систем. В основе данного метода лежит обсуждавшееся в разделе 3.2 главы 3 приближение локальной плотности, в рамках которого обменно-корреляционное взаимодействие между частицами системы, находящейся в основном состоянии, описывается с помощью эффективного локального потенциала  $V_{xc}(\vec{r})$  (3.54). При этом согласно теореме Хоенберга-Кона, существует взаимно-однозначное соответствие между плотностью основного состояния многоэлектронной системы  $n_0(\vec{r})$ , находящейся во внешнем потенциале  $v(\vec{r})$ , и самим потенциалом, а ее энергия, записанная в виде функционала электронной плотности, имеет минимум, равный энергии основного состояния при плотности  $n(\vec{r}) = n_0(\vec{r})$ .

В рамках широко используемого метода Кона-Шема электронная плотность основного состояния определяется в виде (3.49) через волновые функции одночастичных орбиталей, полученные в результате решения системы уравнений Кона-Шема (3.53).

Для случая, когда внешний потенциал  $v(\vec{r}, t)$  зависит от времени, может быть доказана теорема Рунге-Гросса, согласно которой зависящая от времени электронная плотность системы  $n(\vec{r}, t)$  также является однозначным функционалом внешнего потенциала. При этом так же, как и в статическом случае (3.49), сама электронная плотность может быть определена как

$$n(\vec{r}, t) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r}, t)|^2 \quad (\text{П1.1})$$

где одночастичные орбитали  $\psi_i(\vec{r}, t)$  находятся в результате решения системы зависящих от времени уравнений Кона-Шема

$$i \frac{\partial \varphi_i(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left( -\frac{\Delta}{2} + V_{eff}(\vec{r}, t) \right) \varphi_i(\vec{r}, t) \quad (\text{П1.2})$$

а зависящий от времени потенциал Кона-Шема  $V_{eff}(\vec{r}, t)$ , как и в статическом случае (3.53), включает в себя внешний потенциал  $v(\vec{r}, t)$ , а также Хартриевскую и обменно-корреляционную компоненты. При этом в рамках адиабатического приближения локальной плотности обменно-корреляционный потенциал является локальным во времени и пространстве, то есть определяется как

$$V_{xc}(\vec{r}, t) = \left. \frac{\delta E_{xc}[n'](\vec{r})}{\delta n'} \right|_{n'=n(\vec{r}, t)} \quad (\text{П1.3})$$

В приближении линейного отклика спектр возбужденных состояний системы, описываемой в рамках TDLDA, может быть получен в результате решения матричного уравнения, по своей структуре аналогичного уравнению ПСФО (6.63),

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix} = \Omega \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ -\mathbf{Y} \end{pmatrix} \quad (\text{П1.4})$$

где элементы матриц определяются как

$$\begin{aligned} A_{im,jn} &= (\varepsilon_m - \varepsilon_i) \delta_{ij} \delta_{mn} + \langle ij|V|mn \rangle + \langle ij|f_{xc}|mn \rangle \\ B_{ia,jb} &= \langle in|V|mj \rangle + \langle in|f_{xc}|mj \rangle \end{aligned} \quad (\text{П1.5})$$

Здесь, как и в случае ПСФО, индексы  $i, j$  обозначают заполненные, а индексы  $m, n$  – незаполненные (виртуальные) одночастичные состояния,  $\varepsilon_i$  и  $\varepsilon_n$  – соответствующие одночастичные энергии. Матричные элементы состоят из Хартриевой (кулоновской) и обменно-корреляционной компонент. Кулоновские матричные элементы  $\langle \alpha\beta|V|\gamma\delta \rangle$  определяются согласно формуле (6.53), а обменно-корреляционные записываются как

$$\langle \alpha\beta|f_{xc}|\gamma\delta \rangle = \delta_{\sigma_\alpha\sigma_\gamma} \delta_{\sigma_\beta\sigma_\delta} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \varphi_\alpha^*(\vec{r}) \varphi_\gamma(\vec{r}) f_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') \varphi_\delta^*(\vec{r}') \varphi_\beta(\vec{r}') \quad (\text{П1.6})$$

где  $\sigma_\alpha, \sigma_\beta, \sigma_\gamma, \sigma_\delta$  – проекции спина соответствующих одночастичных состояний, а  $f_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$  – обменно-корреляционное ядро, определяемое как

$$f_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') = \left. \frac{\partial V_{xc}(\vec{r})}{\partial n'(\vec{r}')} \right|_{n'=n_0} \quad (\text{П1.7})$$



