

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО

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

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ МНОГИХ ТЕЛ

Учебное пособие

Санкт-Петербург
2016

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ МНОГИХ ТЕЛ

Методы описания квантовых систем, состоящих из большого количества частиц, взаимодействующих друг с другом (атом, ядро, молекулы, кластеры, плотные газы, плазма, конденсированное состояние вещества...)

Точное решение имеет только задача о движении одной частицы во внешнем стационарном поле или проблема двух взаимодействующих частиц, которая также сводится к задаче о движении одной частицы с приведенной массой. Для остальных случаев нужно использовать приближенные методы описания.

В рамках нерелятивистской квантовой механики система из N частиц описывается 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, так и спиновые.

В общем случае полный гамильтониан является заданной функцией координат, операторов импульса и матриц, действующих на спиновые координаты

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

\hat{H}_0 – гамильтониан невзаимодействующих частиц,

\hat{H}_{int} – оператор взаимодействия между частицами,

U – внешний потенциал,

V – потенциал парных сил межчастичного взаимодействия.

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

$$\Psi(\xi, t) = \exp\left(-i \frac{E}{\hbar} t\right) \Psi(\xi) \quad (1.3-a)$$

$$(\hat{H} - E) \Psi(\xi) = 0 \quad (1.3-b)$$

Точное аналитическое решение уравнений (1.1) или (1.3) для системы из $N > 2$ взаимодействующих частиц в принципе **невозможно**.

Связь с законами классической механики для многочастичной системы.

Закон сохранения полного импульса системы микрочастиц.

Пусть система состоит из N микрочастиц. Ее полный импульс :

$$\hat{P} = \sum_{k=1}^N \hat{P}_k = -i\hbar \sum_{k=1}^N \nabla_k$$

Производная от импульса по времени для системы с гамильтонианом (1.2):

$$\frac{d\hat{P}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}\hat{P} - \hat{P}\hat{H}] = - \sum_{k=1}^N \nabla_k U(x_k, y_k, z_k, t) \quad (2 \text{ ЗН})$$

Силы межчастичного взаимодействия взаимно компенсируются: $\nabla_k V_{kj} + \nabla_j V_{kj} = 0$ (3 ЗН)

То есть, согласно (2 ЗН), оператор производной полного импульса по времени равен оператору результирующей силы, действующей со стороны **внешних** полей.

Внутрисистемные межчастичные взаимодействия (3 ЗН) полный импульс не изменяют.

Это есть аналог **теоремы о движении центра** масс в классической механике.

Если внешние силы отсутствуют, то

$$\frac{d\hat{P}}{dt} = 0$$

т.е. полный импульс системы частиц, взаимодействующих между собой, в отсутствие внешних сил, сохраняется.

Системы невзаимодействующих частиц

Решения стационарного уравнения (1.3) для системы **невзаимодействующих** частиц можно выразить через собственные значения и ортонормированные собственные функции одночастичного гамильтониана

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}, \sigma) \right) \phi_i(\vec{r}, \sigma) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}, \sigma) \quad (1.4)$$

$$\sum_{\sigma} \int \phi_i^*(\vec{r}, \sigma) \phi_k(\vec{r}, \sigma) d\vec{r} = \delta_{ik} \quad (1.5)$$

Волновая функция всей системы может быть представлена как произведение одночастичных волновых функций, а собственное значение (полная энергия системы) равно сумме одночастичных собственных значений

$$\Psi(\xi) = \prod_{i=1}^N \phi_{k_i}(\vec{r}_i, \sigma_i) \quad (1.6-a)$$

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{k_i} \quad (1.6-b)$$

Важно: формулы (1.6) не отображают свойства *неразличимости частиц* и не удовлетворяют условиям симметрии. Уравнение Шредингера (1.3-б) линейно, поэтому любая суперпозиция решений (1.6-а) тоже является решением. Необходимо *учесть статистику* частиц !

Например, для двух частиц можно составить две линейные комбинации решений, *симметричную* и *антисимметричную* относительно перестановок частиц:

$$\Psi_S = C_1 \left[\phi_1(\xi_1) \cdot \phi_2(\xi_2) + \phi_1(\xi_2) \cdot \phi_2(\xi_1) \right] \quad (1.7-а)$$

$$\Psi_A = C_2 \left[\phi_1(\xi_1) \cdot \phi_2(\xi_2) - \phi_1(\xi_2) \cdot \phi_2(\xi_1) \right] \quad (1.7-б)$$

Из условия *нормировки* $\int |\Psi_S|^2 dV_1 dV_2 = \int |\Psi_A|^2 dV_1 dV_2 = 1$

коэффициенты равны $C_1 = C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$

Симметричная (1.7-а) и антисимметричная (1.7-б) линейные комбинации функций описывают системы из двух *бозонов* и двух *фермионов*, соответственно.

Важно, что оператор перестановки коммутирует с гамильтонианом, то есть симметрия есть фундаментальное свойство частиц, интеграл движения.

Системы невзаимодействующих бозонов

Бозоны – частицы с нулевым или целым спином: фотоны, фононы, He^4 , π - и K - мезоны, молекулы и т.д. Волновая функция системы неразличимых бозонов симметрична по отношению к перестановке координат любой пары частиц.

Сформируем из функций (1.6-а) симметризованные произведения

$$\Phi^B(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) = \sqrt{\frac{n_1! n_2! \dots}{N!}} \sum_P (+1) \hat{P} \left[\phi_{k_1}(\vec{r}_1, \sigma_1) \dots \phi_{k_N}(\vec{r}_N, \sigma_N) \right] \quad (1.8)$$

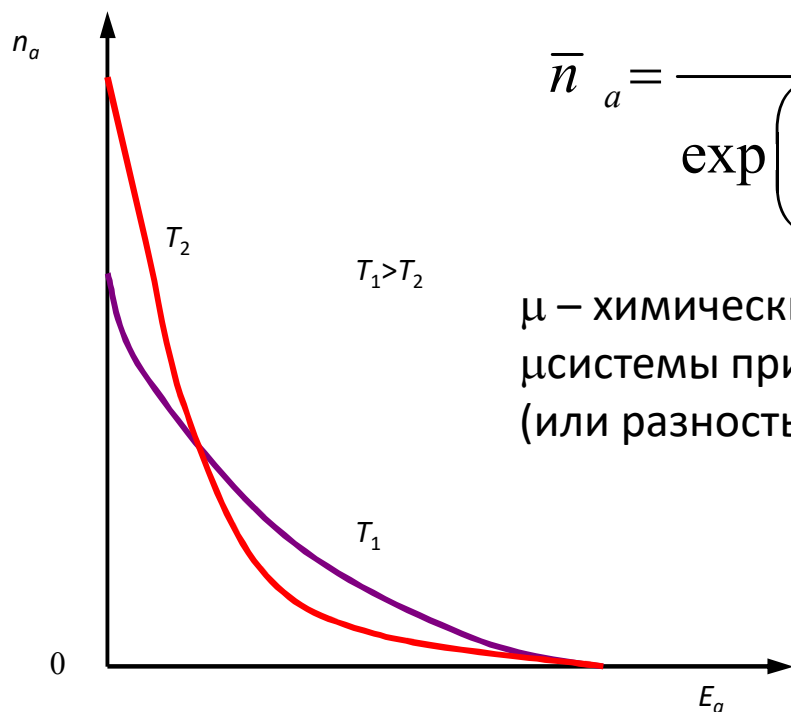
где P – оператор перестановки, который меняет местами координаты всеми возможными способами, $(+1)$ показывает, что это симметричные перестановки, n_i – число частиц, имеющих одно и то же i -ое состояние, $\sum_i n_i = N$.

Функции (1.8) образуют полный ортонормированный набор, и произвольную N -бозонную волновую функцию можно разложить по таким симметризованным произведениям, отличающимся совокупностями N одночастичных уровней, входящих в их состав.

Идеальный газ, состоящий из бозонов, подчиняется статистике Бозе-Эйнштейна.

Распределение Бозе-Эйнштейна

Распределение Бозе-Эйнштейна следует из распределения Гиббса при условии, что число частиц в данном состоянии может быть любым. Оно определяет среднее число частиц n_a в данном состоянии с E_a :



$$\bar{n}_a = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_a - \mu}{kT}\right) - 1} \quad (1.9)$$

μ – химический потенциал, т.е. дополнительная энергия системы при добавке одной дополнительной частицы (или разность полных энергий системы с $N+1$ и N частицами)

$$\mu = E_0(N+1) - E_0(N) = \frac{\partial E_0}{\partial N} \quad (1.10)$$

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

Химический потенциал μ зависит от температуры T и плотности числа частиц n_0 и определяется из условия нормировки, чтобы сумма всех n_a была равна полному числу частиц в системе N . При $T \rightarrow 0$ происходит Бозе-конденсация.

Системы невзаимодействующих фермионов

Фермионы – частицы с полуцелым спином: электроны, протоны, нейтроны, He^3 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.

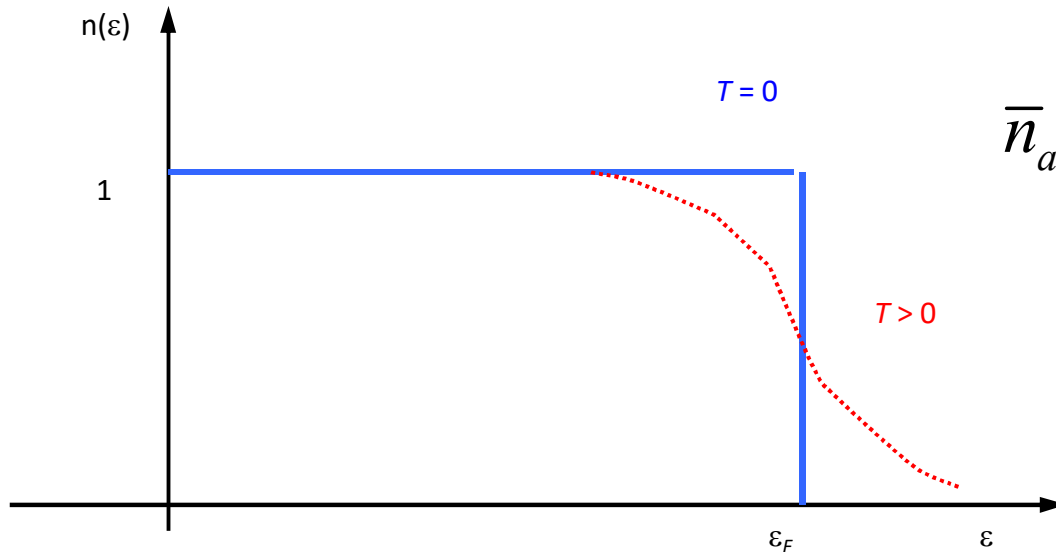
Волновая функция может быть записана в виде Слэтеровского детерминанта

$$\Phi_L^F(\vec{\mathbf{r}}_1, \sigma_1, \dots, \vec{\mathbf{r}}_N, \sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \gamma_P \hat{P} [\phi_{k_1}(\vec{\mathbf{r}}_1, \sigma_1) \dots \phi_{k_N}(\vec{\mathbf{r}}_N, \sigma_N)] \quad (1.11)$$
$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{k_1}(\vec{\mathbf{r}}_1, \sigma_1) & \dots & \phi_{k_1}(\vec{\mathbf{r}}_N, \sigma_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \phi_{k_N}(\vec{\mathbf{r}}_1, \sigma_1) & \dots & \phi_{k_N}(\vec{\mathbf{r}}_N, \sigma_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det} \{ \phi_{k_i}(\vec{\mathbf{r}}_j, \sigma_j) \}$$

где \hat{P} – оператор перестановки, который меняет местами координаты всеми возможными способами, $\gamma_P = -1$ для нечетного и $\gamma_P = +1$ для четного числа перестановок.

Функции (1.11) также образуют полный базис для разложения любых фермионных волновых функций. Если две частицы находятся в одном квантовом состоянии $k_1 = k_2$, в детерминанте получаем две одинаковые строки, и он = 0 (**Принцип Паули**).

Идеальный газ фермионов подчиняется *статистике Ферми-Дирака*. Среднее число частиц n_a в состоянии a определяется *распределением Ферми-Дирака*:



$$\bar{n}_a = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_a - \mu}{kT}\right) + 1} \quad (1.12)$$

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

В основном состоянии при $T = 0$ имеем ступеньку в распределении при *энергии Ферми* E_F или при *импульсе Ферми* p_F . При температуре $T > 0$ ступенька размывается, и частицы распределяются по уровням выше энергии Ферми. Химический потенциал μ идеального газа фермионов равен энергии частицы на Ферми-поверхности:

$$\mu = E_F = \frac{p_F^2}{2m} \quad (1.13)$$

Однородный электронный газ

Модель: совокупность бесконечного или конечного числа электронов в поле однородного положительно заряженного фона. Полный заряд положительного фона равен по модулю заряду электронной, система в целом электронейтральна.

Пусть N электронов заключены в объеме V со средней электронной плотностью $n_0 = \frac{N}{V}$

В основном состоянии в импульсном пространстве заполнены все состояния вплоть до состояния с импульсом Ферми $p = p_F$, а все более высокие – свободны:

$$N = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4}{3} \pi p_F^3 V \quad (1.14)$$

Связь электронной плотности n_0 с импульсом Ферми p_F

$$n_0 = \frac{N}{V} = \frac{p_F^3}{3\pi^2\hbar^3} \quad (1.15)$$

Система свободных квазичастиц

В реальных многочастичных системах частицы взаимодействуют друг с другом. Задачу многих тел точно решить оказывается невозможным, необходимо использование приближенных методов.

Возможные ситуации:

1. Энергия взаимодействия между частицами \ll их средней кинетической энергии. Может быть применима теория возмущений.
2. “Газовое приближение” : энергия взаимодействия двух частиц не мало, но частицы друг от друга настолько далеко, что можно учитывать только парные взаимодействия. В металлах, атомах, атомных ядрах, твердом теле оба этих условия не выполняются.

Для сильно взаимодействующих частиц (в в низковозбужденных состояниях) : рассматриваем не сами частицы, входящие в состав системы, а **квазичастицы**, для которых уже можно использовать газовое приближение, т.к. при слабых возбуждениях их количество сравнительно невелико.

Квазичастица – элементарное возбуждение квантовой системы, ведущее себя подобно реальным частицам. В основном состоянии квазичастиц нет. Совокупность низколежащих возбужденных состояний можно рассматривать как газ квазичастиц.

Примеры: дырки в полупроводниках, электроны проводимости (e + периодическое поле решетки в металле, отсюда эффективная масса), коллективные возбуждения (фононы, Плазмоны, магноны, поляроны).

Квазичастицы также разделяются бозоны и фермионы. Однако из-за несохранения числа квазичастиц химический потенциал газа квазичастиц $\mu = 0$.

Теория возмущений

Гамильтониан системы частиц $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, где V – возмущение.

Собственные значения и функции невозмущенного гамильтониана $\hat{H}_0 \phi_i = E_i \phi_i$

Пусть ϕ_0 волновая функция основного состояния невозмущенной системы с энергией E_0

Задача: найти собственные функции и собственные значения основного состояния полного гамильтониана $(\hat{H}_0 + \hat{V})\psi = E\psi$

Для простоты используем нормировку $\langle \phi_0 | \psi \rangle = 1$ (так захотелось)

Сдвиг энергии основного состояния $\Delta E = E - E_0 = \langle \phi_0 | \hat{V} | \psi \rangle$ - формула бесполезная.

Неизвестна функция основного состояния полного гамильтониана ψ

Введем *проекционный оператор* R , действие которого на произвольную функцию дает его компоненту $\langle \phi_0 | \xi \rangle$, умноженную на ϕ_0 :

$$\hat{R}|\psi\rangle = \langle \phi_0 | \psi \rangle \cdot |\phi_0\rangle = |\phi_0\rangle \Rightarrow |\psi\rangle = |\phi_0\rangle + (1 - \hat{R})|\psi\rangle = |\phi_0\rangle + \hat{Q}|\psi\rangle$$

Проекционные операторы удовлетворяют соотношениям $\hat{R}^2 = \hat{R}$; $\hat{Q}^2 = \hat{Q}$

Запишем уравнение $(\hat{H}_0 + \hat{V} - E)|\psi\rangle = 0$ и добавим **произвольную** ε

$$|\psi\rangle = \frac{1}{(\varepsilon - \hat{H}_0)}(\varepsilon - E + \hat{V})|\psi\rangle \Rightarrow |\psi\rangle = |\phi_0\rangle + \hat{Q} \frac{1}{\varepsilon - \hat{H}_0}(\varepsilon - E + \hat{V})|\psi\rangle \quad (1.16)$$

И как это уравнение решать ???

Решать уравнение (1.16) придется методом итераций (причем для любого ε) :

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \hat{Q} \frac{1}{\varepsilon - \hat{H}_0} (\varepsilon - E + \hat{V}) \right\}^n |\phi_0\rangle \quad (1.17)$$

$$\Delta E = E - E_0 = \langle \phi_0 | \hat{V} | \Psi \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left\langle \phi_0 \left| \hat{V} \left\{ \hat{Q} \frac{1}{\varepsilon - \hat{H}_0} (\varepsilon - E + \hat{V}) \right\}^n \right| \phi_0 \right\rangle \quad (1.18)$$

В зависимости от выбора ε различают ряд частных случаев:

- 1) Теория Бриллюэна-Вигнера, $\varepsilon = E$ (неизвестная величина)
- 2) Теория Рэлея-Шредингера, $\varepsilon = E_0$

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

$$\boxed{|\Psi^{(1)}\rangle = |\phi_0\rangle + \hat{Q} \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{V} |\phi_0\rangle} \quad \text{и разложим правую часть по } \phi_\alpha, \hat{H}_0 |\phi_\alpha\rangle = E_\alpha |\phi_\alpha\rangle$$

учтем $\hat{Q} |\phi_\alpha\rangle = (1 - \langle \phi_0 | \phi_\alpha \rangle) |\phi_0\rangle = (1 - \delta_{0\alpha}) |\phi_0\rangle$

$$\boxed{|\Psi^{(1)}\rangle = |\phi_0\rangle + \sum_{\alpha \neq 0} \frac{\langle \phi_\alpha | \hat{V} | \phi_0 \rangle}{E - E_\alpha} |\phi_\alpha\rangle} \quad (1.19)$$

Стало лучше ?

Пусть N частиц, а V – оператор **парного** взаимодействия $V_{ij} = V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$

Матричный элемент в (1.19) после интегрирования по координатам остальных невзаимодействующих частиц сводится к двухчастичным матричным элементам

$$\langle ij | \hat{V} | kl \rangle = \iint \varphi_i(\vec{r}') \varphi_k(\vec{r}') V(\vec{r}' - \vec{r}'') \varphi_j(\vec{r}'') \varphi_l(\vec{r}'') d\vec{r}' d\vec{r}''$$

где φ – одночастичные функции:

$$|\Psi^{(1)}\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_{ijkl} \frac{\langle kl | \hat{V} | ij \rangle}{E - E_\alpha} |\Phi_\alpha\rangle \quad (1.20)$$

То есть, это **суперпозиция** невозмущенного состояния (не содержащего возбуждений) и состояний, где возбуждена только **пара частиц**, выбранная всеми возможными способами.

Все плохо ! Число возбужденных частиц при возрастании N должно возрастать, а вероятность того, что во всей системе возбуждаются **только две частицы**, стремится к нулю. Т.е., волновая функция, записанная в таком виде, носит нефизический характер.

Вывод: 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 $N \rightarrow \infty$.

Традиционный подход квантовой механики не работает в случае системы многих тел !

Метод самосогласованного среднего поля

Приближение Хартри

Итак: если в системе существует взаимодействие, то оно смешивает состояния, полученные для системы невзаимодействующих частиц. Полная волновая функция системы есть линейная комбинация волновых функций невзаимодействующих частиц.

Подход: чтобы использовать теорию возмущений для взаимодействующих систем *квазичастиц*, необходимо построить *одночастичное* приближение (приближение нулевого порядка), и эти волновые функции далее использовать как базис. Нужно в одночастичные волновые функции включить как можно большую часть межчастичных взаимодействий, т.е. ввести квазичастицы. Для этого нужно выбрать наилучшее одночастичное приближение

Мысль: попробуем описать систему взаимодействующих частиц как систему *невзаимодействующих квазичастиц*! Пробную волновую функцию возьмем в виде произведения одночастичных волновых функций (пока забыли про симметрию)

$$\Phi = \phi_1(q_1) \cdot \phi_2(q_2) \cdot \dots \cdot \phi_N(q_N) \quad (2.1)$$

Полная энергия системы $E_\Phi = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \geq E_0$ где E_0 – энергия основного состояния.

Чем ниже значение энергии и чем оно ближе к энергии основного состояния, тем лучше наш выбор пробной волновой функции. Нужно **минимизировать функционал** полной энергии

$$\delta E_\Phi = 0 \quad (2.2)$$

Пусть гамильтониан системы имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j + U(q_j) \right) + \sum_{j < k} V(q_j - q_k) = \sum_{j=1}^N \hat{H}_j^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{j,k} V(q_j - q_k) \quad (2.3)$$

Внешний потенциал

Будем искать пробную функцию в виде (2.1) и минимизируем полную энергию

$$E_{\Phi} = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \sum_j \langle \phi_j | \hat{H}_j^{(0)} | \phi_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \langle \phi_j \phi_k | V | \phi_j \phi_k \rangle \quad (2.4)$$

Потребуем для функционала полной энергии (2.4) выполнения следующих условий:

- 1) Его минимум для основного состояния многочастичной системы и
- 2) ортонормированность одночастичных волновых функций $\langle \phi_j | \phi_k \rangle = \delta_{jk}$,
то есть варьирование будет производиться с использованием множителей

Лагранжа:

$$\delta \left[E_{\Phi} - \sum_{j,k} \lambda_{jk} \langle \phi_j | \phi_k \rangle \right] = 0 \quad (2.5)$$

Варьирование можно производить по функциям ϕ и ϕ^* .