то есть равно функциональной производной от обменно-корреляционного потенциала по отношению к электронной плотности при  $n_0(\vec{r})$  – электронной плотности основного состояния системы. Коэффициенты  $X_{im}^v$  и  $Y_{im}^v$ , составляющие компоненты собственных векторов  $\mathbf{X}^v$  ("вперед-во-времени") и  $\mathbf{Y}^v$  ("назад-во-времени") уравнения (П1.4), как и в случае ПСФО, характеризуют вклад электрон-дырочной пары  $\varphi_i(\vec{r})\varphi_m(\vec{r})$  в коррелированное многочастичное возбужденное состояние  $|\Phi^{(v)}\rangle$

$$|\Phi^{(v)}\rangle = \sum_{im} (X_{im}^v \hat{a}_m^+ \hat{a}_i - Y_{im}^v \hat{a}_i^+ \hat{a}_m) |\Phi_0\rangle \quad (\text{П1.8})$$

где  $|\Phi_0\rangle$  – основное состояние многочастичной системы в приближении локальной плотности,  $\hat{a}^+$  и  $\hat{a}$  – одночастичные операторы рождения и уничтожения, и также удовлетворяют условию нормировки (6.70)

$$\sum_{im} |X_{im}^v|^2 - |Y_{im}^v|^2 = 1 \quad (\text{П1.9})$$

В дальнейшем будем считать элементы матриц  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$  действительными и знак комплексного сопряжения опускать. Уравнение (П1.4) может быть переписано в виде системы уравнений

$$\begin{aligned} (\mathbf{A} + \mathbf{B})(\mathbf{X} + \mathbf{Y}) &= \Omega(\mathbf{X} - \mathbf{Y}) \\ (\mathbf{A} - \mathbf{B})(\mathbf{X} - \mathbf{Y}) &= \Omega(\mathbf{X} + \mathbf{Y}) \end{aligned} \quad (\text{П1.10})$$

С учетом того, что при использовании локального обменно-корреляционного ядра действительные матричные элементы удовлетворяют соотношениям

$$\langle ij|V|mn\rangle = \langle in|V|mj\rangle \quad \langle ij|f_{xc}|mn\rangle = \langle in|f_{xc}|mj\rangle \quad (\text{П1.11})$$

и, таким образом,  $\mathbf{A} - \mathbf{B} = \varepsilon$ , где  $\varepsilon_{im,jn} = \delta_{ij} \delta_{mn} (\varepsilon_m - \varepsilon_i)$  – диагональная матрица, уравнение (П1.4) может быть преобразовано к виду

$$(\varepsilon^2 + \varepsilon^{1/2} \mathbf{K} \varepsilon^{1/2}) \mathbf{Z} = \Omega^2 \mathbf{Z} \quad (\text{П1.12})$$

где использованы обозначения  $\mathbf{K} = \mathbf{A} + \mathbf{B}$ , а  $\mathbf{Z} = \mathbf{X} + \mathbf{Y}$ . Преимуществом уравнения (П1.12) по сравнению с исходным уравнением является вдвое меньший размер матрицы уравнения ( $N_{ph} \times N_{ph}$ ), где  $N_{ph}$  – число учитываемых в разложении (П1.8) электрон-дырочных пар, в то время, как размерность матричных уравнений (6.63) и (7.4) составляла ( $2N_{ph} \times 2N_{ph}$ ).

## П2. Многоконфигурационное приближение Хартри-Фока.

Развитием методов, использующих нерелятивистское приближение Хартри-Фока, основанное на вариационном принципе, является многоконфигурационное приближение Хартри-Фока.

В одноконфигурационном приближении Хартри-Фока полная волновая функция  $N$ -электронной системы представляется в виде одного Слэтеровского детерминанта (2.23), составленного из одночастичных волновых функций, что, в соответствии с принципом Паули, обеспечивает выполнение условия ее антисимметрии (1.17).

В приближении центрального поля ортонормированные одночастичные волновые функции  $\varphi(\vec{r})$ , полученные в результате решения уравнения (2.69), однозначно описываются набором квантовых чисел  $(n, l, m, \sigma)$  и могут быть представлены в виде произведения радиальной, угловой и спиновой компонент (2.70)

$$\varphi_{nlms}(r, \vartheta, \varphi, \sigma) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi) X_{m_s} \quad (\text{П2.1})$$

где радиальные части волновой функции получены путем решения уравнения (2.72), а полная электронная конфигурация системы может быть записана в виде

$$(n_1 l_1)^{q_1} (n_2 l_2)^{q_2} \dots (n_k l_k)^{q_k} \quad (\text{П2.2})$$

где  $q_i$  – числа заполнения электронных оболочек.