В результате получаем систему **уравнений Хартри** относительно одночастичных функций

$$\left[\hat{H}^{(0)} + \sum_k \int \phi_k^*(q') V(q - q') \phi_k(q') dq' \right] \phi_j(q) = \varepsilon_j \phi_j(q) \quad (2.6)$$

Свойства уравнений Хартри:

- 1) Система уравнений Хартри - система *интегро-дифференциальных* уравнений, то есть она нелинейна и решается методом итераций.
- 2) Одночастичные энергии ε_j играют роль энергий связи отдельных частиц в системе, однако *их сумма не равна полной энергии* системы.
- 3) Нельзя заранее гарантировать ортогональность волновых функций, поэтому при решении обычно осуществляют "насильственную" ортогонализацию.

Пример для системы частиц, взаимодействующих *кулоновским потенциалом*:

$$\left[\hat{H}^{(0)} + \int \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_k |\phi_k(\vec{r}')|^2 d\vec{r}' \right] \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{r}) \quad (2.7)$$

Важно: Хартриевский потенциал 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" электрона. Его обычно исключают:

$$\left[\hat{H}^{(0)} + \int \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{k \neq j} |\phi_k(\vec{r}')|^2 d\vec{r}' \right] \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{r}) \quad (2.8)$$

NB: но в этом случае волновые функции перестают быть ортогональными !

Итого: Уравнения Хартри учитывают часть взаимодействия между частицами, сводя ее к **среднему полю**, в котором движутся независимые **квазичастицы**.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j + U(q_j) + \int \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{k \neq j} |\phi_k(\vec{r}')|^2 d\vec{r}' \right) \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{r})$$

Хорошо:

- 1) Система ДУ однородная, решать легко и приятно
- 2) Самосогласование в результате итерационной процедуры сходится быстро

Плохо:

- 1) При исключении самодействия функции не ортогональны
- 2) Не учитывается антисимметрия системы

Вывод:

Надо учесть, что у нас фермионы, то есть включить *обменное взаимодействие*.

Приближение Хартри-Фока.

Теперь будем искать пробную волновую функцию системы фермионов в виде детерминанта (1.11) из одночастичных функций:

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

Среднее значение полной энергии системы с гамильтонианом (2.3) стало равно

$$E_\Phi = \langle \Phi_m | \hat{H} | \Phi_m \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{H}^{(0)} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle \phi_i \phi_j | \hat{V} | \phi_i \phi_j \rangle - \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle \phi_i \phi_j | \hat{V} | \phi_j \phi_i \rangle \quad (2.9)$$

Снова ищем минимальное значение энергии, варьируя (2.9) по одночастичным волновым функциям при условии их ортонормированности:

$$\frac{\delta}{\delta \phi_i^*} \left[E_\Phi - \sum_{i,j} \lambda_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle \right] = 0$$

Получаем систему уравнений *Хартри-Фока*

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \phi_i(\vec{r}) + \sum_j \int \phi_j^*(\vec{r}') V(\vec{r} - \vec{r}') \phi_j(\vec{r}') d\vec{r}' \phi_i(\vec{r}) - \\ - \sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \phi_j^*(\vec{r}') V(\vec{r} - \vec{r}') \phi_i(\vec{r}') d\vec{r}' \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Важно: в сумме по состояниям j имеется слагаемое с $j=i$, описывающее самодействие, однако в силу равенства Хартриевского и Фоковского (обменного) интегралов **самодействие исключается!** Функции остаются ортогональными.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j + U(q_j) + \int \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_k |\phi_k(\vec{r}')|^2 d\vec{r}' \right) \phi_j(\vec{r}) -$$

$$- \sum_k \delta_{\sigma_k \sigma_j} \int \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_k(\vec{r}') \phi_j^*(\vec{r}') d\vec{r}' \phi_k(\vec{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{r})$$

Хорошо:

- 1) Учли антисимметрию
- 2) Самодействие исключается автоматически
- 3) Функции ортогональны

Плохо:

- 1) Система стала неоднородной с точки зрения процедуры самосогласования

Электронный газ в приближении Хартри-Фока

Пусть есть электронный газ и однородно распределенный положительный фон, потенциал которого компенсирует электронный заряд. Уравнения Хартри-Фока для электронов:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_k(\vec{r}) + U(\vec{r}) \psi_k(\vec{r}) + e^2 \sum_l \left[\psi_k(\vec{r}) \int \frac{\psi_l^*(\vec{r}') \psi_l(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \delta_{\sigma_k \sigma_l} \psi_l(\vec{r}) \int \frac{\psi_l^*(\vec{r}') \psi_k(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right] = \varepsilon_k \psi_k(\vec{r}) \quad (2.9)$$

Здесь U – потенциал положительного фона. Из-за локальной электронейтральности системы потенциал положительного фона равен по величине Хартриевскому потенциалу

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

Остается только обменная компонента уравнения:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_k(\vec{r}) - e^2 \sum_{l \leq k_F} \delta_{\sigma_k \sigma_l} \psi_l(\vec{r}) \int \frac{\psi_l^*(\vec{r}') \psi_k(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = \varepsilon_k \psi_k(\vec{r}) \quad (2.10)$$

Решением уравнения (2.10) для однородного электронного газа является плоская волна

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad \text{объем системы} \quad (2.11)$$

Задача: вычислить полную энергию газа электронов в приближении Хартри-Фока.

Полная энергия системы записывается в виде суммы: $E = E_{kin} + E_{HF}$

где кинетическая и обменная энергии равны (см.(2.9-2.10)) :

$$E_{kin} = \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.12)$$

$$E_{ex} = -\frac{1}{2} \sum_{l, k < k_F} \langle lk | V | kl \rangle \quad (2.13)$$

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

Импульс Ферми из (1.15) $k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \Rightarrow E_{kin} = \frac{\hbar^2}{10\pi^2 m} (3\pi^2 n)^{5/3} V \quad (2.14)$

Плотность кинетической энергии однородного электронного газа

$$\varepsilon_{kin} = \frac{E_{kin}}{V} = \frac{\hbar^2}{10\pi^2 m} (3\pi^2 n)^{5/3} \quad (2.15)$$

Хартри-Фоковская добавка к полной энергии электронного газа.

Хартриевский член компенсируется взаимодействием с положительным фоном (2.10), поэтому остается только обменный член (2.13)

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

Можно показать, что матричный элемент $\langle lk | \hat{V} | kl \rangle = \frac{4\pi e^2}{V |\vec{q}|} = \frac{4\pi e^2}{V |\vec{l} - \vec{k}|}$

Тогда после суммирования (2.13)

$$E_{ex} = -\frac{e^2 V}{4\pi^3} k_F^4 = -\frac{e^2 V}{4\pi^3} (3\pi^2 n)^{4/3} \quad (2.15)$$

Плотность обменной энергии однородного электронного газа (формула Дирака-Слэтера)

$$\varepsilon_{exch} = \frac{E_{exch}}{V} = -\frac{e^2 (3\pi^2 n)^{4/3}}{4\pi^3} = -\gamma n^{4/3} \quad (2.16)$$

Кстати, что плотность обменной энергии пропорциональна плотности в степени 4/3, можно угадать по размерности

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

Многоэлектронный атом в приближении Хартри-Фока

Система самосогласованных уравнений Хартри-Фока:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{Ze^2}{r} \right) \phi_i(\vec{r}) + \sum_j \int \phi_j^*(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_j(\vec{r}') d\vec{r}' \phi_i(\vec{r}) -$$

$$- \sum_j \delta_{\mu_i \mu_j} \int \phi_j^*(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_i(\vec{r}') d\vec{r}' \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.17)$$

Индексы i и j обозначают наборы квантовых чисел (n, l, m, μ) , ε_i – одночастичные энергии.

Вспомним, что в центральном поле возможно разделение переменных !

В сферической системе координат оператор Лапласа имеет вид:

$$\hat{\nabla}^2 \equiv \Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \hat{\Lambda} \equiv \hat{\nabla}_r^2 + \frac{1}{r^2} \hat{\Lambda},$$

где угловая часть оператора Лапласа, называемая иногда оператором Лежандра, имеет вид:

$$\hat{\Lambda} = \frac{\partial}{\sin \theta \partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

Собственные функции оператора Лежандра – сферические гармоники

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) Y(\theta, \varphi) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} Y(\theta, \varphi) + \lambda Y(\theta, \varphi) = 0$$

$$\hat{\Lambda} Y_{lm}(\theta, \varphi) = -l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Тогда волновые функции могут быть представлены в виде

$$\phi_{nlm\mu}(\vec{r}, \sigma) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{\mu}(\sigma) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{\mu}(\sigma) \quad (2.18)$$

Решение системы уравнений (2.17) сводится к решению системы одномерных радиальных уравнений Хартри-Фока относительно функций $P_{nl}(r)$.

Проблема остается: как вычислять интегралы с кулоновским взаимодействием?
Используется разложение Слэтера по сферическим гармоникам:

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2q+1} \sum_{m=-q}^q \frac{r_{<}^q}{r_{>}^{q+1}} Y_{qm}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{qm}(\theta_2, \varphi_2) \quad (2.19)$$

Вот теперь после вычисления интегралов по угловым переменным остаются уравнения для радиальных функций.

На практике уравнения ХФ удобно решать в атомной системе единиц $\hbar = |e| = m = 1$

Единица длины: $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ (Боровский радиус).

Единица времени: $t_0 = \frac{\hbar^3}{me^4} = 2.419 \cdot 10^{-17} \text{ с}$.

Единица энергии: $\varepsilon_0 = \frac{me^4}{\hbar^2} = 4.36 \cdot 10^{-11} \text{ эрг} = 27.212 \text{ эВ}$.

Еще немного про бозоны:

Маленькое замечание – утверждение, что «обменного взаимодействия» у бозонов нет, не совсем верно. Для них оно проявляется в виде неких правил отбора.

Пример: пусть есть пара бозонов с $S=0$.

Представим их волновую функцию как произведение

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \Phi(\vec{R})\phi(\vec{r})$$

$$\vec{R} = (\vec{r}_1 + \vec{r}_2) / 2; \quad \vec{r} = (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$$

Функция относительного движения должна быть четной $\phi(\vec{r}) = \phi(-\vec{r})$

Система центрально-симметрична $\phi(\vec{r}) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$

При замене $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ сферическая гармоника преобразуется $Y_{lm}(\theta, \varphi) \rightarrow (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi)$

Знак меняться не должен, значит $(-1)^l = 1 \Rightarrow l = 0, 2, 4, \dots$

«Обменное взаимодействие» запрещает состояния, нечетные по *орбитальному моменту*

Приближение центрального поля. Почему оно важно и полезно.

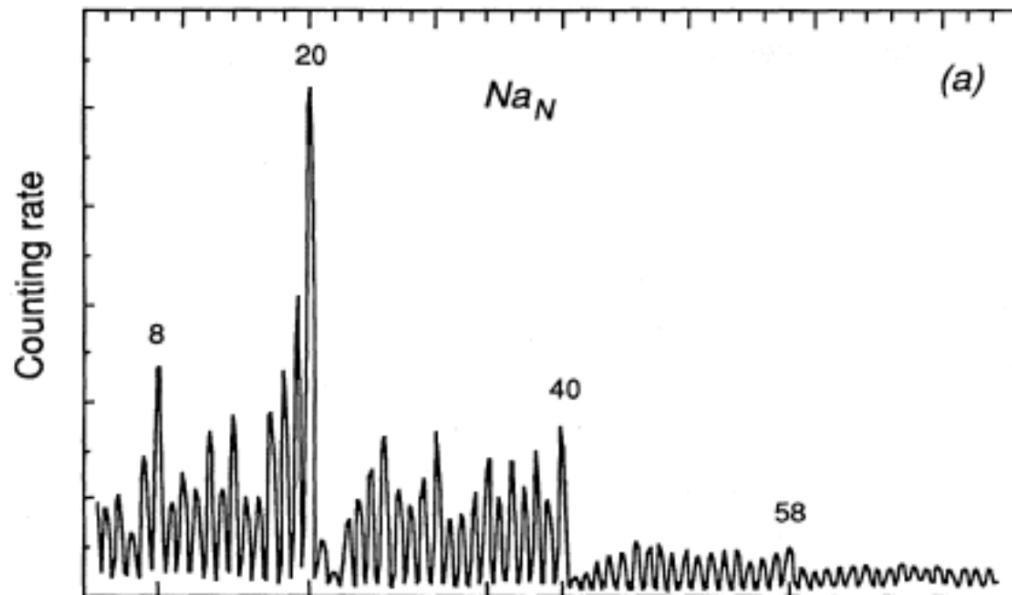
- 1) Атомы, атомные ядра – тут как бы все очевидно
- 2) Парные потенциалы для молекулярной динамики
- 3) Атомные кластеры
- 4) Экситонные комплексы, дроплетоны

.....

Другими словами, любые системы, где образуется **оболочечная структура** !

Признаки образования оболочек:

- 1) «Магические числа» в масс-спектропии
- 2) $\alpha(N) \neq N\alpha_1$ - дипольная поляризуемость.



Пример: распределение по числу атомов в пучке микро-кластеров из атомов натрия

Что важно иметь в виду при проведении расчетов в приближении среднего поля:
полная энергия системы не равна сумме одночастичных энергий квазичастиц!

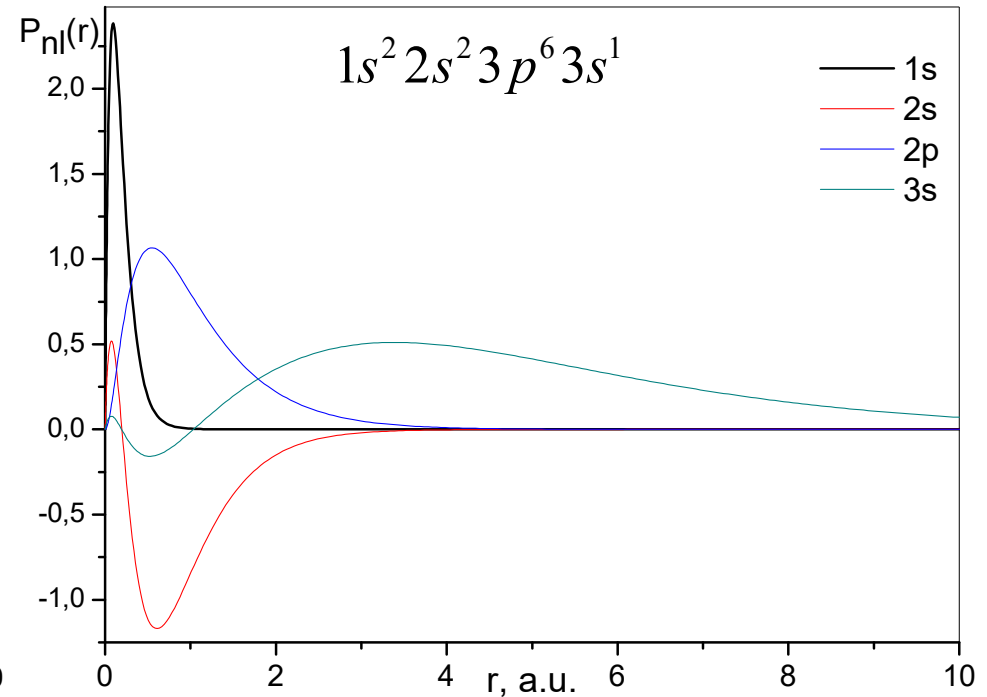
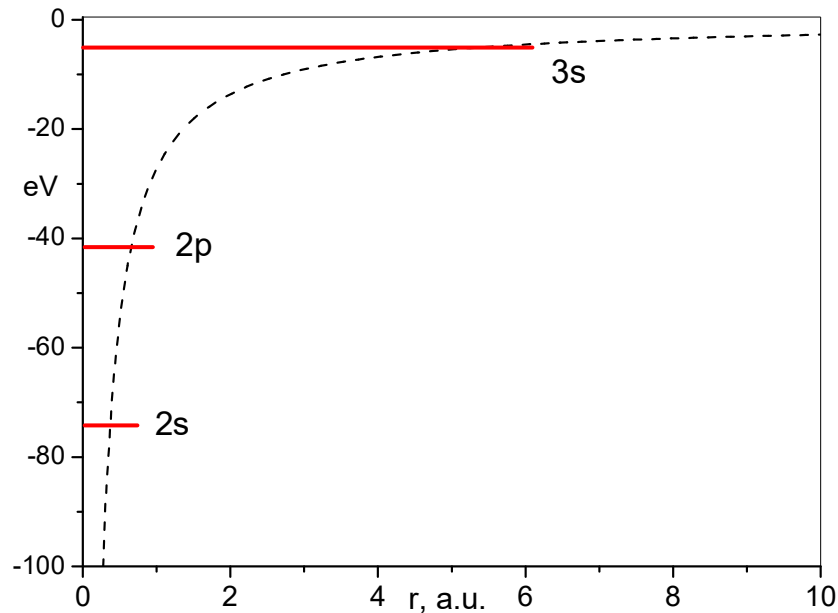
$$E_{tot} \neq \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}$$

В приближении Хартри-Фока:

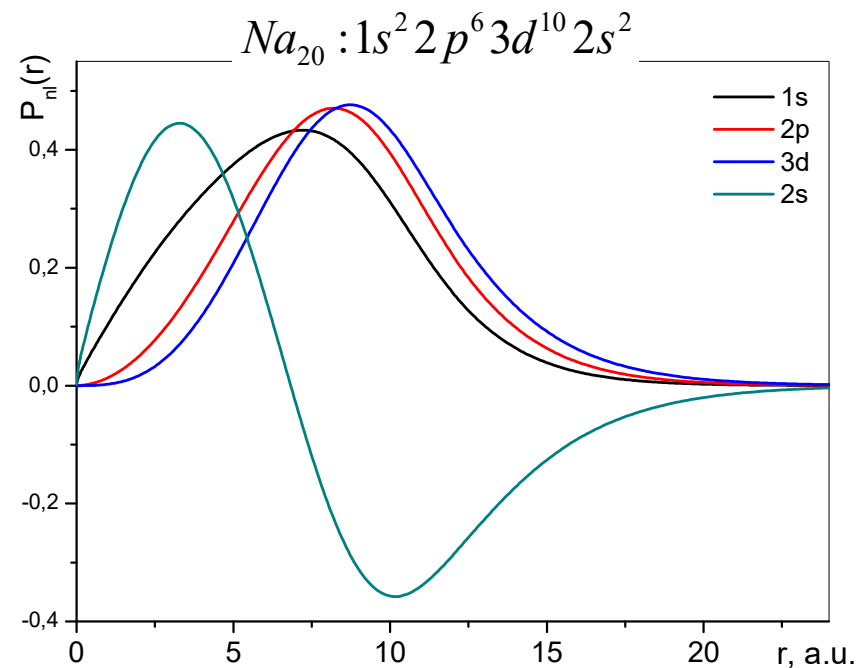
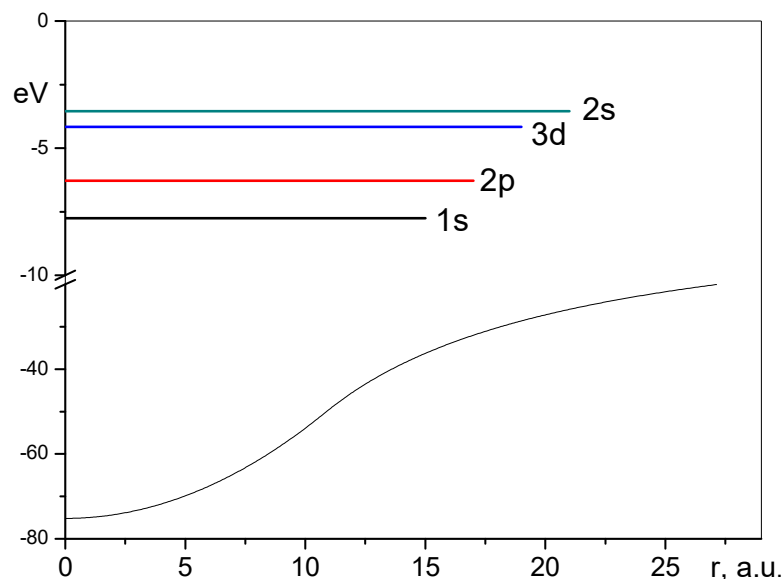
$$E_{tot} = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left(\int \frac{\phi_{\alpha}^*(\vec{r}) \phi_{\alpha}(\vec{r}) \phi_{\beta}(\vec{r}') \phi_{\beta}^*(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} - \delta_{\sigma_{\alpha}\sigma_{\beta}} \int \frac{\phi_{\alpha}^*(\vec{r}') \phi_{\beta}(\vec{r}') \phi_{\alpha}(\vec{r}) \phi_{\beta}^*(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} \right)$$

Примеры конкретных расчетов в приближении Хартри-Фока

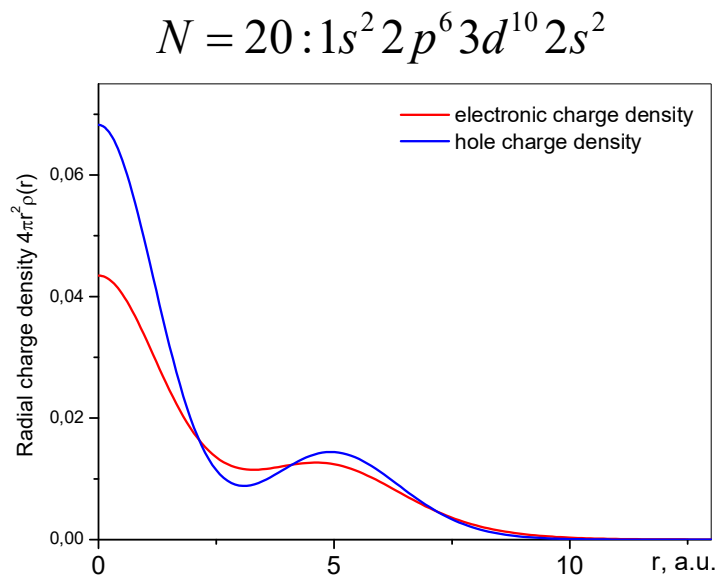
1) Изолированный атом. Натрий.



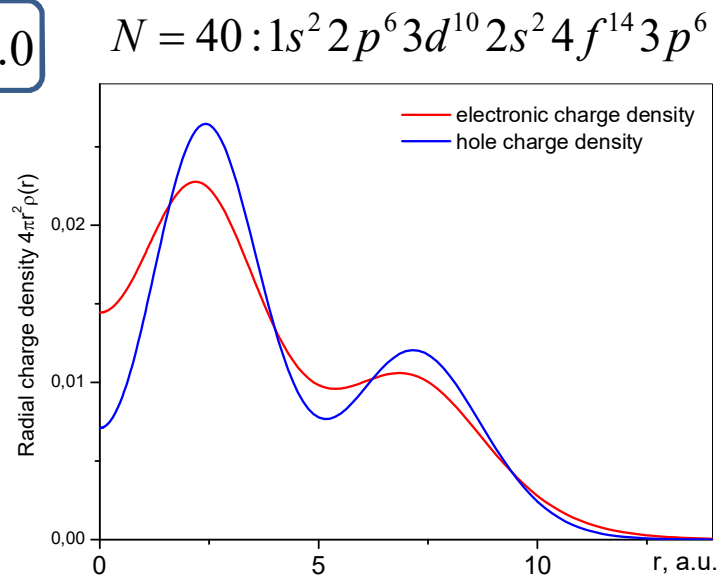
2) Атомные кластеры. Модель «желе».



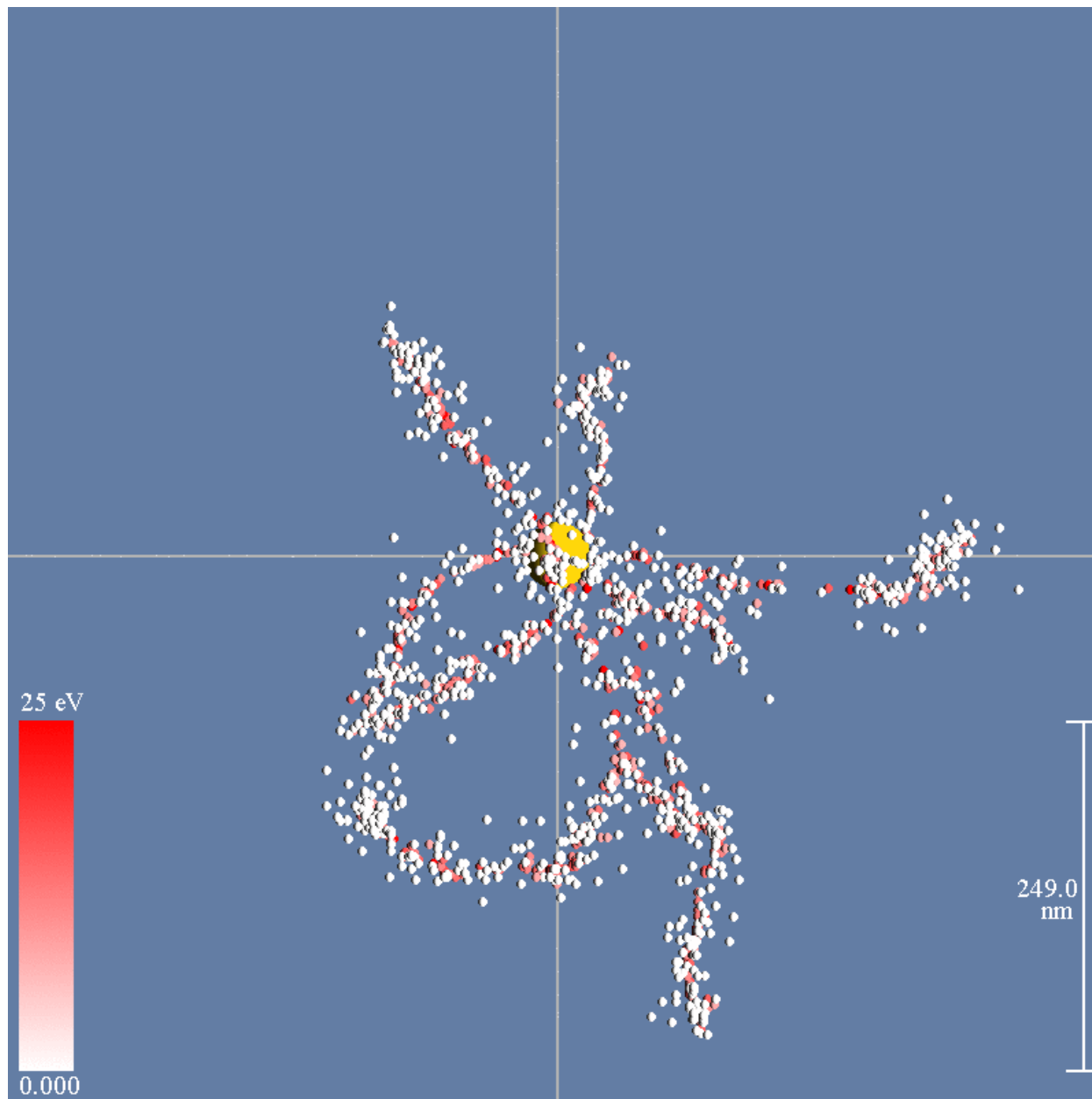
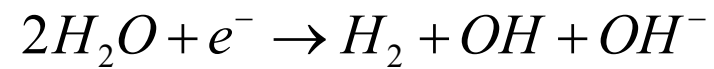
3) Экситонные капли (дроплетоны). Двухкомпонентные ферми-системы.



$$m_h / m_e = 4.0$$



Наночастицы золота (GNP) – потенциальное средство борьбы с раковыми клетками,



Приближение Хартри-Фока в случае центрального поля.

Нас обманывают !

Ведь мы хотели минимизировать полную энергию относительно одночастичных волновых функций (2.5-2.6) ?

$$\frac{\delta \left[\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle - \sum_{j,k} \lambda_{jk} \langle \phi_j | \phi_k \rangle \right]}{\delta \phi_j} = 0$$

Но при этом хотим еще и **разделения переменных** $\phi_{nlm\mu}(\vec{r}, \sigma) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{\mu}(\sigma)$

То есть, угловую часть мы **задаем** заранее, а варьировать будем **только радиальную** !

Нужно получить полный набор одночастичных волновых функций, соответствующих одночастичным энергиям ε для каждого главного n и орбитального l квантовых чисел.

Каждая одночастичная волновая функция является собственной функцией операторов квадрата момента импульса и проекции момента импульса:

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 |nlm\mu\rangle &= \hbar^2 l(l+1) |nlm\mu\rangle \\ \hat{L}_z |nlm\mu\rangle &= \hbar m |nlm\mu\rangle \end{aligned} \quad (2.20)$$

При этом вся система, находящаяся в центральном поле, характеризуется своим полным моментом импульса J и его проекцией. Проблема : *как сложить моменты импульсов электронов в многоэлектронном атоме ?*

(или другой сферически-симметричной системе)

Полный момент импульса атома определяется 1) сложением орбитальных и спиновых моментов или 2) сложением полных моментов отдельных электронов.

Для легких атомов чаще используется $L-S$ связь (*Рассел-Саундерсовская связь*).

В этом приближении мы пренебрегаем спин-орбитальным взаимодействием по сравнению с кулоновским. Тогда орбитальные и спиновые моменты электронов складываются отдельно в полные орбитальный и спиновый моменты всего атома:

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3 + \dots$$

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \vec{s}_3 + \dots$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

- 1) Легко и приятно описывать атомы с заполненными оболочками: суммарная проекция момента импульса и спина = 0, сам момент импульса и полный спин = 0.
- 2) Также неплохо, если имеем один электрон сверх заполненных оболочек: полный момент атома определяется орбитальным и спиновым моментами наружного электрона.
- 3) Если есть незаполненные оболочки, то все плохо для расчетов. Возможны разные состояния с разными J , L и S моментами, то есть разные *термы* $^{2S+1}L_J$

Для тяжелых атомов лучше подходит релятивистское приближение J-J связи:

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$$

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$$

А как складывать угловые моменты ? Тут все не очень просто. Пусть хотим сложить:

$$\vec{j}_1 + \vec{j}_2 = \vec{j}$$

Как это сделать на языке собственных волновых функций соответствующих операторов ?

Нужно перейти от базиса собственных функций операторов $\hat{j}_1^2, \hat{j}_{1z}$ ($|j_1 m_1\rangle$) и $\hat{j}_2^2, \hat{j}_{2z}$ ($|j_2 m_2\rangle$) к новому базису собственных функций операторов $\hat{j}^2, \hat{j}_z, \hat{j}_1^2, \hat{j}_2^2$ ($|j_1 j_2 j m\rangle$).

То есть хотим иметь определенные значения полного момента и его проекции, а также полных складываемых моментов, но не их проекций (по ним суммируем) !

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1 m_2} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m\rangle |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \quad (2.21)$$

Коэффициенты перехода к новому базису $\langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j_1 j_2 j m\rangle$ называются коэффициентами Клебша-Гордона (Clebsch-Gordan).

Для них выполняются правила треугольника (иначе они = 0) $\Delta(j_1, j_2, j)$:

$$\begin{aligned} |j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2 \\ m = m_1 + m_2 \\ |m_1| \leq j_1, |m_2| \leq j_2, |m| \leq j \end{aligned} \quad (2.22)$$

При этом сумма $j_1 + j_2 + j_3$ должна быть целым числом.

Если же $m = m_1 = m_2 = 0$, то сумма должна быть четной !

На практике чаще пользуются другими коэффициентами, **3j-коэффициентами** Вигнера:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} = (-1)^{-j_1+j_2+m} \frac{1}{\sqrt{2j+1}} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j_1 j_2 j - m \rangle \quad (2.23)$$

Зачем это вообще все надо ? С их помощью удобно вычислять интегралы с участием **сферических гармоник**. Есть замечательная формула:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi) Y_{l_3 m_3}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \left[\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

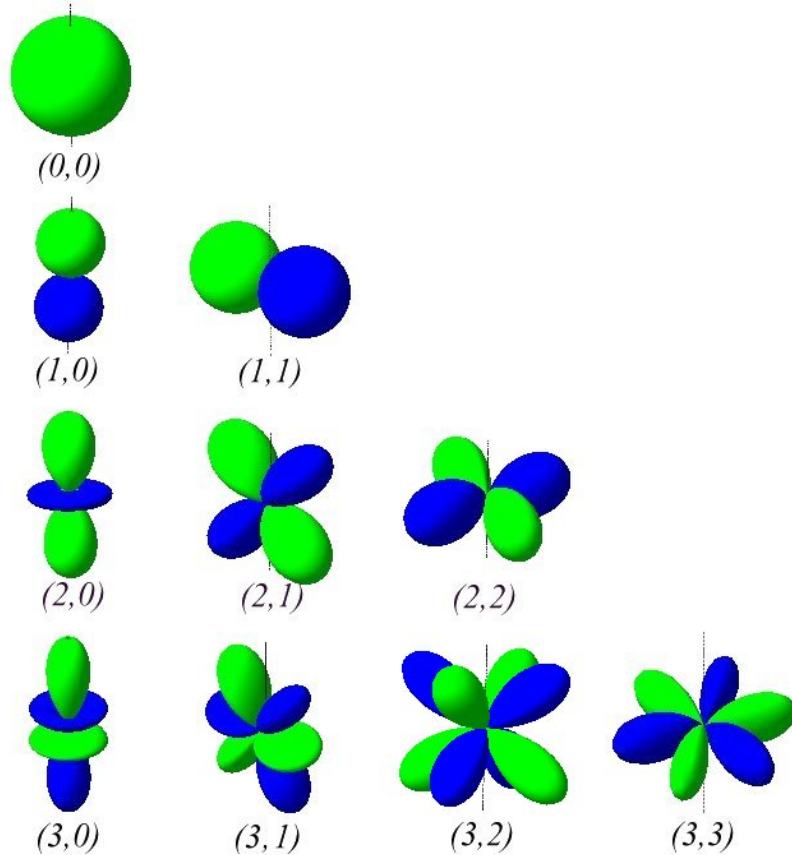
То есть, интегралы по угловым частям при выводе уравнений Хартри-Фока в центральном поле вычисляются аналитически и выражаются через 3j-символы ! Мы варьируем только по радиальным компонентам. Это есть обман, так как **обещали по волновым функциям целиком**. Исправить это можно в рамках многоконфигурационного подхода (корреляции).

(Дмитрий Александрович Варшалович:

Варшалович, Москалев, Херсонский «Квантовая теория углового момента»)

Сферические гармоники, что это такое ? Взаимно ортогональные функции.

$$\int Y_{l_1 m_1}^*(\theta, \varphi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi) d\Omega = \delta_{l_1 l_2} \delta_{m_1 m_2}$$



$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta$$

$$Y_{1+1}(\theta, \varphi) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}$$

$$Y_{1-1}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}$$

$$Y_{20}(\theta, \varphi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

Важно, что ряд векторных функций может быть разложен в ряд по сферическим гармоникам. Пример - плоская волна (J_l - сферические функции Бесселя):

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} i^l j_l(kr) \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\vec{n}_k) Y_{lm}(\vec{n}_r)$$

Вернемся к **полной энергии** системы фермионов в центральном поле:

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle; \quad \langle \Phi | \Phi \rangle = 1; \quad \Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det} \{ \phi_\alpha(\vec{r}_j) \}; \quad \langle \phi_\alpha | \phi_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$$

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j + U(r_j) \right) + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \phi_\alpha(q) = \phi_{nlm\mu}(\vec{r}, \sigma) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_\mu(\sigma)$$

Результат подстановки можно представить в виде суммы трех слагаемых:

$$E = \sum_{\alpha} I_{\alpha} + \sum_{\alpha, \beta} J_{\alpha\beta} - \sum_{\alpha, \beta} K_{\alpha\beta} \quad (2.22)$$

$$I_{\alpha} = \int \phi_{\alpha}^{*}(q_i) \left(-\frac{\hbar^2}{2} \Delta_i + U(r_i) \right) \phi_{\alpha}(q_i) \mathrm{d}q_i$$

$$J_{\alpha\beta} = \int \phi_{\alpha}^{*}(q_i) \phi_{\beta}^{*}(q_j) \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \phi_{\alpha}(q_i) \phi_{\beta}(q_j) \mathrm{d}q_i \mathrm{d}q_j \quad \text{Хартриевская компонента}$$

$$K_{\alpha\beta} = \int \phi_{\alpha}^{*}(q_i) \phi_{\beta}^{*}(q_j) \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \phi_{\alpha}(q_j) \phi_{\beta}(q_i) \mathrm{d}q_i \mathrm{d}q_j \quad \text{Обменная компонента}$$

Из экономии места и сил дальше все пишем в атомной системе единиц $\hbar = |e| = m = 1$

Пусть система с замкнутыми оболочками: $L=0, S=0$.

$$I_{\alpha} = -\frac{1}{2} \int d\vec{r} \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \chi_{\mu}^{\dagger}(\sigma) \left(\frac{d^2}{dr^2} + 2U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{\mu}(\sigma) =$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \chi_{\mu}^{\dagger}(\sigma) \chi_{\mu}(\sigma) \int Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) d\Omega \int P_{nl}(r) \left(\frac{d^2}{dr^2} + 2U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) P_{nl}(r) dr$$

Сферические гармоники взаимно ортогональны $\int Y_{l_1 m_1}^*(\theta, \varphi) Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi) d\Omega = \delta_{l_1 l_2} \delta_{m_1 m_2}$

Итого:

$$\sum_{\alpha} I_{\alpha} = \sum_{nlm\mu} I_{nlm\mu} = \sum_{nl} q(nl) I_{nl} \quad (2.23)$$

$q(nl) = 2(2l+1)$ - Число электронов в оболочке (n, l)

$$I_{nl} = -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} P_{nl}(r) \left(\frac{d^2}{dr^2} + 2U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) P_{nl}(r) dr \quad (2.24)$$

↑
Радиальный матричный элемент

А как быть с кулоновскими компонентами в трехмерном случае ?

Тут нам в помощь разложение (2.19)

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} Y_{km}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{km}(\theta_2, \varphi_2) \quad (2.25)$$

Итак:
$$J_{\alpha\beta} = \sum_{\sigma_1\sigma_2} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \left| \phi_{n_\alpha l_\alpha m_\alpha \mu_\alpha}(\vec{r}_1, \sigma_1) \right|^2 \frac{1}{r_{12}} \left| \phi_{n_\beta l_\beta m_\beta \mu_\beta}(\vec{r}_2, \sigma_2) \right|^2 \quad (2.26)$$

Свойство сферических гармоник $Y_{lm}^*(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{lm}(\theta, \varphi)$

Мучительно больно, но добросовестно и честно раскрываем (2.26):

$$J_{\alpha\beta} = \sum_{\sigma_1\sigma_2} \chi_{\mu_\alpha}^\dagger(\sigma_1) \chi_{\mu_\alpha}(\sigma_1) \chi_{\mu_\beta}^\dagger(\sigma_2) \chi_{\mu_\beta}(\sigma_2) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \iint \left(P_{n_\alpha l_\alpha}(r_1) \right)^2 \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \left(P_{n_\beta l_\beta}(r_2) \right)^2 dr_1 dr_2 \times$$

$$\times \sum_{m_k=-k}^k \int d\Omega_1 Y_{l_\alpha m_\alpha}^*(\vec{n}_1) Y_{l_k m_k}^*(\vec{n}_1) Y_{l_\alpha m_\alpha}(\vec{n}_1) \int d\Omega_2 Y_{l_\beta m_\beta}^*(\vec{n}_2) Y_{l_k m_k}^*(\vec{n}_2) Y_{l_\beta m_\beta}(\vec{n}_2)$$

Радиальный матричный элемент

Интегралы от угловых компонент. Как их сосчитать ?