Важно отметить, что в общем случае волновая функция  $\Phi$ , заданная в виде одного Слэтеровского детерминанта (2.23) не является собственной функцией операторов полного углового момента  $L^2$ ,  $L_z$  и спина  $S^2$ ,  $S_z$ . Для того, чтобы было выполнено данное условие, волновая функция должна быть представлена в виде линейной комбинации нескольких Слэтеровских детерминантов, составленных из орбиталей с одинаковыми значениями квантовых чисел  $n, l$ , но различными  $m_l$  и  $m_s$ . При этом полный угловой момент и полный спин системы будут зависеть как от угловых и спиновых компонент одночастичных функций (П2.1), так и от схемы связи, связывающей их в определенный  $LS$ -терм. Введем для собственной волновой функции операторов  $L^2$  и  $S^2$  обозначение  $\Phi(\gamma LS)$ , где  $\gamma$  обозначает элек-

тронную конфигурацию, схему связи, а также любой набор квантовых чисел, необходимый для построения определенного  $LS$ -терма. Функции  $\Phi(\gamma LS)$  называются конфигурационными состояниями, образующими полный набор  $N$ -частичных волновых функций, ортогональных между собой

$$\langle \Phi(\gamma_i LS) | \Phi(\gamma_j LS) \rangle = \delta_{ij} \quad (\text{П2.3})$$

Условие (П2.3) должно быть выполнено даже в случае использования одинаковых электронных конфигураций (П2.2), так как схемы связи при этом должны быть различными.

Одноконфигурационное приближение подразумевает, что в качестве приближения  $\Psi(\gamma LS)$  к точной волновой функции  $\psi(\gamma LS)$ , описывающей многоэлектронную систему, используется одноконфигурационное состояние

$$\psi(\gamma LS) \approx \Psi(\gamma LS) = \Phi(\gamma LS) \quad (\text{П2.4})$$

Одноконфигурационное приближение Хартри-Фока (2.23-2.32), являющееся приближением среднего поля, описывает многоэлектронную систему как систему частиц, движение которых не коррелировано между собой, то есть в его рамках не учитывается часть межчастичных взаимодействий. Иначе говоря, одноконфигурационное приближение не включает в себя электронные корреляции. В связи с этим появляется необходимость выйти за рамки модели, описывающей волновую функцию  $N$ -электронной системы в виде одного Слэтеровского детерминанта (2.23).

В многоконфигурационном (многодетерминантном) приближении, учитывающем взаимодействие между конфигурациями, в качестве приближенного решения используется линейная комбинация одноконфигурационных состояний

$$\Psi(\gamma LS) = \sum_i c_i \Phi(\gamma_i LS) \quad (\text{П2.5})$$

где в результате вариационной процедуры, минимизирующей полную энергию системы, описываемой полным гамильтонианом  $\hat{H}$  (1.2),

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{П2.6})$$

определяются не только радиальные компоненты волновых функций

$P_{nl}(r)$ , но и весовые коэффициенты  $c_i$ , удовлетворяющие условию нормировки

$$\sum_i c_i^2 = 1 \quad (\text{П2.7})$$

Полная энергия электронной системы (П2.6), описываемой гамильтонианом  $\hat{H}$ , для которого волновые функции многоконфигурационных состояний являются собственными функциями

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (\text{П2.8})$$

может быть записана в виде суммы

$$E = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \sum_{i,j} c_i^* H_{ij} c_j \quad (\text{П2.9})$$

где  $H_{ij}$  - матричные элементы

$$H_{ij} = \langle\Phi(\gamma_i LS)|\hat{H}|\Phi(\gamma_j LS)\rangle \quad (\text{П2.10})$$

Коэффициенты  $c_i$  определяются в результате совместного решения системы уравнений

$$\frac{\partial}{\partial c_i^*} (\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle - E\langle\Psi|\Psi\rangle) = \frac{\partial}{\partial c_i^*} \left( \sum_{i,j} c_i^* (H_{ij} - E\delta_{ij}) c_j \right) = 0 \quad (\text{П2.11})$$

которая может быть записана как задача на собственные числа

$$\sum_i (H_{ij} - \delta_{ij} E) c_j = 0 \quad (\text{П2.12})$$

или, соответственно, в матричном виде как

$$(\mathbf{H} - \mathbf{1}E) \mathbf{c} = 0 \quad (\text{П2.13})$$

Важным частным случаем многоконфигурационного приближения является приближение, в рамках которого в качестве конфигурационных состояний при разложении (П2.5) используются лишь состояния, Слэтеровские детерминанты которых получены из детерминанта основного одноконфигурационного Хартри-Фоковского состояния  $|0\rangle$  с энергией  $E_0$  путем замены только одной из волновых функций заполненных одночастичных состояний  $\varphi_i(\vec{r})$  волновой функцией виртуального (незаполненного) одночастичного состояния  $\varphi_m(\vec{r})$  с тем же значением проекции спина. Полученные таким образом так называемые "однократно возбужденные"

детерминанты  $|\Phi_i^m\rangle$  согласно теореме Бриллюэна удовлетворяют соотношению

$$\langle \Phi_i^m | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (\text{П2.14})$$

причем в рамках данного подхода основное состояние системы идентично одноконфигурационному XФ состоянию  $|\Phi_0\rangle \equiv |0\rangle$ .

В этом случае матричные элементы (П2.10) оказываются равны

$$\langle \Phi_j^n | \hat{H} | \Phi_i^m \rangle = (E_0 + \varepsilon_m - \varepsilon_i) \delta_{ij} \delta_{mn} + \langle ij || mn \rangle \quad (\text{П2.15})$$

где  $\varepsilon_i$  и  $\varepsilon_a$  – Хартри-Фоковские энергии одночастичных состояний  $\varphi_i(\vec{r})$  и  $\varphi_a(\vec{r})$ , а матричные элементы  $\langle \alpha\beta || \gamma\delta \rangle = \langle \alpha\beta | V | \gamma\delta \rangle - \langle \alpha\gamma | V | \beta\delta \rangle$  определены согласно (6.53).

В результате умножения уравнения (П2.8) на "однократно возбужденный" детерминант  $\langle \Phi_n^m |$  с учетом (П2.15) может быть записано матричное уравнение

$$\mathbf{A} \mathbf{X}^k = \Omega_k \mathbf{X}^k \quad (\text{П2.16})$$

где элементы матрицы  $\mathbf{A}$  заданы как

$$A_{im,jn} = (\varepsilon_m - \varepsilon_i) \delta_{ij} \delta_{mn} + \langle ij || mn \rangle \quad (\text{П2.17})$$

а вектор  $\mathbf{X}^k$  содержит коэффициенты  $c_i^m$  разложения (П2.5) многоконфигурационной волновой функции  $\Psi_k = \sum_i (c_i^m)^{(k)} \Phi_i^m$ . Полученные в результате решения уравнения (П2.16) собственные числа  $\Omega_k = E_k - E_0$  являются энергиями переходов из основного в возбужденные многочастичные состояния  $|\Phi_0\rangle \rightarrow |\Psi_k\rangle$ . При этом сами значения энергий возбужденных состояний  $E_k$  равны

$$E_k = E_0 + \sum_{im} (c_i^m)^2 (\varepsilon_m - \varepsilon_i) + \sum_{im,jn} c_i^m c_j^n \langle ij || mn \rangle \quad (\text{П2.18})$$

Здесь важно отметить, что уравнение (П2.16) эквивалентно уравнению (6.54), описывающее спектр состояний многочастичной системы в приближении Тамма-Данкоффа (ТДА). Таким образом, многоконфигурационный подход, основанный на использовании только "однократно возбужденных" конфигурационных состояний, с точки зрения учета меж-

электронных корреляций эквивалентен приближению TDA.

Недостатком данного приближения является то, что в его рамках не принимаются в расчет корреляции в основном состоянии, учитываемые в приближении ПСФО (6.63) в виде диаграмм "назад-во-времени" (6.64). Таким образом, для возможно более полного описания корреляций в многоэлектронной системе при использовании многоконфигурационного подхода при разложении (П2.4) следует учитывать не только "однократно возбужденные" состояния  $|\Phi_i^m\rangle$ , но также и состояния, полученные из одноконфигурационного Хартри-Фоковского состояния  $|\Phi_0\rangle$  путем замены двух и более волновых функций заполненных одночастичных состояний волновыми функциями виртуальных состояний.

Таким образом, метод, основанный на представлении полной волновой функции системы в виде линейной комбинации одноконфигурационных состояний (П2.4) позволяет получать волновые функции и энергии основного и возбужденных состояний системы с любой точностью. Однако следует отметить, что с практической точки зрения недостатком многоконфигурационного подхода является медленная сходимость результатов по мере увеличения числа учитываемых конфигураций.

## Практические задания.

**Задача 1.** Для системы из двух одинаковых частиц со спином  $S$  найти число различных спиновых состояний, симметричных и антисимметричных по отношению к перестановке спиновых переменных обеих частиц. Каков характер симметрии спиновых состояний с определенным значением суммарного спина обеих частиц?

*Ответ:* число симметричных состояний -  $(S+1)(2S+1)$ , число асимметричных состояний -  $S(2S+1)$ , общее число состояний -  $(2S+1)^2$

**Задача 2.** Показать, что если  $N$  тождественных частиц со спином  $S$  находятся в различных орбитальных состояниях  $\varphi_{1l}(\vec{r}_1), \dots, \varphi_{lN}(\vec{r}_N)$ , то общее число состояний с учетом спиновых степеней свободы равно  $G = (2S+1)^N$  независимо от того, какой статистике подчиняются частицы.