Используем соотношение для сферических гармоник (2.24):

$$\int Y_{l_1 m_1}(\vec{n}) Y_{l_2 m_2}(\vec{n}) Y_{l_3 m_3}(\vec{n}) d\Omega = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$$

Радиальный матричный элемент

$$F_k(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta) = \iint \left(P_{n_\alpha l_\alpha}(r_1) \right)^2 \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \left(P_{n_\beta l_\beta}(r_2) \right)^2 dr_1 dr_2$$

$$J_{\alpha\beta} = \sum_{k, m_k} (-1)^{m_\alpha + m_\beta + m_k} (2l_\alpha + 1)(2l_\beta + 1) \begin{pmatrix} l_\alpha & k & l_\alpha \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_\beta & k & l_\beta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} l_\alpha & k & l_\alpha \\ -m_\alpha & -m_k & m_\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_\beta & k & l_\beta \\ -m_\beta & m_k & m_\beta \end{pmatrix} F_k(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta) \quad (2.27)$$

Выглядит преотвратно. Однако из свойств (2.22) имеем: $\begin{cases} m_\alpha - m_\alpha - m_k = 0 \\ m_\beta - m_\beta - m_k = 0 \end{cases}$

Отсюда единственно возможный выбор $m_k = 0$

Обозначим угловую часть в (2.27)

$$a_k(l_\alpha m_\alpha, l_\beta m_\beta) = (-1)^{m_\alpha + m_\beta} (2l_\alpha + 1)(2l_\beta + 1) \times \quad (2.28)$$

$$\times \begin{pmatrix} l_\alpha & k & l_\alpha \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_\beta & k & l_\beta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_\alpha & k & l_\alpha \\ -m_\alpha & 0 & m_\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_\beta & k & l_\beta \\ -m_\beta & 0 & m_\beta \end{pmatrix}$$

Тогда при суммировании в (2.22) Хартриевская часть полной энергии равна

$$\sum_{\alpha, \beta} J_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha, \beta} \sum_k a_k(l_\alpha m_\alpha, l_\beta m_\beta) F_k(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta) = \sum_{n_\alpha, n_\beta} \sum_{l_\alpha, l_\beta} \sum_k A_k(l_\alpha, l_\beta) F_k(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta)$$

То есть просуммировали по проекциям моментов и спиновым переменным:

$$A_k(l_\alpha, l_\beta) = 2 \times 2 \times (2l_\alpha + 1)(2l_\beta + 1) \begin{pmatrix} l_\alpha & k & l_\alpha \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_\beta & k & l_\beta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \sum_{\mu_\alpha, \mu_\beta} \sum_{m_\alpha} (-1)^{m_\alpha} \begin{pmatrix} l_\alpha & k & l_\alpha \\ -m_\alpha & 0 & m_\alpha \end{pmatrix} \times \sum_{m_\beta} (-1)^{m_\beta} \begin{pmatrix} l_\beta & k & l_\beta \\ -m_\beta & 0 & m_\beta \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

Из правил суммирования

$$\delta_{k0} (-1)^{l_\alpha} \sqrt{2l_\alpha + 1} \quad \delta_{k0} (-1)^{l_\beta} \sqrt{2l_\beta + 1}$$

То есть возможно единственное значение переданного момента $k=0$!!! Это почти победа !

$$A_k(l_\alpha, l_\beta) = 2(2l_\alpha + 1) \times 2(2l_\beta + 1) \times (-1)^{l_\alpha} \sqrt{2l_\alpha + 1} \times (-1)^{l_\beta} \sqrt{2l_\beta + 1} \begin{pmatrix} l_\alpha & 0 & l_\alpha \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_\beta & 0 & l_\beta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

При этом 3j-символы с $k=0$ (см. книгу Варшаловича): $\begin{pmatrix} l & 0 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^l (2l + 1)^{-1/2}$

Итого:

$$A_k(l_\alpha, l_\beta) = \delta_{k0} \times 2(2l_\alpha + 1) \times 2(2l_\beta + 1) = \delta_{k0} \times q(n_\alpha l_\alpha) q(n_\beta l_\beta) \quad (2.30)$$

Числа заполнения электронных оболочек

Итого, **Хартриевская компонента** полной энергии системы (2.22):

$$\sum_{\alpha, \beta} J_{\alpha\beta} = \sum_{n_\alpha, l_\alpha, n_\beta, l_\beta} q(n_\alpha l_\alpha) q(n_\beta l_\beta) F_0(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta) \quad (2.31)$$

$$F_0(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta) = \int_0^\infty \left(P_{n_\alpha l_\alpha}(r_1) \right)^2 \left(\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} \left(P_{n_\beta l_\beta}(r_2) \right)^2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty \frac{1}{r_2} \left(P_{n_\beta l_\beta}(r_2) \right)^2 dr_2 \right) dr_1$$

То есть в системе с заполненными оболочками дает вклад **только монопольная** компонента разложения кулоновского потенциала (2.25). Кто бы мог подумать...

А что у нас с **обменной компонентой** полной энергии ?

$$K_{\alpha\beta} = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \iint \phi_\alpha^*(\vec{r}_1, \sigma_1) \phi_\beta^*(\vec{r}_2, \sigma_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_\beta(\vec{r}_1, \sigma_1) \phi_\alpha(\vec{r}_2, \sigma_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.32)$$

Вновь используем разложение (2.25) для кулоновского потенциала:

$$K_{\alpha\beta} = \left[\sum_{\sigma_1 \sigma_2} \chi_{\mu_\alpha}^\dagger(\sigma_1) \chi_{\mu_\beta}(\sigma_1) \chi_{\mu_\beta}^\dagger(\sigma_2) \chi_{\mu_\alpha}(\sigma_2) \right] \times \left[\delta_{\mu_\alpha \mu_\beta} \delta_{\mu_\beta \mu_\alpha} \right] \times \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \iint \left(P_{n_\alpha l_\alpha}(r_1) P_{n_\beta l_\beta}(r_1) \right) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \left(P_{n_\alpha l_\alpha}(r_2) P_{n_\beta l_\beta}(r_2) \right) dr_1 dr_2 \times \sum_{m_k=-k}^k \int d\Omega_1 Y_{l_\alpha m_\alpha}^*(\vec{n}_1) Y_{l_k m_k}^*(\vec{n}_1) Y_{l_\beta m_\beta}(\vec{n}_1) \int d\Omega_2 Y_{l_\beta m_\beta}^*(\vec{n}_2) Y_{l_k m_k}(\vec{n}_2) Y_{l_\alpha m_\alpha}(\vec{n}_2) \quad (2.33)$$

Действуем как и при выводе Хартриевской компоненты:

$$K_{\alpha\beta} = \sum_k b_k(l_\alpha m_\alpha, l_\beta m_\beta) G_k(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta) \delta_{\mu_\alpha \mu_\beta} \quad (2.34)$$

где радиальный матричный элемент

$$G_k(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta) = \iint \left(P_{n_\alpha l_\alpha}(r_1) P_{n_\beta l_\beta}(r_1) \right) \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} \left(P_{n_\alpha l_\alpha}(r_2) P_{n_\beta l_\beta}(r_2) \right) dr_1 dr_2 \quad (2.35)$$

и угловая часть

$$b_k(l_\alpha m_\alpha, l_\beta m_\beta) = (2l_\alpha + 1)(2l_\beta + 1) \begin{pmatrix} l_\alpha & k & l_\beta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \sum_{m_k} \begin{pmatrix} l_\alpha & k & l_\beta \\ -m_\alpha & -m_k & m_\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_\beta & k & l_\alpha \\ -m_\beta & m_k & m_\alpha \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

Суммируем по всем оболочкам: $\sum_{\alpha\beta} K_{\alpha\beta} = \sum_k \sum_{\alpha\beta} B_k(l_\alpha, l_\beta) G_k(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta)$

где

$$B_k(l_\alpha, l_\beta) = \sum_{\mu_\alpha \mu_\beta} \delta_{\mu_\alpha \mu_\beta} \sum_{m_\alpha m_\beta} b_k(l_\alpha m_\alpha, l_\beta m_\beta) \quad (2.37)$$

Для суммирования (2.37) используем полезные соотношения (см. Варшаловича):

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ -m_1 & -m_2 & -m \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

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

$$B_k(l_\alpha, l_\beta) = 2(2l_\alpha + 1)(2l_\beta + 1) \begin{pmatrix} l_\alpha & k & l_\beta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \sum_{m_k} \sum_{m_\alpha m_\beta} \begin{pmatrix} l_\beta & k & l_\alpha \\ -m_\beta & m_k & m_\alpha \end{pmatrix}^2 (-1)^{l_\alpha + k + l_\beta}$$

Используем (2.38) и учтем требование **четности суммы угловых моментов**:

$$\sum_{m_k} \sum_{m_\alpha m_\beta} \begin{pmatrix} l_\beta & k & l_\alpha \\ -m_\beta & m_k & m_\alpha \end{pmatrix}^2 = \sum_{m_\alpha} \sum_{m_k m_\beta} \begin{pmatrix} l_\beta & k & l_\alpha \\ -m_\beta & m_k & m_\alpha \end{pmatrix}^2 = \sum_{m_\alpha} \frac{1}{2l_\alpha + 1} = 1$$

Итого:

$$B_k(l_\alpha, l_\beta) = 2(2l_\alpha + 1)(2l_\beta + 1) \begin{pmatrix} l_\alpha & k & l_\beta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \quad (2.39)$$

Суммируем по всем электронам:

$$\sum_{\alpha, \beta} K_{\alpha\beta} = \sum_{\substack{n_\alpha, l_\alpha \\ n_\beta, l_\beta}} \frac{q(n_\alpha l_\alpha) q(n_\beta l_\beta)}{2} \sum_k \begin{pmatrix} l_\alpha & k & l_\beta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G_k(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta) \quad (2.40)$$

$$G_k(n_\alpha l_\alpha, n_\beta l_\beta) = \int_0^\infty \left(P_{n_\alpha l_\alpha}(r_1) P_{n_\beta l_\beta}(r_1) \right) \left(\int_0^{r_1} \frac{r_2^k}{r_1^{k+1}} \left(P_{n_\alpha l_\alpha}(r_2) P_{n_\beta l_\beta}(r_2) \right) dr_2 + \int_{r_1}^\infty \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} \left(P_{n_\alpha l_\alpha}(r_2) P_{n_\beta l_\beta}(r_2) \right) dr_2 \right) dr_1$$

где переданные моменты k удовлетворяют правилу треугольника $|l_\alpha - l_\beta| \leq k \leq l_\alpha + l_\beta$ и четности суммы угловых моментов $l_\alpha + l_\beta + k$.

Итак, полная энергия системы в приближении Хартри-Фока равна:

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \sum_{\alpha} I_{\alpha} + \sum_{\alpha, \beta} J_{\alpha\beta} - \sum_{\alpha, \beta} K_{\alpha\beta}$$

Вот теперь варьируем ее по радиальным волновым функциям $P_{nl}(r)$ и получаем систему радиальных уравнений Хартри-Фока при условии взаимной ортогональности радиальных функций (их угловые части, сферические гармоники, и так взаимно ортогональны):

$$\int_0^{\infty} P_{n_1 l}(r) P_{n_2 l}(r) dr = \delta_{n_1 n_2}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2mr^2} + U(r) + \frac{Y(r)}{r} - \varepsilon_{nl} \right] P_{nl}(r) - \frac{1}{q(nl)} \sum_{n'l' \leq F} \sum_{k>0} B_k(l, l') \frac{Y_{n'l', nl}^k(r)}{r} P_{n'l'}(r) = 0 \quad (2.41)$$

$$Y(r) = \sum_{n'l' \leq F} q(n'l') Y_{n'l', n'l'}^0(r) \quad \text{- Хартриевский потенциал}$$

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

Метод функционала плотности (DFT)

Суть метода: энергия основного состояния системы взаимодействующих частиц в заданном внешнем поле представляется как однозначный функционал, зависящий только от плотности частиц $n(\vec{r})$.

В основу метода положены две *теоремы Хоэнберга-Кона* (Hohenberg and Kohn, 1964 г.)

T1: Для каждой системы взаимодействующих частиц во внешнем потенциале $V_{ext}(\vec{r})$ плотность частиц $n(\vec{r})$ определена однозначным образом (то есть **внешний потенциал является однозначным функционалом плотности**, существует однозначное соответствие между ними).

T2: Универсальный функционал полной энергии системы $E[n]$ может быть выражен через плотность взаимодействующих частиц. Основное состояние системы **минимизирует** его значение.

Другими словами, *все свойства электронной структуры системы в невырожденном основном состоянии полностью определяются ее электронной плотностью*. При этом существует взаимно однозначное соответствие между плотностью основного состояния многоэлектронной системы, находящейся во внешнем потенциале, и самим потенциалом. Полная энергия системы, записанная как функционал электронной плотности, имеет минимум, равный энергии основного состояния при плотности равной электронной плотности основного состояния.

Преимущество подхода : *Электронная плотность зависит от 3 переменных, а многоэлектронная волновая функция – от $3N$ переменных*).

Теория Томаса-Ферми

Теория функционала плотности для неоднородного электронного газа берет свое начало со статистической *теории Томаса-Ферми*. Пусть имеется многоэлектронная система, внутри которой мы можем выделить некоторый пространственный объем dV .

При этом подразумевается выполнение следующих условий:

- 1) объем dV достаточно велик, чтобы в нем находилось достаточно большое число электронов и можно было применять статистические методы (т.е. *плотность электронов достаточно велика*);
- 2) объем dV достаточно мал, чтобы потенциал можно было считать примерно постоянным (*плотность является достаточно плавной функцией*).

Другими словами, внутри элемента объема электроны можно рассматривать как **газ свободных частиц** в постоянном потенциале, подчиненный статистике Ферми-Дирака.

Предполагается, что соотношение (1.15) можно использовать для получения числа электронов в единице объема в **неоднородной** системе электронов (в основном состоянии):

$$n(\vec{\mathbf{r}}) = \frac{p_F^3(\vec{\mathbf{r}})}{3\pi^2\hbar^3} \quad (3.1)$$

Пусть N электронов движутся независимо в общем для всех частиц потенциале V . Энергия **самого быстрого** электрона в системе

$$E_{\max} = \mu = \frac{p_F^2(\vec{r})}{2m} + V(\vec{r}) \quad (3.2)$$

Важно, что значение μ постоянно во всей области, иначе произойдет перераспределение плотности, которое привело бы к понижению полной энергии системы. Из (3.1):

$$\mu = \frac{1}{2m} (3\pi^2 \hbar^3)^{2/3} [n(\vec{r})]^{2/3} + V(\vec{r}) \quad (3.3)$$

Здесь V – сумма внешнего потенциала и потенциала межчастичного кулоновского взаимодействия:

$$V(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$$

Рассмотрим для примера сферически-симметричную систему (например, атом). Из (3.3) для электронной плотности можно записать условия:

$$\begin{cases} n(\vec{r}) = \frac{(2m)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} [\mu - V(\vec{r})]^{3/2} & , \quad \mu \geq V(\vec{r}) \\ n(\vec{r}) = 0 & , \quad \mu \leq V(\vec{r}) \end{cases} \quad (3.4)$$

Условие равенства 0 плотности определяет **границу атома**.

Потенциал V в случае **атома** создается как зарядом электронов, так и зарядом ядра Ze , и определяется из уравнения Пуассона:

$$\Delta V(\vec{r}) = -4\pi \cdot (-e) [\rho(\vec{r}) - Z\delta(\vec{r})] , \text{ где } \rho(\vec{r}) = -en(\vec{r})$$

Второй член, содержащий δ -функцию, можно не учитывать. Это слагаемое влияет только на поведение электронной плотности вблизи ядра, которое все равно не может быть описано в статистической модели. Поэтому:

$$\Delta V(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) \cdot (-e) = -4\pi e^2 n(\vec{r}) \quad (3.5)$$

Так как **химический потенциал μ постоянен по всему объему**, то производные от него по координатам равны нулю, следовательно $\Delta\mu = 0$. Добавим в (3.5):

$$\Delta(\mu - V(\vec{r})) = \frac{4e^2}{3\pi\hbar^3} (2m)^{3/2} (\mu - V(\vec{r}))^{3/2} = 4\pi e^2 n(\vec{r}) \quad (3.6)$$

В центрально-симметричном поле $V(\vec{r}) = V(r)$ и $n(\vec{r}) = n(r)$, а Лапласиан равен

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

Введем **безразмерную** функцию $\Phi(x)$: $\mu - V(r) = \frac{Ze^2}{r} \Phi(x)$, где $r = xb$, (3.7)

$$b = \frac{1}{4} \left[\frac{9\pi^2}{2Z} \right]^{1/3} a_0 = 0.885 \cdot Z^{-1/3} a_0 , \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{mc^2} .$$

Из (3.6) получим **безразмерное уравнение Томаса - Ферми**

$$\frac{d^2 \Phi(x)}{dx^2} = \frac{\Phi^{3/2}(x)}{x^{1/2}} \quad (3.8)$$

Это уравнение решается с *определенными граничными условиями*. Граничное условие **в нуле** можно задать, исходя из требования, что при $r \rightarrow 0$ потенциал переходит в чисто кулоновский потенциал ядра: $\Phi(0) = 1$ (условие универсально **для всех атомов**).

Второе условие задается **на границе атома**, которая определяется соотношением

$$\mu = V(r_0) \Rightarrow \Phi(x_0) = 0, \text{ где } x_0 = \frac{r_0 Z^{1/3}}{b}.$$

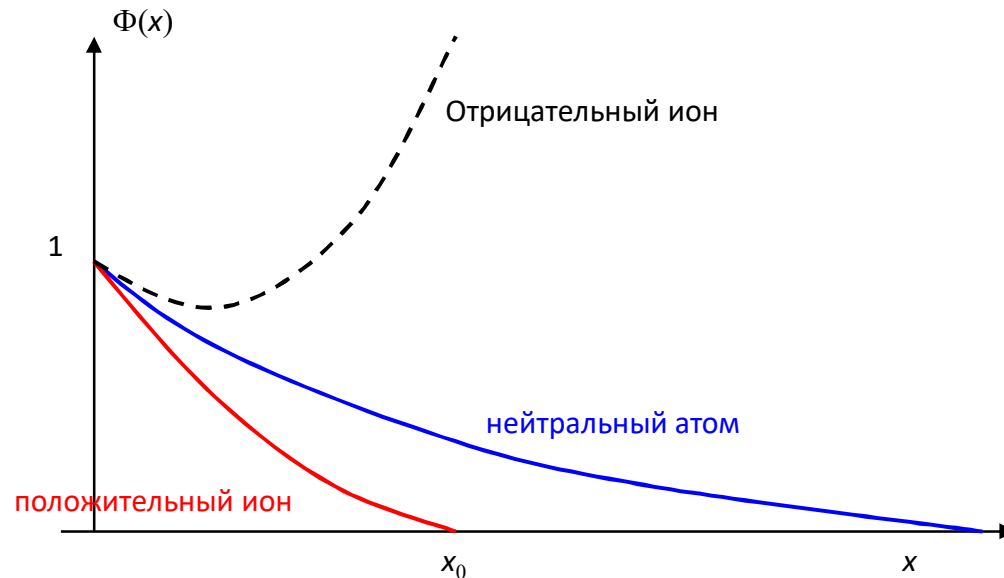
Положение границы зависит от заряда атомной системы, то есть **второе граничное условие не универсально**, x_0 различны для систем с различным зарядом.

На границе атома потенциал равен: $V(r_0) = \frac{Qe}{r_0} = \mu$,

где Q - полный заряд внутри граничной сферы.

Для нейтральных атомов $Q = 0$ и получаем $\mu = 0$ и $r_0 = \infty$.

Из требования $\mu \geq 0$ следует, что **отрицательные ионы ($Q < 0$) в рамках статистической модели Томаса-Ферми существовать не могут.**



Следствия из атомной модели Томаса-Ферми:

- 1) Распределения плотности в различных атомах подобны. Роль параметра длины (scaling parameter) играет величина $\frac{\hbar^2}{me^2 Z^{1/3}} = \frac{a_0}{Z^{1/3}}$

то есть максимальная плотность электронов в атомах приходится на расстояния от ядра $r \sim Z^{-1/3} a_0$.

- 2) Внешняя граница нейтрального атома, т.е. $r_0 = \infty$, не зависит от Z . Также не зависит от Z и энергия внешних электронов, т.е. потенциал ионизации атома = 0.
- 3) Еще одним недостатком модели является учет "самодействия", т.е. потенциал V включает и поле самого рассматриваемого электрона.
- 4) Модель Томаса-Ферми отвергает возможность существования отрицательных ионов.

Приближение локальной плотности (LDA). Уравнения Кона-Шема.

Основная идея: Каждой системе взаимодействующих электронов, движущихся в некотором внешнем поле, можно поставить в однозначное соответствие систему невзаимодействующих частиц в поле с эффективным потенциалом, таким, что в основном состоянии плотности для обеих систем будут равны. При этом эффективный потенциал может учитывать учитывающем обменное взаимодействие и многочастичные корреляции.

Полная энергия системы: $E_{tot} = E_{kin} + E_{pot} + E_x$ (кинетическая, потенциальная и обменная). Для однородного электронного газа каждое из этих слагаемых однозначно определяется электронной плотностью $n(\vec{r})$.

А) Кинетическая энергия как функционал плотности

Кинетическая энергия на единицу объема $t(\vec{r}) = \int_0^{p_F(\vec{r})} n(\vec{r}) \frac{p^2}{2m} P_r(p) dp$, где $n(\vec{r}) = \frac{p_F^3(\vec{r})}{3\pi^2 \hbar^3}$

$$P_r(p) dp = \frac{4\pi p^2 dp}{\frac{4}{3}\pi p_F^3(\vec{r})} = \frac{3p^2 dp}{p_F^3(\vec{r})} - \text{вероятность того, что импульс электрона в точке } r \text{ зарядового облака лежит между } p \text{ и } p + dp \text{ при } p < p_F(r).$$

После интегрирования по всему объему, полная кинетическая энергия системы:

$$E_{kin}[n] = \int t(\vec{r}) d\vec{r} = C_k \int d\vec{r} [n(\vec{r})]^{5/3}, \text{ где } C_k = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \quad (3.9)$$

Б) Потенциальная энергия как функционал плотности

Потенциальная энергия электронной системы состоит из суммы энергий взаимодействия электронов с внешним полем и между собой

$$E_{pot} [n] = U_{ext} + U_{ee} = e \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} \quad (3.9)$$

В) Обменная энергия как функционал плотности

Согласно (2.16), **плотность обменной энергии** электронного газа

$$\varepsilon_x = -C_x n^{4/3}, \text{ где } C_x = e^2 \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}, \text{ таким образом } E_x [n] = -C_x \int [n(\vec{r})]^{4/3} d\vec{r} \quad (3.10)$$

Итого, **полная энергия**

$$E = C_k \int n^{5/3} d\vec{r} + e \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} - C_x \int n^{4/3} d\vec{r} \quad (3.11)$$

Можно минимизировать функционал полной энергии с учетом нормировки $\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N$.

$$\delta(E - \mu N) = 0 \Rightarrow \mu = \frac{5}{3} C_k [n(\vec{r})]^{2/3} + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) - \frac{4}{3} C_x [n(\vec{r})]^{1/3} \quad (3.12)$$

Здесь μ - химический потенциал, $V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$ - Хартриевский потенциал.

Решение уравнения (3.12) сопряжено с рядом трудностей. Более предпочтителен подход Слэтера, который основан на введении **эффективного локального обменного потенциала**.