**Задача 3.** Для состояния системы из двух одинаковых бозонов со спином  $S = 0$ , описываемого нормированной волновой функцией  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ , указать вероятность того, что одна частица находится в объеме  $dV_1$ , а другая в  $dV_2$ . Убедиться в правильности нормировки полученного выражения. Каковы вероятности того, что:

- а) обе частицы находятся внутри некоторого объема  $V$ ;
- б) одна частица находится внутри объема  $V$ , а другая – вне этого объема?

*Ответ:* а)  $w_1 = \int \int_V |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 dV_1 dV_2$ ; б)  $w_2 = 2 \int \int_{V \text{ вне } V} |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 dV_1 dV_2$

**Задача 4.** В системе из двух одинаковых бозонов со спином  $S = 0$  одна частица находится в состоянии, описываемом волновой функцией  $\varphi_1(\vec{r})$ , а другая -  $\varphi_2(\vec{r})$ . Эти функции нормированы на единицу и имеют определенные, причем противоположные, четности. Найти в указанном состоянии системы распределение по координатам одной частицы при произвольном (не фиксированном) положении другой. Каковы вероятности того, что:

- а) одна частица;
- б) обе частицы находятся в области пространства  $z \geq 0$ ? Сравнить полученные значения со случаем различимых частиц.

*Ответ:* распределение по координатам одной частицы при произвольном

положении другой имеет вид -  $dw = \frac{1}{2} \{ |\varphi_1(\vec{r})|^2 + |\varphi_2(\vec{r})|^2 \} dV$ ; вероятность для одной частицы -  $W_1(z \geq 0) = 1/2$ ; вероятность для обеих частиц -  $W_2(z_{1,2} \geq 0) = \frac{1}{2} \{ 1 + 4|S|^2 \}$ , где  $S = \int_{z \geq 0} \varphi_1^*(\vec{r}) \varphi_2(\vec{r}) dV$

**Задача 5.** Решить аналогичную задачу для случая системы, состоящей из двух одинаковых фермионов, находящихся в одном и том же спиновом состоянии.

*Ответ:* вероятность для одной частицы -  $W_1(z \geq 0) = 1/2$ ; вероятность для обеих частиц -  $W_2(z_{1,2} \geq 0) = \frac{1}{2} \{ 1 - 4|S|^2 \}$ , где  $S = \int_{z \geq 0} \varphi_1^*(\vec{r}) \varphi_2(\vec{r}) dV$

**Задача 6.** В грубом приближении можно считать, что электроны проводимости в металле свободно движутся внутри потенциального ящика, стенки которого совпадают с поверхностью, ограничивающей рассматриваемый кусок металла, и препятствуют выходу электронов проводимости из него. Для куска серебра (плотность  $\rho = 10,5 \text{ г/см}^3$ , атомный вес 108, один электрон проводимости на один ион атома серебра), имеющего форму куба, найти:

- максимальную энергию  $\xi$  электрона, когда рассматриваемый электронный газ находится в основном состоянии
  - среднюю энергию электронов
  - давление электронного газа
- Тепловым возбуждением пренебречь.

*Ответ:* а)  $\xi = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$ , где  $n$  - плотность частиц; б)  $\langle E \rangle = \frac{3}{5} \xi$ ; в)  $P = \frac{2}{5} n \xi$ .

**Задача 7.** В положении равновесия молекула двуокиси углерода имеет форму линейной цепочки  $O = C = O$ . Пусть равновесное расстояние между атомами в комплексе  $O = C$  равно  $a$ , а соответствующая упругая постоянная валентных сил равна  $f$ . Пренебрегая поперечными колебаниями, рассмотреть в гармоническом приближении одномерную модель молекулы  $CO_2$  и определить частоты ее колебаний.

*Ответ:*  $\omega_1 = \sqrt{f/m_o}$ ,  $\omega_2 = \sqrt{1 + 2 \frac{m_o}{m_c}} \omega_1$ , где  $m_o$  - масса атома кислорода,  $m_c$  - масса атома углерода.



**Задача 8.** В классической задаче многих тел движение центра масс отделяется от относительного движения, если в системе действуют только внутренние силы. Показать, что такое отделение возможно и в квантовой механике. Специально рассмотреть случай двух частиц.

**Задача 9.** Доказать теорему: если  $\hat{F}$  - симметричный оператор,  $\Phi_a, \Phi_b$  - нормированные однодетерминантные функции, то справедлива формула:

$$\int \Phi_b^* \hat{F} \Phi_a d\tau' = (N!)^{1/2} \int \Phi_b^* \hat{F} \varphi_{a1}(q_1) \dots \varphi_{aN}(q_N) d\tau',$$

где  $\varphi_a(q)$  - одноэлектронные функции из полного ортонормированного набора,  $d\tau' = dq_1 \dots dq_N$ ,  $q = (\vec{r}, \sigma)$ . Интегрирование подразумевает также суммирование по спиновым переменным  $\sigma$ .

**Задача 10.** Используя доказанную выше теорему, проверить нормировку однодетерминантных функций  $\Phi_a$

**Задача 11.** (Реймс, Флюге 152) Определить матричные элементы оператора:

$$\hat{H}_0 = \sum_i \hat{h}(q_i),$$

где  $\hat{h}(q_i)$  - любой оператор, действующий только на  $i$  частицу, по однодетерминантным функциям  $\Phi_a, \Phi_b$ .

*Ответ:* а) пусть функции  $\Phi_a$  и  $\Phi_b$  идентичны ( $\varphi_{aj} = \varphi_{bj}$  для  $\forall j$ ), тогда

$$\langle \Phi_b | \hat{H}_0 | \Phi_a \rangle \equiv \langle \Phi_a | \hat{H}_0 | \Phi_a \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_{ai} | \hat{h}(q_i) | \varphi_{ai} \rangle \equiv \sum_{i=1}^N \int \varphi_{ai}^*(q) \hat{h}(q) \varphi_{ai}(q) dq;$$

б) пусть состояния  $\Phi_a$  и  $\Phi_b$  отличаются на одну одночастичную функцию, то есть  $\exists j: \varphi_{aj} \neq \varphi_{bj}$ , при этом  $\forall k \neq j \quad \varphi_{ak} = \varphi_{bk}$ , тогда

$$\langle \Phi_b | \hat{H}_0 | \Phi_a \rangle = \langle \varphi_{bj} | \hat{h}(q_j) | \varphi_{aj} \rangle \equiv \int \varphi_{bj}^*(q) \hat{h}(q) \varphi_{aj}(q) dq$$

в) пусть состояния  $\Phi_a$  и  $\Phi_b$  отличаются двумя или более одночастичными функциями, тогда  $\langle \Phi_b | \hat{H}_0 | \Phi_a \rangle = 0$

**Задача 12.** (Реймс, Флюге 152) Определить матричные элементы симметричного оператора межчастичного взаимодействия

$v(q_i, q_k) = v(q_k, q_i)$   $i$  и  $k$  частиц по однодетерминантным функциям  $\Phi_a, \Phi_b$ :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} v(q_i, q_k)$$

*Ответ:* а) пусть функции  $\Phi_a$  и  $\Phi_b$  идентичны ( $\varphi_{aj} = \varphi_{bj}$  для  $\forall j$ ), тогда

$$\langle \Phi_b | V | \Phi_a \rangle = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (\langle \varphi_{ai} \varphi_{aj} | \hat{v} | \varphi_{ai} \varphi_{aj} \rangle - \langle \varphi_{aj} \varphi_{ai} | \hat{v} | \varphi_{ai} \varphi_{aj} \rangle)$$

б) пусть состояния  $\Phi_a$  и  $\Phi_b$  отличаются на одну одночастичную функцию, то есть  $\exists j: \varphi_{aj} \neq \varphi_{bj}$ , при этом  $\forall i \neq j \varphi_{ai} = \varphi_{bi}$ , тогда

$$\langle \Phi_b | V | \Phi_a \rangle = \sum_{i=1}^N (\langle \varphi_{ai} \varphi_{bj} | \hat{v} | \varphi_{ai} \varphi_{aj} \rangle - \langle \varphi_{bj} \varphi_{ai} | \hat{v} | \varphi_{ai} \varphi_{aj} \rangle)$$

в) пусть состояния  $\Phi_a$  и  $\Phi_b$  отличаются на две одночастичные функции, то есть  $\exists k, l: \varphi_{ak} \neq \varphi_{bk}, \varphi_{al} \neq \varphi_{bl}$ , тогда

$$\langle \Phi_b | V | \Phi_a \rangle = \langle \varphi_{bk} \varphi_{bl} | \hat{v} | \varphi_{ak} \varphi_{al} \rangle - \langle \varphi_{bl} \varphi_{bk} | \hat{v} | \varphi_{ak} \varphi_{al} \rangle$$

г) пусть состояния  $\Phi_a$  и  $\Phi_b$  отличаются более чем на две одночастичные функции, тогда  $\langle \Phi_b | \hat{H}_0 | \Phi_a \rangle = 0$ .

**Задача 13.** Допустим, что потенциальная энергия взаимодействия нуклонов имеет вид простого потенциала Юкавы:

$$V(\vec{r} - \vec{r}') = -V_0 \frac{\exp(-|\vec{r} - \vec{r}'|/a)}{|\vec{r} - \vec{r}'|/a}.$$

Найти энергию  $\varepsilon_k$  квазичастиц в приближении Хартри-Фока.