Обменный потенциал Дирака-Слэтера:
$$V_x(\vec{r})[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_x[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = -e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} [n(\vec{r})]^{1/3} \quad (3.13)$$

Таким образом, *полный потенциал*, в поле которого движутся электроны, есть сумма

$$V(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \quad (3.14)$$

Есть возможность учета *корреляционных эффектов*, выходящих за рамки приближения среднего поля. Для этого к (3.14) добавляется эффективный корреляционный потенциал

$$V_c(\vec{r}) = \frac{\delta E_c[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}, \quad (3.15)$$

где $E_c[n(\vec{r})]$ - функционал *корреляционной энергии* системы.

Обменный и корреляционный потенциалы в сумме составляют эффективный локальный **обменно-корреляционный потенциал**, зависящий от локальной электронной плотности.

Проблема в том, что пользоваться чисто функциональным подходом неудобно. Особенно это касается функционала кинетической энергии (3.9). Поэтому появился **формализм Кона-Шема**: *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.*

Формализм Кона-Шема. Уравнения Кона-Шема.

В рамках формализма Кона-Шема полная электронная плотность системы может быть представлена с помощью набора некоторых одночастичных волновых функций в виде

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.16)$$

Это позволяет при вычислении кинетической энергии вместо функционала (3.9) использовать *одночастичный оператор кинетической энергии*:

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (3.17)$$

Таким образом, в рамках формализма Кона-Шема основное состояние системы определяется набором одночастичных волновых функций $\phi_i(\vec{r})$.

Важно, что функционал, определенный как сумма кинетической энергии и энергии межэлектронного взаимодействия, *не зависит от внешнего потенциала* и имеет одинаковый вид для всех систем с заданным типом межэлектронного взаимодействия.

Теория Кона-Шема основана на вариационном подходе. Рассмотрим систему N электронов во внешнем поле, которая имеет невырожденное основное состояние, описываемое многочастичной волновой функцией, которая, в свою очередь является однозначным функционалом внешнего потенциала. Значит, наблюдаемая электронная плотность также является однозначным функционалом этого потенциала. Таким образом, **и волновая функция и внешний потенциал однозначно определяются распределением плотности!**

В результате *минимизации полной энергии системы* (как суммы кинетической энергии , потенциальной энергии во внешнем поле , энергии кулоновского (Хартриевского) межэлектронного взаимодействия и обменно-корреляционной энергии) по плотности, с учетом (3.16) получаем систему **самосогласованных уравнений Кона-Шэма**:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \\ V_{eff}(\vec{r}) = eV_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}) \\ n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \end{array} \right. \quad (3.18)$$

где обменно-корреляционный потенциал $V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}$.

Решение уравнений Кона–Шэма определяет одночастичные энергии ε_i и волновые функции ϕ_i для занятых и незанятых электронных состояний.

Обменно-корреляционная энергия системы в приближении локальной плотности определяется как

$$E_{xc} [n] = \int \varepsilon_{xc} [n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (3.19)$$

где ε_{xc} - обменно-корреляционная энергия, приходящаяся на одну частицу в однородном электронном газе с плотностью $n(\vec{r})$.

Обменно-корреляционный потенциал, таким образом, определяется как вариация

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

где μ_{xc} – обменно-корреляционный вклад в химический потенциал системы.

Полная энергия системы в рамках формализма Кона-Шема результате равна

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int n(\vec{r}) \left\{ \varepsilon_{xc} [n(\vec{r})] - \mu_{xc} [n(\vec{r})] \right\} d\vec{r} \quad (3.20)$$

Дело за малым: необходимо найти или выбрать обменно-корреляционный потенциал !

Существует достаточно большой выбор обменно-корреляционных функционалов, разработанных используемых для решения конкретных задач.

Универсального функционала не существует !

Пример обменно-корреляционного функционала: функционал Гуннарссона-Лундквиста.

1) **Обменные** компоненты функционала плотности обменной энергии и обменного потенциала определяются в соответствии с формулами (3.10) и (3.13), т.е. в приближении однородного электронного газа :

$$\varepsilon_x [n(\vec{r})] = -e^2 \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} [n(\vec{r})]^{4/3} \quad (3.21)$$

$$V_x(\vec{r})[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_x[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \varepsilon_x [n(\vec{r})] + n(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{ex} [n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = -e^2 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} [n(\vec{r})]^{1/3}$$

2) Для **корреляционных** компонент используются следующие выражения (в атомных единицах, 1 а.е. = 27.2 эВ)

$$\varepsilon_c [n(\vec{r})] = -0.0333 \cdot \left[\left(1 + x^3 \right) \ln \left(1 + \frac{1}{x} \right) - x^2 + \frac{x}{2} - \frac{1}{3} \right] \quad (3.22)$$

$$V_c [n(\vec{r})] = -0.333 \cdot \ln(1 + x)$$

где $x = \frac{r_s}{11.4}$, r_s - радиус Вигнера-Зейца, $\frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{n}$.

Формулы (3.21-3.22) учитывают обменно-корреляционный вклад в полную энергию приближенно. В последние годы было предложено большое количество различных улучшений и уточнений для функционала обменно-корреляционной энергии.

Итак, в приближении локальной плотности (LDA) используются обменно-корреляционные функционалы, основанные на приближении **однородного электронного газа**. В рамках этой модели пренебрегают поправками к обменно-корреляционной энергии, обусловленными **неоднородностью электронной плотности**.

Более точные функционалы строятся с учетом того, что электронная плотность в многочастичных системах распределена не равномерно, принимает наибольшие значения вблизи атомных ядер и стремится к нулю на больших расстояниях. Второй член разложения обменно-корреляционной энергии в ряд Тейлора включает в себя градиент электронной плотности. В рамках **приближения обобщенных градиентов**

(GGA) функционал обменно-корреляционной энергии в общем случае представляется в виде:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.23)$$

Пример: обменный функционал Беке'88:

$$E_x^{B88}[n] = E_x^{LDA}[n] - \gamma \int \frac{n[\vec{r}]^3 x^2}{1 + 6 \operatorname{sh}^{-1}(x)} d\vec{r}, \text{ где } x = n[\vec{r}]^{-4/3} \cdot |\nabla n[\vec{r}]| \quad (3.24)$$

Параметр $\gamma=0.0042$ а.е. подобран так, чтобы воспроизвести известные обменные энергии атомов инертных газов.

Гибридные методы DFT

Методы DFT, которые так или иначе включают в себя нелокальный Хартри-Фоковский обменный потенциал, называют **гибридными методами**. В этом случае обменно-корреляционный функционал обычно записывается в виде линейной комбинации вида:

$$E^{Hybrid}_{xc}[n] = c_{HF} E_x^{HF}[n] + c_{DFT} E_x^{DFT}[n],$$

где коэффициенты c_{HF} и c_{DFT} являются параметрами конкретного функционала.

Среди гибридных функционалов наиболее широко используется трехпараметрический

функционал B3LYP:
$$E^{B3LYP}_{xc} = c_x E_x^{LDA} + c_0 (E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + c_x (E_x^{B88} - E_x^{LDA}) + \quad (3.25)$$
$$+ E_c^{VWN} + c_c (E_x^{LYP} - E_x^{VWN})$$

Обменная часть функционала B3LYP включает 20% Хартри-Фоковского обмена, 8% Дирак-Слэтеровского (3.10) и 72% обмена по Беке (3.24), а корреляционная часть – 19% локального функционала VWN (Vosko, Wilk and Nusair) и 81% функционала LYP, учитывающего градиентные поправки.

Включение нелокального Хартри-Фоковского обмена оказывается необходимым, например, при расчетах возбужденных состояний молекул «с переносом заряда», когда возбуждение системы сопровождается переносом электрона с одного атома на другой. В этом случае короткодействующие обменные потенциалы, основанные на методах LDA, не могут обеспечить правильного асимптотического поведения обменного взаимодействия на больших расстояниях.

В случае **сферически-симметричной системы** (в центральном внешнем поле $U(r)$) при использовании методов, основанных на уравнениях Кона-Шема с локальным обменно-корреляционным потенциалом (3.18), одночастичные волновые функции могут быть представлены в виде (2.18) и, таким образом, уравнения (3.18) сводятся к системе **радиальных уравнений Кона-Шема**:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2mr^2} + U(r) + V_H(r) + V_{xc}[n(r)] - \varepsilon_{nl} \right] P_{nl}(r) = 0 \quad (3.26)$$

где $V_H(r) = \frac{Y(r)}{r}$ - Хартриевский потенциал, аналогичный потенциалу в уравнениях (2.41).

По сравнению с уравнениями Хартри-Фока (2.41), уравнения (3.26) не содержат интегральной компоненты, и, таким образом, их численное решение легче и быстрее, что оказывается немаловажным в случае системы, содержащей большое число частиц.

Следует обратить внимание, что, в отличие от уравнений ХФ, в которых «самодействие» электронов в Хартриевском и обменном членах (2.41) взаимно компенсируется, в уравнениях (3.26) этого не происходит. Хартриевский и обменно-корреляционный потенциалы представляет собой потенциалы, создаваемый всеми электронами без исключения, и таким образом, электрон взаимодействует со своим собственным полем.

Чтобы исправить эту ситуацию, используют **self-interaction correction (SIC)**:

$$E^{SIC} = E^{LDA}[n] - \sum_{i=1}^N E^{LDA}[n_i] \quad , \text{ где} \quad n_i(\vec{r}) = |\phi_i(\vec{r})|^2$$

$$V_i^{SIC}(\vec{r}) = V^{LDA}[n(\vec{r})] - V^{LDA}[n_i(\vec{r})] \quad n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N n_i(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.27)$$

Вторичное квантование. Теория представлений.

Пространство чисел заполнения.

Рассмотрим систему из N невзаимодействующих частиц, описываемую гамильтонианом

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

Для невзаимодействующих частиц решение проблемы N тел можно свести к одночастичной задаче – решению системы независимых уравнений Шредингера

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

При этом полная энергия системы определяется суммой одночастичных энергий ε_i , а одночастичные состояния описываются одночастичными волновыми функциями $\varphi_i(\xi_i)$, 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 (1.8) и фермионов (1.11).

Эти состояния можно записывать в *представлении чисел заполнения*.

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*: $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots$

$$n_1, n_2, n_3, \dots$$

где n_i – число частиц в квантовом состоянии i , описываемом волновой функцией ϕ_i .

Любому произведению одночастичных волновых функций можно сопоставить вектор (в так называемом *пространстве Фока*) $\phi_1 \cdot \phi_2 \cdot \phi_3 \cdot \dots \cdot \phi_N \sim |n_1 n_2 n_3 \dots n_N\rangle$.

Для фермионов число n_i может принимать значения 0 или 1, а для бозонов n_i – любое целое число от 0 до N .

В пространстве чисел заполнения необходимо определить операторы, через которые можно записать гамильтониан и другие операторы. Это так называемые **операторы рождения и уничтожения** частиц.

Операторы рождения и уничтожения бозонов.

Будем рассматривать волновую функцию (1.8) как функцию переменных n_1, n_2, \dots

$$\Phi_{n_1 n_2 \dots} = \left(\frac{n_1! n_2! \dots}{N!} \right)^{1/2} \sum_P |n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle, \quad (4.2)$$

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

Определим операторы уничтожения и рождения:

$$\hat{a}_k |n_1, \dots, n_k, \dots\rangle = \sqrt{n_k} |n_1, \dots, n_k - 1, \dots\rangle \quad (4.3a)$$

$$\hat{a}_k^+ |n_1, \dots, n_k, \dots\rangle = \sqrt{n_k + 1} |n_1, \dots, n_k + 1, \dots\rangle \quad (4.3b)$$

Оператор уничтожения (4.3a) убирает одну частицу в состоянии k , оператор рождения (4.3b) добавляет одну частицу в состояние k .

Для них выполняются соотношения коммутативности, которые можно получить, подействовав операторами уничтожения и рождения по очереди на волновую функцию:

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

После вычитания из верхнего уравнения нижнего: $(\hat{a}_k \hat{a}_k^+ - \hat{a}_k^+ \hat{a}_k) |n_k\rangle = |n_k\rangle$

Таким образом, коммутатор для бозонов равен единице $[\hat{a}_k, \hat{a}_k^+] = 1$.

Аналогично можно получить более общие соотношения:

$$\begin{aligned} [\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^+] &= \delta_{kk'} \\ [\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}] &= 0 \\ [\hat{a}_k^+, \hat{a}_{k'}^+] &= 0 \end{aligned} \quad (4.4)$$

В представлении вторичного квантования могут быть записаны и другие операторы.

Пусть есть некоторый оператор F действует на волновую функцию (4.2), он может быть представлен как сумма *одночастичных* операторов:

$$\hat{F} = \sum_{\nu} \hat{f}_{\nu}^{(1)},$$

где $\hat{f}_{\nu}^{(1)}$ действует только на координату ξ_{ν} . Такой оператор, действуя на функцию (4.2), переводит ее либо в ту же самую функцию, либо в другую, соответствующую изменению состояния *одной из частиц*. Тогда его матричные элементы могут быть представлены:

$$\begin{aligned} \langle n_i | \hat{F} | n_i \rangle &= \sum_i f_{ii}^{(1)} n_i \quad - \text{диагональные} \\ \langle n_i, n_k - 1 | \hat{F} | n_i - 1, n_k \rangle &= \sum_{i,k} f_{ik}^{(1)} \sqrt{n_i n_k} \quad - \text{недиагональные} \end{aligned} \quad (4.5)$$

где одночастичные матричные элементы $f_{ik}^{(1)} = \int \phi_i^*(\xi) \hat{f}^{(1)} \phi_k(\xi) d\xi$.

Тогда в представлении вторичного квантования оператор F может быть представлен:

$$\hat{F} = \sum_{ik} f_{ik}^{(1)} \hat{a}_i^+ \hat{a}_k \quad (4.6)$$

Также можно ввести оператор числа частиц в состоянии i : $\hat{n}_i = \hat{a}_i^+ \hat{a}_i$.

Аналогично можно ввести *двухчастичный* оператор $\hat{G} = \sum_{\mu,\nu} \hat{f}_{\mu\nu}^{(2)}$, где $\hat{f}_{\mu\nu}^{(2)}$ действует на функции от переменных ξ_{μ} и ξ_{ν} .

В представлении вторичного квантования он может быть представлен в виде:

$$\hat{G} = \frac{1}{2} \sum_{iklm} f_{lm}^{(2)ik} \hat{a}_i^+ \hat{a}_k^+ \hat{a}_l \hat{a}_m \quad (4.7)$$

где $f_{lm}^{(2)ik} = \int \phi_i^*(\xi_1) \phi_k^*(\xi_2) \hat{f}^{(2)} \phi_l(\xi_1) \phi_m(\xi_2) d\xi_1 d\xi_2$.

Операторы рождения и уничтожения для фермионов.

Полная волновая функция антисимметрична по всем переменным – Слэтеровский детерминант (1.11):

$$\Phi_{n_1 n_2 \dots} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \phi_{p_1}(\xi_1) \phi_{p_2}(\xi_2) \dots \phi_{p_N}(\xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P |n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle$$

Числа заполнения n_i могут принимать значения лишь 0 или 1, все квантовые числа p_i разные. Символ $(-1)^P$ показывает, что нечетные перестановки входят со знаком минус.

Можно записать вектор-детерминант N уровней, где имеется состояние ϕ_k , в виде $|\dots, 1_k, \dots\rangle$. Аналогично, многочастичный детерминант, где отсутствует состояние ϕ_k , в виде $|\dots, 0_k, \dots\rangle$ может быть получен из первого *вычеркиванием* соответствующей строки (и столбца) k -го уровня и соответствующим изменением нормировки.

Введем **оператор уничтожения**: $\hat{a}_k |\dots 1_k \dots\rangle = (-1)^m |\dots 0_k \dots\rangle$, где m – число заполненных уровней, предшествующих уровню k в векторе состояния, т.е. сумма чисел заполнения до k уровня $m = \sum (1, k-1)$. Его действие на незаполненное состояние: $\hat{a}_k |\dots 0_k \dots\rangle = 0$.

Аналогично, **оператор рождения**: $\hat{a}_k^+ |\dots 0_k \dots\rangle = (-1)^m |\dots 1_k \dots\rangle$ и $\hat{a}_k^+ |\dots 1_k \dots\rangle = 0$.

В отличие от случая бозонов (4.4), фермионные операторы *антикоммумутативны*:

$$\hat{a}_i^+ \hat{a}_k + \hat{a}_k \hat{a}_i^+ = \delta_{ik}$$

или в более общей форме записи: $\{\hat{a}_i^+ \hat{a}_k\} = \delta_{ik}$

$$\{\hat{a}_i \hat{a}_k\} = \{\hat{a}_i^+ \hat{a}_k^+\} = 0$$

(4.8)

Как и для бозонов (4.6), матричные элементы некоторого оператора, действующего на систему фермионов, могут быть записаны в представлении вторичного квантования:

$$\begin{aligned} \langle n_i | \hat{F}^{(1)} | n_i \rangle &= \sum_i f_{ii}^{(1)} n_i \quad - \text{диагональные} \\ \langle \dots 1_i, \dots, 0_k \dots | \hat{F}^{(1)} | \dots 0_i, \dots, 1_k \dots \rangle &= \sum_{i,k} (-1)^{\sum(i+1, k-1)} f_{ik}^{(1)} \sqrt{n_i n_k} \quad - \text{недиагональные } (k > i) \end{aligned} \quad (4.9)$$

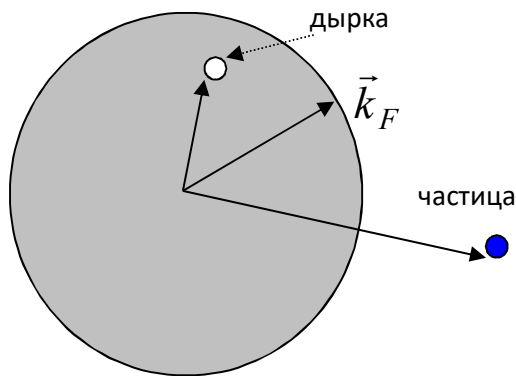
Описание фермионов как частиц-дырок.

Вакуумное состояние можно записать в пространстве чисел заполнения (Фока) в виде

$$\Psi_{vac} = |0000\dots 0\rangle$$

Волновая функцию одной частицы в k -ом состоянии $|\dots 1_k \dots\rangle = (-1)^{\sum(1, k-1)} \hat{a}_k^+ |\dots 0_k \dots\rangle$.

В пространстве импульсов или волновых векторов k вакуумное (основное) состояние системы выглядит в виде сферы радиуса k_F .



Влияние взаимодействий – есть перевод некоторых частиц из состояний с $k < k_F$ в состояния с большими значениями импульса $k > k_F$. При этом имеет смысл лишь *отклонение* импульсного распределения от первоначального распределения Ферми.

При этом удобно ввести термин **частица–дырка**.

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

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

$$\hat{b}_k = \begin{cases} \hat{a}_k & (k > k_F) \\ \hat{a}_k^+ & (k < k_F) \end{cases} \text{ – уничтожили частицу, создали дырку}$$

$$\hat{b}_k^+ = \begin{cases} \hat{a}_k^+ & (k > k_F) \\ \hat{a}_k & (k < k_F) \end{cases} \text{ – уничтожили дырку, создали частицу}$$
(4.10)

Эти операторы также антикоммутируют (4.8) и описывают рождение и уничтожение квазичастиц. Частицы под поверхностью Ферми – пассивные частицы и не участвуют в процессах взаимодействия, откуда не выходят из-под сферы Ферми и не рождается новая квазичастица (частица-дырка). Для волновой функции основного состояния фермионов $|g\rangle = \prod_{k < k_F} \hat{a}_k^+ |0\rangle$ выполняется $\hat{b}_k |g\rangle = 0$ (нечего “уничтожать”). Заполненная сфера Ферми играет роль *вакуумного состояния*. Состояние, изображенное на рисунке, записывается как $\hat{b}_k^+ \hat{b}_{k'}^+ |g\rangle$.

Полевые операторы рождения и уничтожения.

Аппарат вторичного квантования можно представить в несколько иной форме.

Введем **операторы поля** частиц:

$$\hat{\psi}(x) = \sum_i \phi_i(x) \cdot \hat{a}_i$$

$$\hat{\psi}^+(x) = \sum_i \phi_i^*(x) \cdot \hat{a}_i^+$$
(4.11)

где x зависит от выбранного представления – координаты, импульса и т.д., $\phi_i(x)$ – волновая функция частицы в состоянии i . Суммирование ведется по полному набору одночастичных состояний.

Операторы поля $\hat{\psi}(x)$ и $\hat{\psi}^+(x)$ - операторы **уничтожения и рождения частицы в данной точке пространства x** (в отличие от операторов рождения и уничтожения частицы в данном квантовом состоянии). Для них также выполняются правила коммутации:

$$\begin{aligned}\hat{\psi}(x)\hat{\psi}^+(x') \mp \hat{\psi}^+(x')\hat{\psi}(x) &= \delta(x - x') \\ \hat{\psi}(x)\hat{\psi}(x') \mp \hat{\psi}(x')\hat{\psi}(x) &= 0 \\ \hat{\psi}^+(x)\hat{\psi}^+(x') \mp \hat{\psi}^+(x')\hat{\psi}^+(x) &= 0\end{aligned}\tag{4.12}$$

где верхний знак соответствует статистике Бозе, а нижний – статистике Ферми.