*Ответ:*  $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \int_{|\vec{l}| \leq k_F} \frac{d\vec{l}}{(2\pi)^3} (\langle lk | V | lk \rangle - \langle lk | V | kl \rangle)$ , где  $\langle lk | V | lk \rangle = -4\pi V_0 a^3$ ,

$$\langle lk | V | kl \rangle = -\frac{4\pi V_0 a^3}{1 + (l^2 + k^2 - 2kl \cos \theta) a^2}, \text{ здесь } \theta - \text{ угол между } \vec{k} \text{ и } \vec{l}.$$

**Задача 14.** Используя решение предыдущей задачи, найти эффективную массу квазичастиц для случая малых  $k$ .

*Ответ:*  $m^* = \frac{m_0}{1 + 2m_0 V^{(2)}}$ , где  $V^{(2)} = -\frac{1}{2\pi^2} V_0 a^5 \int_0^{k_F} \frac{1}{(1 + l^2 a^2)^2} \left[ 1 - \frac{4l^2 a^2}{3(1 + l^2 a^2)} \right] 4\pi l^2 dl$ .

**Задача 15.**

Доказать соотношение:  $e^{\lambda \hat{A}} \hat{B} e^{-\lambda \hat{A}} = \hat{B} + \frac{\lambda}{1!} [\hat{A}, \hat{B}] + \frac{\lambda^2}{2!} [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] + \dots$

**Задача 16.** Найти операторы координаты и импульса в гайзенберговском представлении для:

а) свободной частицы;

б) для частицы, находящейся в однородном поле  $U(x) = -F_0x$ ;

в) для линейного гармонического осциллятора.

*Ответ:* а)  $\hat{p}(t) = \hat{p}_0 = \hat{p}$ , где  $\hat{p}$  - оператор импульса в шредингеровском представлении,  $\hat{x}(t) = \frac{t}{m} \hat{p}_0 + \hat{x}_0 = \frac{t}{m} \hat{p} + \hat{x}$ , где  $\hat{x}$  - оператор координаты в шредингеровском представлении;

б)  $\hat{x}(t) = \hat{x} + \frac{t}{m} \hat{p} + \frac{F_0 t^2}{2m}$ ,  $\hat{p}(t) = \hat{p} + \frac{F_0 t}{m}$ ;

в)  $\hat{x}(t) = \hat{x} \cos \omega t + \frac{\hat{p}}{m\omega} \sin \omega t$ ,  $\hat{p}(t) = \hat{p} \cos \omega t + m\omega \hat{x} \sin \omega t$ .

**Задача 17.** Построить из операторов координаты  $\hat{x}$  и импульса  $\hat{p}$  частицы операторы  $\hat{a}$  и  $\hat{a}^+$ , обладающие свойствами бозевских операторов уничтожения и рождения. Найти волновую функцию  $\Psi_0(x)$  вакуумного состояния, соответствующего этим операторам.

*Ответ:*  $\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2L}} \hat{x} + \frac{iL}{\sqrt{2\hbar}} \hat{p}$ ,  $\hat{a}^+ = \frac{1}{\sqrt{2L}} \hat{x} - \frac{iL}{\sqrt{2\hbar}} \hat{p}$ ,  $\Psi_0(x) = \frac{1}{(\pi L^2)^{1/4}} e^{-x^2/L^2}$ , где  $L$  - вещественный параметр, имеющий размерность длины.

**Задача 18.** Найти собственные функции и собственные значения операторов рождения и уничтожения. В рассматриваемых состояниях найти распределение по числу частиц. Обсудить случаи бозевских и фермиевских операторов.

*Ответ:*

а) для бозонов собственным значением оператора уничтожения  $\hat{a}$  является любое комплексное число  $\alpha$ , при этом собственная функция равна

$|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle$ , где символ  $|n\rangle$  означает  $n$ -частичное состояние, распределение по числу частиц в данном состоянии описывается вероятностью

заполнения уровня -  $w_n = \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} e^{-|\alpha|^2}$ ; уравнение на собственные функции и собственные значения оператора  $\hat{a}^+$  не имеет ни одного решения.

б) для фермионов собственными значениями операторов  $\hat{a}$  и  $\hat{a}^+$  является

число 0, собственные функции равны  $|0\rangle$  и  $|1\rangle$ , соответственно.

**Задача 19.** Можно ли в преобразовании вида  $\hat{a}' = \hat{a}^+$ ,  $\hat{a}^{+'} = \hat{a}$  рассматривать  $\hat{a}'$ ,  $\hat{a}^+$  как новые операторы уничтожения и рождения?