Оператор, в представлении вторичного квантования имевший вид (4.6), теперь может быть представлен в виде:

$$\hat{F} = \int \hat{\psi}^+(x) f^{(1)} \hat{\psi}(x) dx\tag{4.13}$$

Примеры операторов в представлении операторов поля:

1) **Гамильтониан** Ферми-системы

$$\hat{H} = \sum_{\alpha} \int \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \hat{\psi}_{\alpha}^+(\vec{r}) \nabla \hat{\psi}_{\alpha}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \hat{\psi}_{\alpha}^+(\vec{r}) \hat{\psi}_{\alpha}(\vec{r}) \right] d\vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \iint \hat{\psi}_{\alpha}^+(\vec{r}) \hat{\psi}_{\beta}^+(\vec{r}') U(\vec{r}, \vec{r}') \hat{\psi}_{\beta}(\vec{r}') \hat{\psi}_{\alpha}(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' + \dots$$

2) Оператор **плотности частиц**: $n(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \int \hat{\psi}_{\alpha}^+(\vec{r}_a) \delta(\vec{r} - \vec{r}_a) \hat{\psi}_{\alpha}(\vec{r}_a) d\vec{r}_a = \sum_{\alpha} \hat{\psi}_{\alpha}^+(\vec{r}) \hat{\psi}_{\alpha}(\vec{r})$

3) Оператор **числа частиц**: $\hat{N} = \int \hat{n}(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{\alpha} \int \hat{\psi}_{\alpha}^+(\vec{r}) \hat{\psi}_{\alpha}(\vec{r}) d\vec{r}$

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

Представление Шредингера.

При описании **временной зависимости** состояния системы в представлении Шредингера операторы от времени не зависят, а вся временная зависимость сосредоточена в волновых функциях. Для решения уравнения Шредингера в нестационарном виде (1.1),

$$i\hbar \frac{\partial \psi_S(x,t)}{\partial t} = \hat{H}(t) \psi_S(x,t), \quad (4.14)$$

необходимо 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 некоторого оператора, называемого **оператором эволюции**:

$$\psi_S(x,t) = \hat{U}(t,t_0) \psi_S(x,t_0) \quad (4.15)$$

Оператор эволюции удовлетворяет уравнению, аналогичному (4.14),

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t,t_0)}{\partial t} = \hat{H}(t) \hat{U}(t,t_0) \quad (4.16)$$

при начальном условии $\hat{U}(t_0,t_0) = 1$. Решением уравнения (4.16) формально является

$$\hat{U}(t,t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t-t_0)\right) \quad (4.17)$$

где экспонента понимается в смысле разложения в степенной ряд:

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

Свойства оператора эволюции :

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

$$\hat{U}(t_0, t) = \hat{U}^\dagger(t, t_0)$$

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_1) \hat{U}(t_1, t_0)$$

$$\hat{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{U}^{-1}(t, t_0)$$

(4.18)

То есть, оператор эволюции *эрмитов* и *унитарен*. Свойство $\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{U}^{-1} \hat{U} = 1$ необходимо, чтобы сохранялась во времени нормировка волновой функции:

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

Итак, **представление Шредингера обладает следующими свойствами:**

- 1) Волновая функция зависит от времени $\psi_S(x, t)$, ее эволюция задается с помощью унитарного оператора (4.17), действующего на начальную волновую функцию $\psi_S(x, t_0)$.
- 2) Все операторы, характеризующие систему, явно от времени не зависят.

Геометрическая интерпретация: есть набор ортов - собственных векторов (функций) операторов, образующих полный набор для данной системы. В начальный момент $t = t_0$ состояние системы определяется вектором состояния $\psi_S(x, t_0)$. Эволюция системы во времени отвечает повороту вектора ψ , при этом его длина $\langle \psi | \psi \rangle$ остается постоянной.

Представление Гейзенберга.

В представлении Гейзенберга **временная зависимость переносится с волновых функций на операторы**. Волновые функции (векторы состояния) при этом от времени не зависят.

Геометрическая интерпретация: в представлении Шредингера вращается вектор состояния, в представлении Гейзенберга – базис. При эволюции системы со временем происходит поворот системы базисных векторов относительно неподвижного вектора состояния.

Физически это одно и то же, все результаты (т.е. матричные элементы) должны совпадать для обоих представлений (“S” – Шредингера, “H” – Гейзенберга).

Эволюция во времени матричного элемента некоторого оператора F :

$$F_{ik}(t) = \langle \psi_i(t) | \hat{F}_S | \psi_k(t) \rangle = \langle \hat{U}(t, t_0) \psi_{i0} | \hat{F}_S | \hat{U}(t, t_0) \psi_{k0} \rangle = \langle \psi_{i0} | \hat{U}^+(t, t_0) \hat{F}_S \hat{U}(t, t_0) | \psi_{k0} \rangle = \langle \psi_{i0} | \hat{F}_H(t) | \psi_{k0} \rangle$$

где оператор в представлении Гейзенберга зависит от времени:

$$\hat{F}_H(t) = \hat{U}^+(t, t_0) \hat{F}_S \hat{U}(t, t_0) = \exp\left[\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right] \hat{F}_S \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t - t_0)\right], \text{ где } \hat{F}_H(t = t_0) = \hat{F}_S \quad (4.19)$$

Уравнение **временной эволюции для оператора A** в представлении Гейзенберга:

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{F}_H}{dt} &= \frac{d}{dt} \left[\hat{U}^+(t, t_0) \hat{F}_S \hat{U}(t, t_0) \right] = \frac{d\hat{U}^+(t, t_0)}{dt} \left[\hat{F}_S \hat{U}(t, t_0) \right] + \hat{U}^+(t, t_0) \hat{F}_S \frac{d\hat{U}(t, t_0)}{dt} = \\ &= \frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{U}^+(t, t_0) \hat{F}_S \hat{U}(t, t_0) - \frac{i}{\hbar} \hat{U}^+(t, t_0) \hat{F}_S \hat{H} \hat{U}(t, t_0) = \frac{i}{\hbar} \left[\hat{H} \hat{F}_H - \hat{F}_H \hat{H} \right] = \frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}, \hat{F}_H \right] \end{aligned} \quad (4.20)$$

Уравнение вида (4.20) $\frac{d\hat{F}_H}{dt} = \frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}, \hat{F}_H \right]$ называется **уравнением движения**.

Важно, что гамильтонианы будут одинаковыми в обоих представлениях:

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

Также в обоих представлениях матричные элементы (т.е. **вероятности переходов** между состояниями под действием оператора F) оказываются одинаковыми. Пусть $t_0 = 0$.

1) В представлении Шредингера:

$$\langle \psi_2(t) | \hat{F}(0) | \psi_1(t) \rangle = \langle \psi_2(t) | \hat{F}_S | \psi_1(t) \rangle = \langle \psi_2(0) e^{i\hat{H}t} | \hat{F}_S | e^{-i\hat{H}t} \psi_1(0) \rangle = F_{21}(t) \quad (4.21)$$

2) В представлении Гейзенберга:

$$\langle \psi_2(0) | \hat{F}_H(t) | \psi_1(0) \rangle = \langle \psi_2(0) | e^{i\hat{H}t} \hat{F}_H(0) e^{-i\hat{H}t} | \psi_1(0) \rangle = \langle \psi_2(0) e^{i\hat{H}t} | \hat{F}_S | e^{-i\hat{H}t} \psi_1(0) \rangle = F_{21}(t) \quad (4.22)$$

Таким образом, когда в гамильтониан добавляется какое-либо новое взаимодействие V :

1) В представлении Шредингера операторы остаются постоянными, а оператор V влияет на волновую функцию, приводя к новым, зависящим от времени матричным элементам, 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, полученным со *старыми волновыми функциями и новыми операторами*.

Представление взаимодействия.

Именно это представление положено в основу квантовой теории систем многих частиц. В представлении взаимодействия **и операторы и волновые функции зависят от времени**. Часто полный гамильтониан системы можно представить в виде суммы “невозмущенного” гамильтониана и “возмущения”, оператор которого может описывать взаимодействие между частицами: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}}$.

Определим **волновую функцию в представлении взаимодействия (I)** преобразованием:

$$\psi_I(x, t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \psi_S(x, 0) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t\right) \psi_H(x) \quad (4.23)$$

Важно, что под одной экспонентой записать операторы \hat{H}_0 и $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}}$ нельзя, поскольку в общем случае они не коммутируют.

Также определим произвольный **оператор в представлении взаимодействия** :

$$\hat{F}_I(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \hat{F}_S \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \quad (4.24)$$

В отличие от Гейзенберговского представления в экспоненту входит не полный гамильтониан, а лишь его *невозмущенная часть* !

При этом матричный элемент определяющий вероятность перехода между квантовыми состояниями $|1\rangle$ и $|2\rangle$ под действием оператора F , оказывается равен значениям, полученным в Шредингеровском (4.21) и Гейзенберговском (4.22) представлениях.

Проверка: $\langle \psi_2(t) | \hat{F}_I(t) | \psi_1(t) \rangle =$

$$= \left\langle \psi_2(0) \exp\left(\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{i\hat{H}_0t}{\hbar}\right) \left| \exp\left(\frac{i\hat{H}_0t}{\hbar}\right) \hat{F}_S \exp\left(-\frac{i\hat{H}_0t}{\hbar}\right) \right| \exp\left(\frac{i\hat{H}_0t}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) \psi_1(0) \right\rangle =$$

$$= \left\langle \psi_2(0) \exp\left(\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) \left| \hat{F}_S \right| \exp\left(-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right) \psi_1(0) \right\rangle = F_{21}(t) \quad (4.25)$$

Уравнение временной эволюции (уравнение движения) аналогично уравнению (4.20) для представления Гейзенберга:

$$\frac{d\hat{F}_I}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0, \hat{F}_I] \quad (4.26)$$

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

Уравнение для **эволюции волновой функции** $\psi_I(x, t)$ в представлении взаимодействия,

$$i\hbar \frac{\partial \psi_I(t)}{\partial t} = \hat{H}_{\text{int}}(t) \psi_I(t), \quad (4.27)$$

имеет вид, подобный уравнению (4.14), с **зависящим от времени гамильтонианом** в представлении взаимодействия

$$\hat{H}_{\text{int}I}(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \hat{H}_{\text{int}S} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right). \quad (4.28)$$

Таким образом, состояние системы меняется во времени за счет компоненты полного гамильтониана, отвечающей за **взаимодействие** частиц. При этом все операторы имеют тот же вид, что и Гейзенберговские операторы для невзаимодействующей системы, а волновая функция удовлетворяет уравнению Шредингера с гамильтонианом \hat{H}_{int} .

Аналогично представлению Шредингера (4.15), в представлении взаимодействия, в котором волновая функция удовлетворяет соотношению

$$\psi_I(x, t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \psi_S(x, t), \quad (4.29)$$

вводится **оператор временной эволюции** $\hat{S}(t, t_0)$:

$$\psi_I(x, t) = \hat{S}(t, t_0) \psi_I(x, t_0), \quad (4.30)$$

удовлетворяющий условию $\hat{S}(t_0, t_0) = 1$. Уравнение для него:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{S}(t, t_0)}{\partial t} = \hat{H}_{\text{int}}(t) \hat{S}(t, t_0) \quad (4.31)$$

Проблема: записать решение уравнения (4.31) в форме аналогичной (4.17) для оператора эволюции в представлении взаимодействия нельзя даже формально, так как операторы $\hat{H}_{\text{int}}(t)$ в разные моменты времени не коммутируют, $[\hat{H}_{\text{int}}(t), \hat{H}_{\text{int}}(t')] \neq 0$.

Свойства оператора эволюции $\hat{S}(t, t_0)$ аналогичны свойствам (4.18) для оператора $\hat{U}(t, t_0)$:

$$\begin{aligned} \hat{S}(t_0, t_0) &= 1 \\ \hat{S}^+(t, t_0) &= \hat{S}(t_0, t) \text{ – эрмитовость} \\ \hat{S}(t, t_0) &= \hat{S}(t, t_1) \hat{S}(t_1, t_0), \quad t > t_1 > t_0 \text{ – правило умножения} \\ \hat{S}^+(t, t_0) &= \hat{S}^{-1}(t, t_0) \text{ – унитарность (сохраняет нормировку)} \end{aligned} \quad (4.32)$$

Решение уравнения (4.31) получается в виде ряда. Для этого его приводят к виду интегрального уравнения

$$\hat{S}(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_{\text{int}}(t_1) \hat{S}(t_1, t_0) dt_1 \quad (4.33)$$

и далее интегрируют методом последовательных приближений.

В **нулевом** приближении $\hat{S}^{(0)}(t, t_0) = 1$.

На **первом** шаге итерации: $\hat{S}^{(1)}(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_{\text{int}}(t_1) \hat{S}^{(0)}(t_1, t_0) dt_1 \equiv 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_{\text{int}}(t_1) dt_1$

На **втором** шаге (во втором порядке теории возмущений):

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

Итого:

$$\hat{S}(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \hat{S}_n(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t \hat{H}_{\text{int}}(t_1) dt_1 \int_{t_0}^{t_1} \hat{H}_{\text{int}}(t_2) dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} \hat{H}_{\text{int}}(t_n) dt_n \quad (4.34)$$

где в n -ом члене суммы интегрирование производится в пространстве по области

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

Для более удобной записи вводят **оператор временного упорядочения (хронологизации)**

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

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

Для **фермионов** T -произведением ферми-операторов является произведение слева направо в порядке убывания времени, **умноженное на $(-1)^P$** , где P – число перестановок операторов, в результате которых получается **хронологическое произведение** операторов. Так, для пары зависящих от времени операторов:

$$\hat{T} \{ \hat{F}_1(t_1) \hat{F}_2(t_2) \} = \begin{cases} \hat{F}_1(t_1) \hat{F}_2(t_2), & t_1 > t_2 \\ -\hat{F}_2(t_2) \hat{F}_1(t_1), & t_2 > t_1 \end{cases} \quad (4.35)$$

Тогда n -й член разложения (4.34) записывается в виде:

$$\hat{S}_n(t, t_0) = \frac{1}{n!} \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{T} \{ \hat{H}_{\text{int}}(t_1) \hat{H}_{\text{int}}(t_2) \dots \hat{H}_{\text{int}}(t_n) \}, \quad (4.35)$$

где оператор T расставляет операторы в правильном порядке (справа налево по времени).

Окончательно, оператор эволюции (4.34) может быть записан как:

$$\hat{S}(t, t_0) = \hat{T} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_{\text{int}}(t') dt' \right\} \quad (4.36)$$

Итого, временная зависимость волновой функции в представлении взаимодействия может быть представлена как результат **действия оператора временной эволюции S** , который может быть представлен в виде (4.36). При этом произвольный оператор в представлении взаимодействия связан с соответствующим оператором в представлении Шредингера соотношением (4.24).

Адиабатическая гипотеза

Нестационарная теория возмущений применима, если первоначально система находилась в невозмущенном состоянии, а потом возмущение некоторым образом включается. Чтобы не возникали проблемы со сходимостью интегралов, искусственно вводят временную зависимость вида

$$\begin{cases} \hat{H} = \hat{H}_0 + e^{\alpha t} \hat{V}_{\text{int}}, & t < 0 \\ \hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{\text{int}}, & t > 0 \end{cases} \quad (4.37)$$

На промежутке времени $[-\infty, 0]$ происходит включение взаимодействия и предполагается, что взаимодействие включается бесконечно медленно, т.е. $\alpha \rightarrow 0$.

Используя определение (4.30), за начало отсчета берем момент времени $t_0 \rightarrow -\infty$, когда взаимодействие отсутствовало: $\psi_I(t) = \hat{S}(t, -\infty)\psi_I(-\infty) = \hat{S}(t, -\infty)\Phi_0$

В момент времени $t = 0$, когда взаимодействие включено полностью:

$$\psi_I(t=0) = \psi_S(t=0) = \psi_0 = \hat{S}(0, -\infty)\Phi_0, \text{ где } \hat{S}(0, -\infty) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \hat{S}_\alpha(0, -\infty)$$

Обозначим $\hat{S}(t) = \hat{S}(t, -\infty)$.

$$\hat{S}(t_2, t_1)\hat{S}(t_1, t_0) = \hat{S}(t_2, t_0) \text{ при } t_2 > t_1, t_1 > t_0 \quad \text{Если } t_0 = -\infty \Rightarrow \hat{S}(t_2, t_1) = \hat{S}(t_2)\hat{S}^{-1}(t_1)$$

Тогда соотношение между операторами в представлении взаимодействия и Гейзенберговскими операторами (т.е. зависящими от времени операторами):

$$\hat{F}_H(t) \equiv \tilde{F}(t) = \hat{S}^{-1}(t)\hat{F}_{\text{int}}(t)\hat{S}(t) \quad (4.38)$$

Можно показать, что связь между усреднением **по основному состоянию** от произведения Гейзенберговских операторов и операторов в представлении взаимодействия имеет вид

$$\langle \Phi_0 | \hat{T} \{ \tilde{A}(t) \tilde{B}(t_1) \tilde{C}(t_2) \dots \} | \Phi_0 \rangle = \frac{\langle \Phi_0 | \hat{T} \{ \hat{A}(t) \hat{B}(t_1) \hat{C}(t_2) \dots \hat{S}(\infty) \} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \hat{S}(\infty) | \Phi_0 \rangle} \quad (4.39)$$

Где операторы с “волной” – операторы в Гейзенберговском представлении, со “шляпкой” – представлении взаимодействия.

$\langle \Phi_0 | \hat{S}(\infty, -\infty) | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{S}(\infty) | \Phi_0 \rangle = e^{i\delta}$ - некоторый фазовый множитель.

Функция Грина (пропагатор).

Одночастичная функция Грина, или иначе пропагатор (далее используется атомная система единиц ($e = m = \hbar = 1$) записывается через полевые операторы (4.11):

$$G_{\alpha\beta}(x, x') = -i \langle \Phi_0 | \hat{T} \{ \hat{\psi}_{\alpha}^{(H)}(x) \hat{\psi}_{\beta}^{(H)+}(x') \} | \Phi_0 \rangle = -i \langle \hat{T} \{ \hat{\psi}_{\alpha}(x) \hat{\psi}_{\beta}^{+}(x') \} \rangle \quad (4.40)$$

Под x (или x') понимаем совокупность четырех переменных, координаты \mathbf{r} и времени t , а под α, β – соответствующие проекции спина частицы. Операторы поля многочастичной системы записаны в представлении Гейзенберга. Операция $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по основному состоянию системы в представлении Гейзенберга: $\langle \dots \rangle = \langle \Phi_0 | \dots | \Phi_0 \rangle$.

Оператор T – оператор временного упорядочения (4.35).

Гриновскую функцию можно вычислять с помощью, так называемой **диаграммной техники**.

С помощью функции Грина можно, в частности, вычислять матричные элементы одночастичных операторов (знаки “+”/”-” соответствуют бозонам/фермионам):

$$\langle \hat{F} \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{F} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \int \hat{\psi}^+(x) \hat{f} \hat{\psi}(x) d\vec{r} | \Phi_0 \rangle = \pm i \int \left[\lim_{\substack{t' \rightarrow t+0 \\ \vec{r}' \rightarrow \vec{r}}} \hat{f}_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta}(x, x') \right] d\vec{r}$$

где $\hat{F} = \int \hat{\psi}^+(x) \hat{f} \hat{\psi}(x) d\vec{r}$ – оператор в представлении вторичного квантования (4.13).

Функция Грина невзаимодействующих частиц

Функция Грина равна (спиновые индексы опустим, т.к. в отсутствии ферромагнетизма и внешнего магнитного поля $G_{\alpha\beta} \sim \delta_{\alpha\beta}$):

$$G^{(0)}(x, x') = -i \langle \Phi_0 | \hat{T} \{ \hat{\psi}(x) \hat{\psi}^+(x') \} | \Phi_0 \rangle = \begin{cases} -i \langle \Phi_0 | \hat{\psi}(x) \hat{\psi}^+(x') | \Phi_0 \rangle, & t > t' \\ i \langle \Phi_0 | \hat{\psi}^+(x') \hat{\psi}(x) | \Phi_0 \rangle, & t < t' \end{cases} \quad (4.41)$$

Операторы рождения и уничтожения в случае системы невзаимодействующих частиц имеют одинаковый вид в представлениях Гейзенберга и взаимодействия:

$$\begin{aligned} \hat{a}_{iI}(t) &= e^{-iE_i t} \hat{a}_j(0) = e^{-iE_i t} \hat{a}_{iS} \\ \hat{a}_{iI}^+(t) &= e^{iE_j t} \hat{a}_i^+(0) = e^{iE_j t} \hat{a}_{iS}^+ \end{aligned} \quad (4.42)$$

С учетом (4.11) после подстановки (4.42) в (4.41) получаем :

$$\begin{aligned} G^{(0)}(x, x') &= -i \sum_{k > k_F} \phi_k(\vec{r}) \phi_k^*(\vec{r}') e^{iE_k(t'-t)} \text{ при } t > t' - \text{ функция Грина } \textit{частицы}. \\ G^{(0)}(x, x') &= i \sum_{k < k_F} \phi_k(\vec{r}) \phi_k^*(\vec{r}') e^{iE_k(t'-t)} \text{ при } t' > t - \text{ функция Грина } \textit{дырки}. \end{aligned} \quad (4.43)$$

Формулы (4.43) можно переписать в более общем виде (объединив частицу и дырку):

$$G^{(0)}(x, x') = -i \sum_k \phi_k^*(\vec{r}') \phi_k(\vec{r}) e^{-iE_k(t-t')} \times \begin{cases} 1 - n_k, & t > t' \\ -n_k, & t < t' \end{cases} \text{ где } n_k = \begin{cases} 1, & E_k < E_F \\ 0, & E_k > E_F \end{cases} \quad (4.44)$$

Если потенциал не зависит от времени, функция Грина зависит только от разности времен :

$$G^{(0)}(x, x') = G^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}', t - t')$$

Уравнение для функции Грина

Перепишем (4.41) в виде

$$G^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') = -i \left\langle \Phi_0 \left| \hat{\psi}(x) \hat{\psi}^+(x') \theta(t - t') - \hat{\psi}^+(x') \hat{\psi}(x) \theta(t' - t) \right| \Phi_0 \right\rangle, \text{ где } \theta(t - t') = \begin{cases} 1, & t > t' \\ 0, & t < t' \end{cases}$$

и продифференцируем по времени, учитывая, что производная от полевого оператора

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_k \hat{a}_k \phi_k(\vec{r}) e^{-iE_k t} = -i \sum_k E_k \hat{a}_k \phi_k(\vec{r}) e^{-iE_k t} = -i \hat{H}_0 \hat{\psi}(x),$$

а также коммутационные соотношения (4.12).

Уравнение для функции Грина невзаимодействующих частиц приобретает вид:

$$i \frac{\partial G^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}', t - t')}{\partial t} - \hat{H}_0(\vec{r}) G^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \quad (4.45)$$

Преобразование Фурье для функции Грина:

$$G(\vec{r}, \vec{r}', t - t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) \exp[-i\varepsilon(t - t')] d\varepsilon, \quad \text{где } G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\vec{r}, \vec{r}', \tau) \exp[i\varepsilon\tau] d\tau$$

Для обеспечения сходимости интегралов сдвинем энергии частиц с вещественной оси в комплексную плоскость на $i\delta$ вверх для частиц, и вниз на $i\delta$ для дырок:

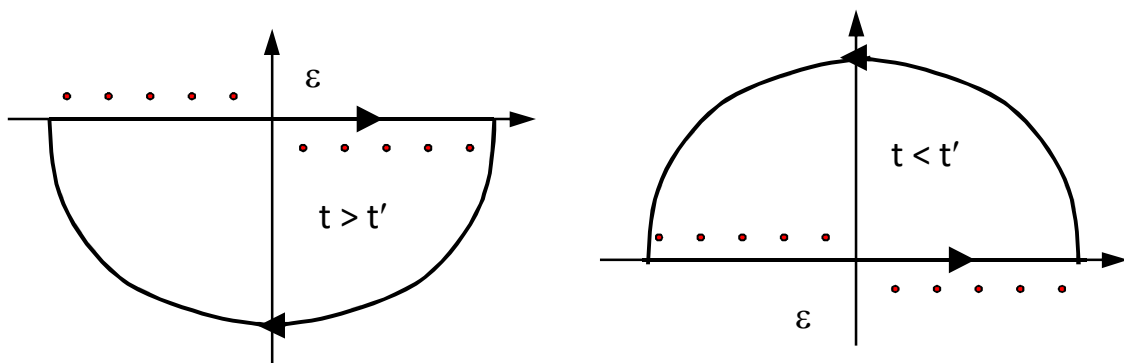
$$\int_{-\infty}^0 \exp[i(\varepsilon - E_k)t] dt = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^0 \exp[i(\varepsilon - E_k - i\delta)t] dt = \frac{-i}{\varepsilon - E_k - i\delta}$$

$$\int_0^{\infty} \exp[i(\varepsilon - E_k)t] dt = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_0^{\infty} \exp[i(\varepsilon - E_k + i\delta)t] dt = \frac{i}{\varepsilon - E_k + i\delta}$$

Функция Грина в энергетическом представлении оказывается равна сумме **частичной** и **дырочной** функций Грина:

$$G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) = G^+(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) + G^-(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon) = \sum_{k > k_F} \frac{\phi_k(\vec{r})\phi_k^*(\vec{r}')}{\varepsilon - E_k + i\delta} + \sum_{k < k_F} \frac{\phi_k(\vec{r})\phi_k^*(\vec{r}')}{\varepsilon - E_k - i\delta} \quad (4.46)$$

При этом **полюсами** функции Грина являются одночастичные уровни энергии E_k .



Полюса функции Грина и правила обхода на комплексной плоскости.

Знак комплексной части важен при переходе от ε к t представлению.

Функция Грина взаимодействующих частиц

Часть гамильтониана \hat{H}_{int} может быть записана через полевые операторы (4.11) как

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \int \hat{\psi}_{\gamma}^{+}(x_1) \hat{\psi}_{\delta}^{+}(x_2) \hat{V}(x_1 - x_2) \hat{\psi}_{\delta}(x_2) \hat{\psi}_{\gamma}(x_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

где, согласно адиабатической гипотезе (4.37), оператор парного взаимодействия есть

$$\hat{V}(x_1 - x_2) = U(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \delta(t_1 - t_2) e^{-\alpha|t_1|}$$

Преобразуем полевые операторы в представлении Гейзенберга в представление взаимодействия:

$$\hat{\psi}_{\alpha}(x) = \hat{S}^{-1}(t, -\infty) \hat{\psi}_{\alpha}(x) \hat{S}(t, -\infty)$$

$$\hat{\psi}_{\beta}^{+}(x') = \hat{S}^{-1}(t', -\infty) \hat{\psi}_{\beta}^{+}(x') \hat{S}(t', -\infty)$$

Подставим в определение функции Грина (4.40) с учетом свойств S-матрицы

$$\hat{S}(t_2, t_1) = \hat{S}(t_2) \hat{S}^{-1}(t_1) \quad \text{и} \quad \hat{S}^{+}(t, t_0) = \hat{S}^{-1}(t, t_0) = \hat{S}(t_0, t) :$$

$$\begin{aligned} G_{\alpha\beta}(x, x') &= -i \langle \Phi_0 | \hat{T} \{ \hat{S}^{-1}(t) \hat{\psi}_{\alpha}(x) \hat{S}(t) \hat{S}^{-1}(t') \hat{\psi}_{\beta}^{+}(x') \hat{S}(t') \} | \Phi_0 \rangle = \\ &= -i \langle \Phi_0 | \hat{S}^{-1}(\infty) \hat{T} \{ \hat{\psi}_{\alpha}(x) \hat{\psi}_{\beta}^{+}(x') \hat{S}(\infty, -\infty) \} | \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (4.47)$$

Из невырожденного основного состояния квантовая система под влиянием бесконечно-медленного включения взаимодействия перейти никуда не может. В результате адиабатического включения взаимодействия волновая функция основного состояния может приобрести только **фазовый множитель**:

$$\langle \Phi_0 | \hat{S}^{-1}(\infty) = \langle \hat{S}(\infty) \Phi_0 | = e^{-i\delta} \langle \Phi_0 | = \frac{\langle \Phi_0 |}{\langle \Phi_0 | \hat{S}(\infty) | \Phi_0 \rangle} \quad (4.48)$$

С учетом (4.48), функция Грина (4.47) принимает вид:

$$G_{\alpha\beta}(x, x') = -i \frac{\langle \Phi_0 | \hat{T} \{ \hat{\psi}_\alpha(x) \hat{\psi}_\beta^+(x') \hat{S}(\infty) \} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \hat{S}(\infty) | \Phi_0 \rangle} \quad (4.49)$$

Здесь все операторы уничтожения и рождения записаны **в представлении взаимодействия**, а под T -произведением (4.35) в случае $t > t'$ понимаем следующее выражение:

$$\hat{T} \{ \hat{\psi}_\alpha(x) \hat{\psi}_\beta^+(x') \hat{S}(\infty) \} = \hat{S}(\infty, t) \hat{\psi}_\alpha(x) \hat{S}(t, t') \hat{\psi}_\beta^+(x') \hat{S}(t', -\infty)$$

В функции (4.49) разложим числитель в ряд, исходя из разложения S -матрицы (4.34-4.35), пока оставляя знаменатель неизменным

$$G_{\alpha\beta}(x, x') = -\frac{i}{\langle \Phi_0 | \hat{S}(\infty) | \Phi_0 \rangle} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n \langle \Phi_0 | \hat{T} \{ \hat{\psi}_\alpha(x) \hat{\psi}_\beta^+(x') \hat{H}_{\text{int}}(t_1) \dots \hat{H}_{\text{int}}(t_n) \} | \Phi_0 \rangle \quad (4.50)$$

Каждый член разложения (4.50) содержит **среднее от хронологизированного произведения нескольких полевых операторов в представлении взаимодействия**.

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**, причем, согласно (4.24), они совпадают с соответствующими операторами для невзаимодействующих частиц.

Важно, что каждый из операторов поля можно разбить на **два слагаемых**, соответственно, **рождения и уничтожения**. Так, “оператор уничтожения”, действуя на волновую функцию основного состояния, дает нуль. В фермионном операторе свободных частиц это часть суммы с $|\vec{p}\rangle > p_F$. Другая часть (“оператор рождения”) обладает тем свойством, что эрмитово сопряженный с ней оператор, действуя на основное состояние, дает нуль.

Введем несколько новых терминов.

1) 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.

2) Назовем **связью** двух операторов разность $\hat{A}^c\hat{B}^c = \hat{T}(\hat{A}\hat{B}) - \hat{N}(\hat{A}\hat{B})$, где T – хронологическое произведение (4.35).

Важно отметить, что **среднее от нормального произведения** по основному (вакуумному) состоянию равно нулю, $\langle\Phi_0|\hat{N}(\hat{A}\hat{B})|\Phi_0\rangle$, и, значит, $\langle\Phi_0|\hat{A}^c\hat{B}^c|\Phi_0\rangle = \langle\Phi_0|\hat{T}(\hat{A}\hat{B})|\Phi_0\rangle$ (4.51)

Теорема Вика для хронологизированных произведений утверждает, что если имеется некоторый набор зависящих от времени полевых операторов $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}\dots\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}$, то их T -произведение может быть выражено через всевозможные нормальные произведения со всеми возможными связями:

$$\hat{T}(\hat{A}\hat{B}\hat{C}\dots\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}) = \hat{N}(\hat{A}\hat{B}\hat{C}\dots\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}) + \hat{N}(\hat{A}^c\hat{B}^c\hat{C}\dots\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}) +$$

$$+ \hat{N}(\hat{A}^c\hat{B}\hat{C}^c\dots\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}) + \dots + \hat{N}(\hat{A}^c\hat{B}^A\hat{C}^A\dots\hat{X}^C\hat{Y}^B\hat{Z}^B)$$
(4.52)

То есть, все члены, не содержащие связей, плюс все члены, содержащие одну связь, ..., плюс все полностью спаренные члены.

Таким образом, вследствие теоремы Вика и с учетом (4.51), 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**

$$\langle \Phi_0 | \hat{T}(\hat{A}\hat{B}\hat{C}\dots\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}) | \Phi_0 \rangle = \langle \hat{T}(\hat{A}\hat{B}) \rangle \langle \hat{T}(\hat{C}\hat{D}) \rangle \dots \langle \hat{T}(\hat{Y}\hat{Z}) \rangle \pm \dots \pm \langle \hat{T}(\hat{A}\hat{C}) \rangle \langle \hat{T}(\hat{B}\hat{D}) \rangle \dots \langle \hat{T}(\hat{Y}\hat{Z}) \rangle \pm \dots \quad (4.53)$$

где знаки "плюс"-"минус" соответствуют четности перестановки фермиевских операторов. Отсюда следует, что число операторов каждого поля должно быть четным.

Таким образом, что среднее от T -произведения любого (четного) числа операторов поля выражается через суммы произведений **пар** операторов поля или, иначе говоря, через *произведения свободных функций Грина*.

Диаграммы Фейнмана для функций Грина.

Вернемся к разложению (4.50). Член **нулевого порядка** соответствует функции Грина системы невзаимодействующих частиц. Рассмотрим член **первого порядка**, записав выражение для оператора взаимодействия в виде

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \int \hat{\psi}_{\alpha}^{+}(\vec{r}_1) \hat{\psi}_{\beta}^{+}(\vec{r}_2) V(x_1 - x_2) \hat{\psi}_{\beta}(\vec{r}_2) \hat{\psi}_{\alpha}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (4.54)$$

$$\text{где } V(x_1 - x_2) = U(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \delta(t_1 - t_2) e^{-\delta|t_1|}, \quad x = \{\vec{r}, t\}$$

Взаимодействие включается и выключается адиабатическим образом, поэтому $\delta \rightarrow 0$, и член первого порядка равен

$$\delta G_{\alpha\beta}^{(1)} = - \frac{\int_{-\infty}^{\infty} d^4 x_1 d^4 x_2 \sum_{\delta, \gamma} \langle \hat{T} \{ \hat{\psi}_{\alpha}(x) \hat{\psi}_{\beta}^{+}(x') \hat{\psi}_{\gamma}^{+}(x_1) \hat{\psi}_{\delta}^{+}(x_2) \hat{\psi}_{\delta}(x_2) \hat{\psi}_{\gamma}(x_1) \} \rangle V(x_1 - x_2)}{2 \langle \hat{S}(\infty) \rangle} \quad (4.55)$$

Матричный элемент под интегралом в (4.55) вычисляется согласно правилу (4.53). преобразования -произведений (5.99). Вклад дают **только спаренные члены**, их количество равно $2n+1$, так как отличны от нуля только результаты спаривания операторов рождения с операторами уничтожения, число которых равно $2n$.

Имеем 6 слагаемых:

$$\begin{aligned}
& \langle T \{ \psi_\alpha(x) \psi_\beta^+(x') \psi_\gamma^+(x_1) \psi_\delta^+(x_2) \psi_\delta(x_2) \psi_\gamma(x_1) \} \rangle = \\
& = \langle T \{ \psi_\alpha(x) \psi_\gamma^+(x_1) \} \rangle \langle T \{ \psi_\delta^+(x_2) \psi_\delta(x_2) \} \rangle \langle T \{ \psi_\gamma(x_1) \psi_\beta^+(x') \} \rangle - \\
& - \langle T \{ \psi_\alpha(x) \psi_\gamma^+(x_1) \} \rangle \langle \psi_\delta^+(x_2) \psi_\gamma(x_1) \rangle \langle T \{ \psi_\delta(x_2) \psi_\beta^+(x') \} \rangle + \\
& + \langle T \{ \psi_\alpha(x) \psi_\delta^+(x_2) \} \rangle \langle \psi_\gamma^+(x_1) \psi_\gamma(x_1) \rangle \langle T \{ \psi_\delta(x_2) \psi_\beta^+(x') \} \rangle - \\
& - \langle T \{ \psi_\alpha(x) \psi_\delta^+(x_2) \} \rangle \langle \psi_\gamma^+(x_1) \psi_\delta(x_2) \rangle \langle T \{ \psi_\gamma(x_1) \psi_\beta^+(x') \} \rangle + \\
& + \langle T \{ \psi_\alpha(x) \psi_\beta^+(x') \} \rangle \langle \psi_\gamma^+(x_1) \psi_\gamma(x_1) \rangle \langle T \{ \psi_\delta^+(x_2) \psi_\delta(x_2) \} \rangle - \\
& - \langle T \{ \psi_\alpha(x) \psi_\beta^+(x') \} \rangle \langle \psi_\gamma^+(x_1) \psi_\delta(x_2) \rangle \langle T \{ \psi_\delta^+(x_2) \psi_\gamma(x_1) \} \rangle
\end{aligned} \tag{4.56}$$

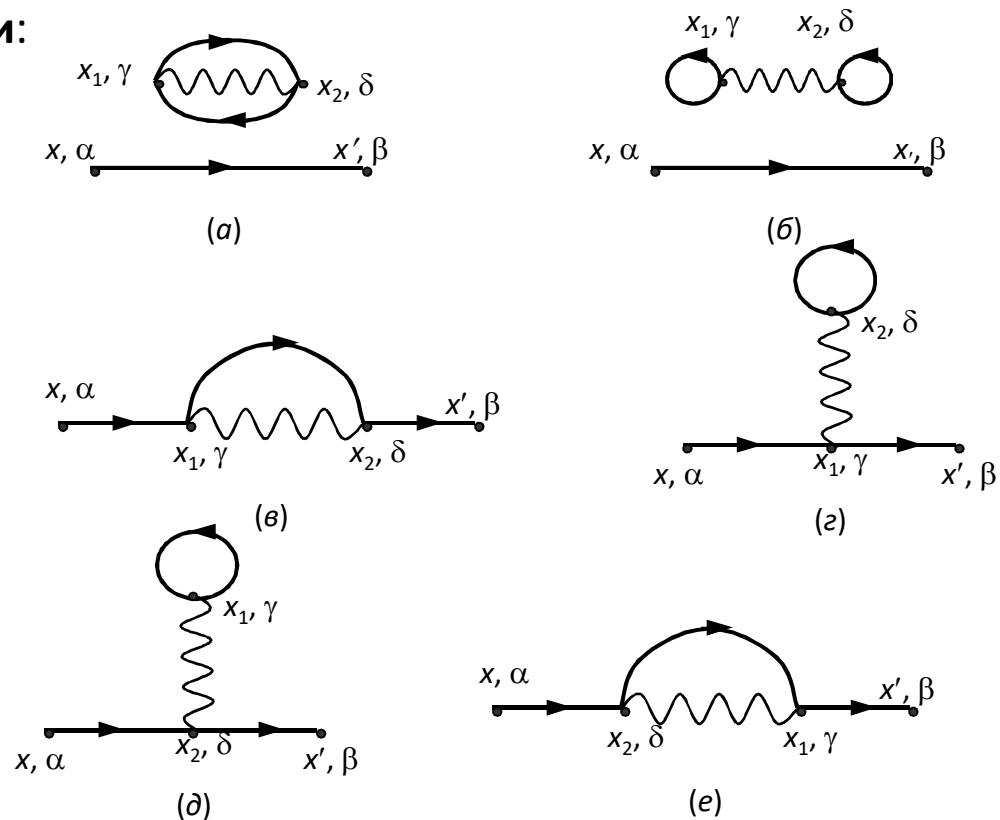
Таким образом, с учетом определения функции Грина (4.40) и разложения в ряд (4.50), первый члена разложения есть сумма членов, содержащих по три функции Грина невзаимодействующих частиц :

$$\begin{aligned}
\delta G_{\alpha\beta}^{(1)} = & -\frac{1}{2\langle S(\infty) \rangle} \int_{-\infty}^{\infty} d^4x_1 d^4x_2 \sum_{\delta,\gamma} V(x_1 - x_2) \left[iG_{\alpha\beta}^{(0)}(x, x') G_{\delta\gamma}^{(0)}(x_2, x_1) G_{\gamma\delta}^{(0)}(x_1, x_2) - \right. \\
& -iG_{\alpha\beta}^{(0)}(x, x') G_{\gamma\gamma}^{(0)}(x_1, x_1) G_{\delta\delta}^{(0)}(x_2, x_2) + iG_{\alpha\gamma}^{(0)}(x, x_1) G_{\delta\delta}^{(0)}(x_2, x_2) G_{\gamma\beta}^{(0)}(x_2, x') - \\
& -iG_{\alpha\gamma}^{(0)}(x, x_1) G_{\gamma\delta}^{(0)}(x_1, x_2) G_{\delta\beta}^{(0)}(x_2, x') + iG_{\alpha\delta}^{(0)}(x, x_2) G_{\gamma\gamma}^{(0)}(x_1, x_1) G_{\delta\beta}^{(0)}(x_2, x') - \\
& \left. -iG_{\alpha\delta}^{(0)}(x, x_2) G_{\delta\gamma}^{(0)}(x_2, x_1) G_{\gamma\beta}^{(0)}(x_1, x') \right]
\end{aligned} \tag{4.57}$$

Каждому слагаемому в (4.57) можно сопоставить в соответствие 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 $G^{(0)}(x, x')$, волнистая линия соединяет точки, входящие в парное взаимодействие $V(x_1 - x_2)$. Так, функция Грина свободной частицы (4.41) $G^{(0)}(x, x')$ графически изображается двумя диаграммами:



где (a) соответствует частице, а (б) – дырке. Поправка первого порядка (4.57) изобразится **шестью диаграммами**:



Итак:

1) Каждому члену в разложении функции Грина соответствует **диаграмма**.

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 (4.50) сводится к изображению всех возможных диаграмм и вычислению соответствующих интегралов.

2) 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' . 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}_{int} .

Несвязанные диаграммы – это те, у которых один или несколько операторов \hat{H}_{int} не связываются никакими спариваниями с $\hat{\psi}(x)$ и $\hat{\psi}^+(x')$.

Диаграммы (а) и (б) – несвязанные, (в),(г),(д),(е) – связанные.

Теорема о несвязанных диаграммах:

Вклад несвязанных диаграмм во всех порядках теории возмущений полностью компенсируется членом $\langle \hat{S}(\infty) \rangle$ входящим в знаменатель (4.50).