*Ответ:* такое возможно для фермионов, при этом новые операторы можно рассматривать как операторы рождения и уничтожения дырки.

**Задача 20.** На линейный осциллятор, находящийся при  $t \rightarrow -\infty$  в основном состоянии действует внешняя сила  $F(t)$ , причем  $F(t) \rightarrow 0$  при  $t \rightarrow \pm\infty$ . Найти вероятности возбуждения различных стационарных состояний осциллятора и среднее значение его энергии при  $t \rightarrow +\infty$ . Для решения задачи воспользоваться гайзенберговским представлением и исходить из уравнений движения для операторов  $\hat{a}(t)$  и  $\hat{a}^+(t)$ .

*Ответ:* вероятность возбуждения -  $w_n = \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} e^{-|\alpha|^2}$ , средняя энергия -

$$\langle \varepsilon \rangle = \hbar\omega(|\alpha|^2 + 1/2), \text{ где } \alpha = \sqrt{\frac{\pi}{2m\hbar\omega}} \int_{-\infty}^t F(t') e^{i\omega t'} dt' .$$

**Задача 21.** Заряженная частица массы  $m$  движется по прямой в параболическом потенциале  $U(x) = m\omega^2 x^2 / 2$ . На короткое время  $\tau$  включают слабое электрическое поле  $E$ , а затем выключают. Какова вероятность перевести частицу в состояние  $|n\rangle$ , если до включения поля она была в основном состоянии? Решите задачу в представлении взаимодействия. (Обратите внимание, что матричные элементы возмущения отличны от нуля только между соседними уровнями. Следовательно, при малом  $E$  вероятность перехода в  $n$ -е состояние дается  $n$ -ным порядком теории возмущений.) При каком соотношении между  $E$ ,  $\omega$  и  $\tau$  теория возмущений работает?

*Ответ:* искомая вероятность в  $n$ -ном порядке теории возмущений равна

$$w_n = \frac{1}{n!} \left[ \frac{e^2 E^2 (1 - \cos \omega\tau)}{m\omega^3 \hbar} \right]^n, \text{ теория возмущений работает, если выражение в}$$

квадратных скобках много меньше единицы.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А.А.Абрикосов, А.П.Горьков, И.Е.Дзялошинский. Методы квантовой теории поля в статистической физике. Физмат, М. 1962.
2. С.Реймс. Теория многоэлектронных систем.
3. Л.С.Левитов и А.В. Шитов. Функции Грина. Задачи и решения. М. Физматлит, 2002.
4. Е.М.Лившиц, Л.П.Питаевский. Статистическая физика. Часть 2. IX том теоретической физики Ландау. "Наука", М. 1978.
5. Р.Маттук. Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел. "Мир", М. 1969.
6. А.Б.Мигдал. Качественные методы в квантовой теории. "Наука", М. 1975.
7. Д.Таулес. Квантовая механика систем многих частиц. "Мир", М. 1975.
8. I.Lindgren, J.Morrison. Atomic many-body theory. Springer. 1982.
9. Н.Марч, У.Янг, С.Сампантхар. Проблема многих тел в квантовой механике. "Мир", М. 1969.
10. А.М.Zagoskin. Quantum theory of Many-Body Systems. Techniques and application. Springer Verlag.
11. A.F.Fetter, J.D.Walecka. Quantum theory of many-particle systems. McGraw Hill Book Company. 1971.
12. Д.Пайнс. Проблема многих тел. "Иностранная литература". М. 1963.
13. Теория неоднородного электронного газа. Под ред. С.Лундквиста и Н.Марча. "Мир", М. 1987.
14. Л.Д.Ландау, Е.М.Лившиц, Квантовая механика (нерелятивистская теория), "Наука", М. 1974.
15. Веселов М.Г., Лабзовский Л.Н. Теория атома. Строение электронных оболочек, "Наука", М. 1986.
16. Д.Хартри, Расчеты атомных структур, ИЛ, М. 1960.
17. В.М.Галицкий, Б.М.Карнаков, В.И.Коган, Задачи по квантовой механике, "Наука", М. 1981.
18. З.Флюгге, Задачи по квантовой механике, "Мир", М. 1974.

19. М.Я.Амусья, Атомный фотоэффект, "Наука", М. 1987.
20. М.Я.Амусья, В.К.Иванов, Н.А.Черепков, Л.В.Чернышева, Процессы в многоэлектронных атомах, "Наука", М. 2006.
21. М.Я.Амусья, Л.В.Чернышева, В.Г.Яржемский, Поглощение фотонов. Рассеяние электронов. Распад вакансий. Атомные данные. "Наука", М. 2010.
22. М.Я.Амусья, Л.В.Чернышева, Автоматизированная система исследования структуры атомов, "Наука", Л. 1983.