Таким образом, в разложении (4.50) можно опускать знаменатель $\langle \hat{S}(\infty) \rangle$ и не учитывать несвязанные диаграммы:

$$G(x, x') = -\frac{i}{\langle \hat{S}(\infty) \rangle} \left\langle \hat{T} \left\{ \hat{\psi}(x) \hat{\psi}^+(x') \hat{S}(\infty) \right\} \right\rangle = -i \left\langle \hat{T} \left\{ \hat{\psi}(x) \hat{\psi}^+(x') \hat{S}(\infty) \right\} \right\rangle_{\text{связ}} \quad (4.58)$$

Кроме того, диаграммы (в) и (е), (з) и (д) отличаются друг от друга только перестановкой индексов, по которым производится интегрирование. Такие диаграммы называются **топологически эквивалентными**. Вклад от них одинаков. Число топологически эквивалентных диаграмм в поправке n -го порядка равно $n!$

Таким образом, при вычислении (4.50) можно учитывать только одну из эквивалентных диаграмм и убрать из знаменателя множитель $n!$, учитывая **только топологически неэквивалентные диаграммы**, то есть те, которые нельзя получить перестановкой \hat{H}_{int} .

3) Знак, с которым входит каждая диаграмма, определяется четностью перестановок ферми-операторов. Изменение знака связано с появлением замкнутой петли на диаграмме. Поэтому знак диаграммы определяется множителем $(-1)^m$, где m - число замкнутых петель (в диаграмме (в) $m=0$, в диаграмме (г) $m=1$).

4) Если времена в аргументе одной $G^{(0)}(x, x')$ совпадают, т.е. спариваются два оператора из одного \hat{H}_{int} , это надо понимать, как предел $\lim_{\delta \rightarrow 0} G^{(0)}(t, t + \delta) = i \langle \hat{\psi}^+(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) \rangle$.

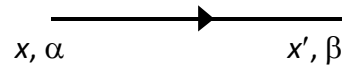
Диаграммная техника в координатном пространстве

Основой диаграммы является **линия**, изображающая гриновскую функцию ферми-частицы.

Стрелка на линии обозначает направление распространения:

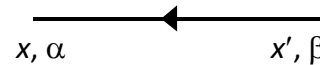
а) линия выходит из точки с координатами x и проекцией спина α и приходит в точку с координатами x' и проекцией спина β ;

б) линия выходит из точки с координатами x' и проекцией спина β и приходит в точку с координатами x и проекцией спина α ,



а)

$$G_{\alpha\beta}^{(0)}(x, x') = G_{\alpha\beta}^{(0)}(x - x')$$



б)

$$G_{\beta\alpha}^{(0)}(x', x) = G_{\alpha\beta}^{(0)}(x' - x)$$

Общие правила для построения 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, α) – координата начала линии, (x', β) – координата конца линии.

3) Каждой волнистой линии сопоставляется **парный потенциал** $V(x_1 - x_2)$.

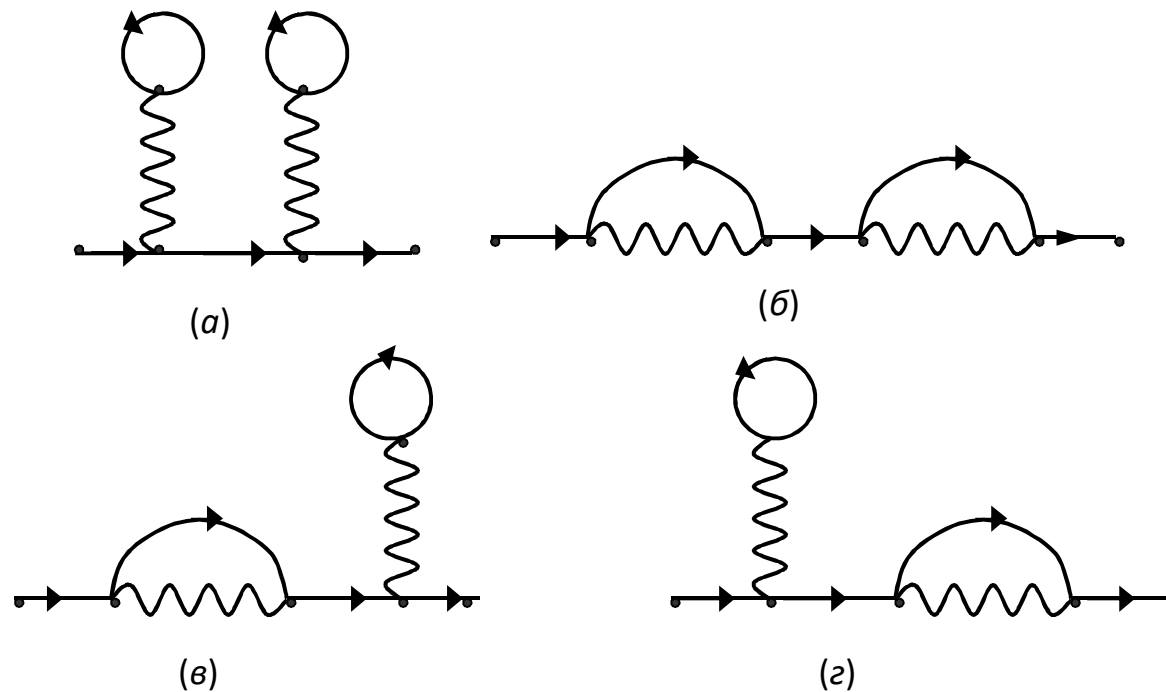
Для мгновенного взаимодействия полагаем $V(x_1 - x_2) = U(\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_2)\delta(t_1 - t_2)e^{-\delta|t_1|}$.

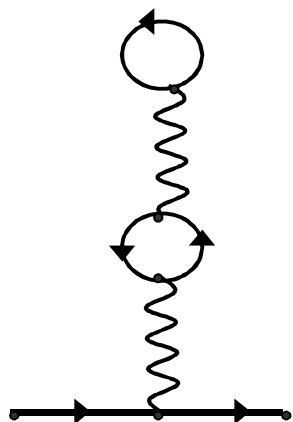
4) По координатам всех вершин проводим **интегрирование** : по времени от $-\infty$ до $+\infty$, по пространственным координатам – по всему объему системы, по спиновым переменным – суммирование.

5) Полученное выражение **умножаем на множитель** $i^n (-1)^m$: , где n – порядок диаграммы, m – число замкнутых фермионных петель.

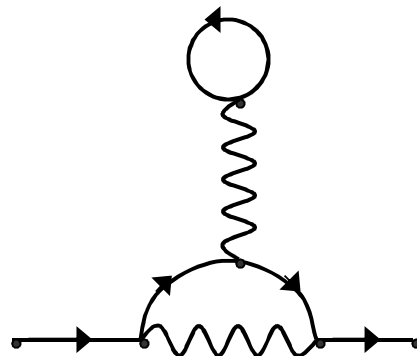
6) Если в выражении входят функции Грина с совпадающими аргументами ("пузыри"), их следует считать дырочными, $G(x, x+0)$.

Пример: поправка второго порядка. Топологически неэквивалентных связанных диаграмм с 4-мя вершинами насчитывается 10 штук:

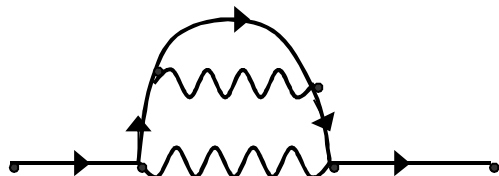




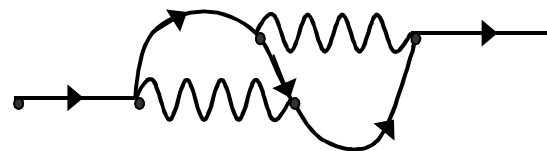
(d)



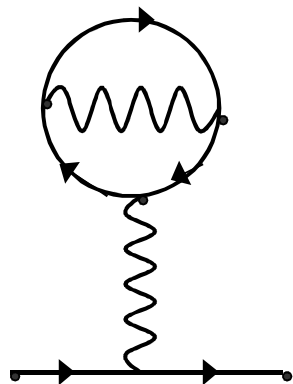
(e)



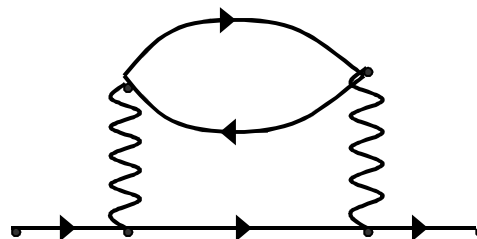
(ж)



(з)



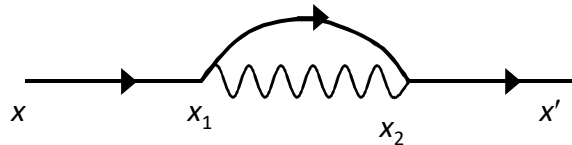
(u)



(к)

Диаграммная техника в импульсном пространстве.

Иногда оказывается удобнее проводить вычисления поправок к функции Грина в импульсном пространстве, а не в координатном. Рассмотрим диаграмму, соответствующую поправке первого порядка:



$$\delta G_{\alpha\beta}^{(1)} = i \int d^4 x_1 d^4 x_2 V(x_1 - x_2) G_{\alpha\gamma_1}^{(0)}(x - x_1) G_{\gamma_1\gamma_2}^{(0)}(x_1 - x_2) G_{\gamma_2\beta}^{(0)}(x - x')$$

Преобразование Фурье:

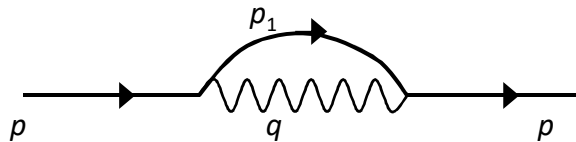
$$G_{\alpha\gamma}^{(0)}(x_1 - x_2) = \int \frac{d^4 p}{(2\pi)^4} G_{\alpha\gamma}^{(0)}(p) e^{ip(x_1 - x_2)}$$

$$V(x_1 - x_2) = \int \frac{d^4 q}{(2\pi)^4} V(q) e^{iq(x_1 - x_2)}$$

где $p = (\omega, \vec{p})$, $q = (\omega, \vec{q})$, $p(x_1 - x_2) = \vec{p}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) - \omega(t_1 - t_2)$

После интегрирования :

$$\delta G_{\alpha\beta}^{(1)}(p, p') = i \int G_{\alpha\gamma_1}^{(0)}(p) G_{\gamma_1\gamma_2}^{(0)}(p_1) G_{\gamma_2\beta}^{(0)}(p') V(q) \delta(p - p_1 - q) \delta(p_1 + q - p') d^4 p_1 d^4 q \quad (4.59)$$



Каждой вершине соответствует δ - функция, выражающая законы сохранения импульса и энергии $\delta(\sum p) = \delta(\sum \vec{p}) \cdot \delta(\sum \omega)$.

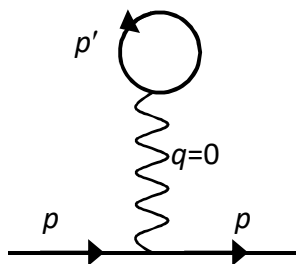
После интегрирования (4.59) по $d^4 p_1$:

$$\delta G_{\alpha\beta}^{(1)}(p, p') = \delta G^{(1)}(p) \delta(p - p') (2\pi)^4 \delta_{\alpha\beta} \quad (4.60)$$

$$\text{где } \delta G^{(1)}(p) = iG^{(0)}(p) \int G^{(0)}(p - q) V(q) \frac{d^4 q}{(2\pi)^4} G^{(0)}(p)$$

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 .

Аналогично, можно написать аналитическое выражение для другой диаграммы:

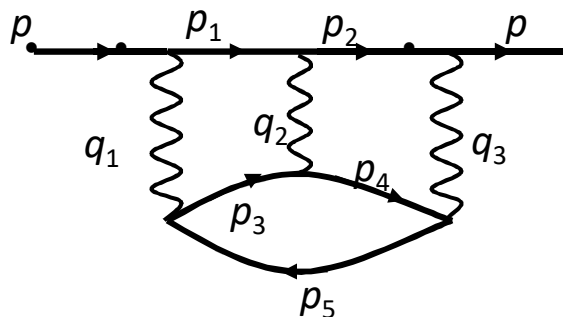


$$\delta G^{(1)}(p) = -2i\delta G^{(0)}(p) V(0) \int \frac{d^4 q}{(2\pi)^4} G^{(0)}(p_1) e^{i\omega t} G^{(0)}(p), \text{ где } t \rightarrow +0$$

Для диаграммы n -го порядка при Фурье-преобразовании функций Грина и взаимодействия проводится интегрирование по координатам $2n$ вершин. Выполняется $2n$ законов сохранения, один из которых обеспечивает равенство входящего и выходящего импульсов.

Например, диаграмма 3-го порядка:

$$\begin{aligned} p_1 &= p - q_1 \\ p_2 &= p_1 - q_2 = p - q_1 - q_2 \\ p_3 &= p - q_1 - q_2 - q_3 \end{aligned}$$



Применение диаграммной техники.

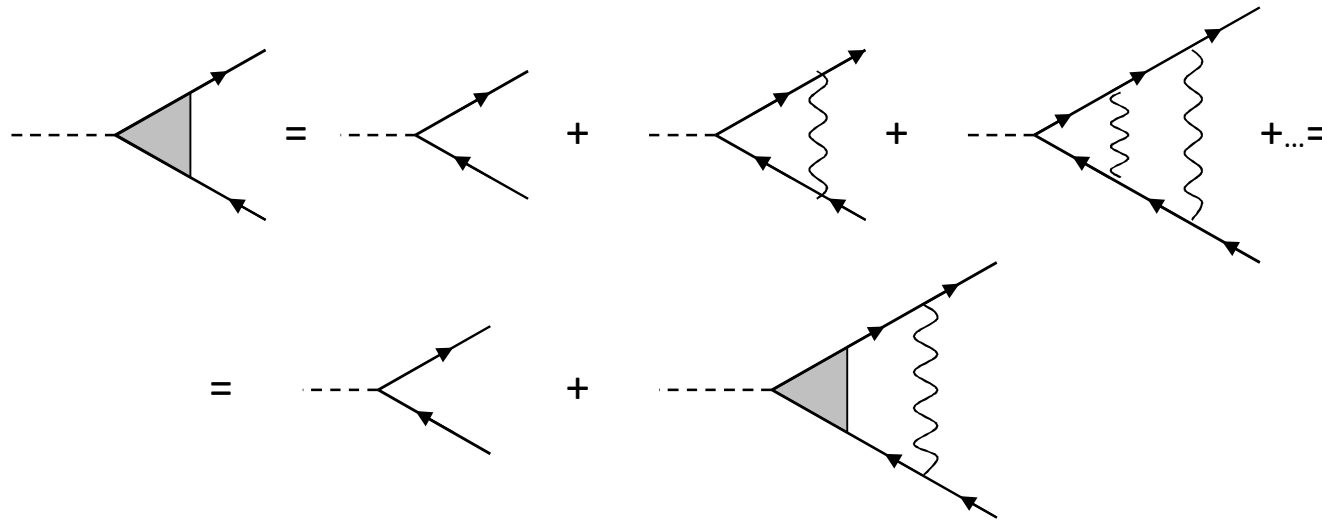
Уравнение Дайсона. Суммирование диаграмм.

Иногда оказывается, что нельзя ограничиться учетом нескольких первых членов ряда (4.50) теории возмущений. Необходимо суммировать **бесконечные последовательности** членов – "главные" диаграммы. Это можно сделать графически:

$$\overline{x \quad x'} + \begin{array}{c} \text{---} \\ | \text{wavy} \\ \bigcirc \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \\ | \text{wavy} \\ \bigcirc \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ | \text{wavy} \\ \bigcirc \end{array} + \begin{array}{c} \text{---} \\ | \text{wavy} \\ \bigcirc \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ | \text{wavy} \\ \bigcirc \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ | \text{wavy} \\ \bigcirc \end{array} + \dots = \overline{x \quad x'}$$
$$\overline{x \quad x'} = \text{---} \overline{x \quad x'} + \begin{array}{c} \text{---} \\ | \text{wavy} \\ \bigcirc \end{array}$$

Здесь тонкая линия соответствует "свободной" функции Грина $G^{(0)}$, толстая линия - функции Грина с учетом кулоновского взаимодействия с окружающими частицами.

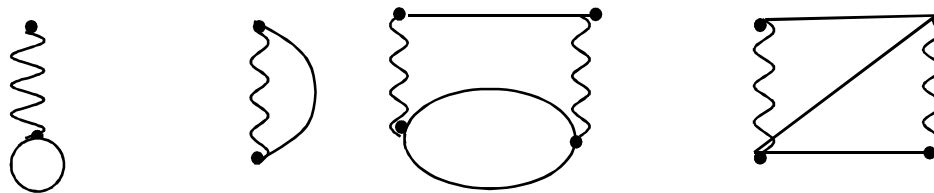
Пример суммирования диаграмм для **вершинной части** амплитуды фотопоглощения:



Любая часть диаграммы, соединенная с остальными частями двумя $G^{(0)}$ -линиями, называется *собственно энергетической частью* Σ . Все диаграммы, представляющие собственно-энергетическую часть, могут быть разбиты на две части: на **неприводимые** и **приводимые** диаграммы.

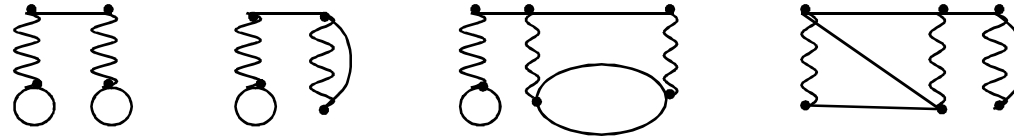
Неприводимая собственно энергетическая часть диаграммы – это диаграмма, которая не может быть разделена на две части, соединенные только одной $G^{(0)}$ - линией.

Пример неприводимых диаграмм :

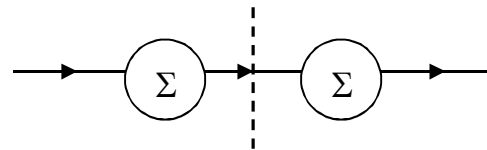


Диаграммы с *приводимой собственно энергетической частью* – диаграммы, которые состоят из неприводимых частей, соединенных, по крайней мере, одной $G^{(0)}$ - линией.

Пример приводимых диаграмм :



Любая диаграмма для G функции начинается с $G^{(0)}$ - линии и заканчивается ею. Затем стоит неприводимая собственно энергетическая часть.



У **точной одночастичной функции Грина G** между начальной (входящей) и конечной (выходящей) линиями расположен бесконечный ряд чередующихся неприводимых частей, соединенных одной $G^{(0)}$ - линией. Уравнение для точной функции Грина может представлено в графическом виде: жирная линия соответствует функции G , тонкая линия соответствует "свободной" функции Грина $G^{(0)}$:

$$\begin{aligned}
 \text{---} \xrightarrow{G} &= \text{---} \xrightarrow{G^{(0)}} + \text{---} \xrightarrow{G^{(0)}} \text{---} \text{---} \xrightarrow{G^{(0)}} + \text{---} \xrightarrow{G^{(0)}} \text{---} \text{---} \text{---} \xrightarrow{G^{(0)}} + \dots = \\
 &= \text{---} \xrightarrow{G^{(0)}} + \text{---} \xrightarrow{G^{(0)}} \text{---} \text{---} \xrightarrow{G}
 \end{aligned}
 \tag{5.1}$$

Это графическое уравнение в операторном виде : $G = G^{(0)} + G^{(0)} \Sigma G$ (5.2)

(уравнение Дайсона)

Здесь $\Sigma = \Sigma^{(1)} + \Sigma^{(2)} + \dots$ - полная неприводимая собственно энергетическая часть, равная сумме всех неприводимых частей.

Голдстоуновские диаграммы.

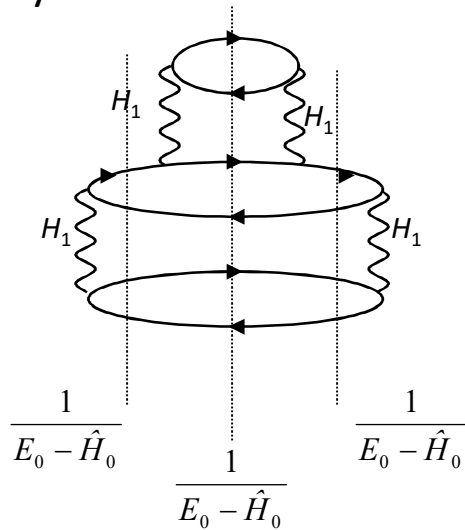
Дж. Голдстоун в 1957 г. предложил альтернативный подход, основанный на суммировании связанных диаграмм во всех порядках теории возмущений для вычисления сдвига энергии основного состояния (*теорема Голдстоуна*):

$$E - E_0 = \left\langle \Phi_0 \left| \hat{H}_1 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{E_0 - \hat{H}_0} \hat{H}_1 \right)^n \right| \Phi_0 \right\rangle_{\text{связ}} \quad (5.8)$$

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 невозмущенного гамильтониана \hat{H}_0 между взаимодействиями \hat{H}_1 .

- 1) Оператор \hat{H}_1 действует на основное состояние и создает **две частицы и две дырки**. Это возбужденное состояние затем распространяется с пропагатором $(E_0 - \hat{H}_0)^{-1}$.
- 2) При следующем взаимодействии или создается больше частиц и дырок или рекомбинируют уже существующие частицы и дырки.
- 3) Полученное промежуточное состояние снова распространяется с $(E_0 - \hat{H}_0)^{-1}$ и т.д.
- 4) Конечное взаимодействие (действие оператора \hat{H}_1) возвращает систему в основное состояние $|\Phi_0\rangle$.

Типичный процесс, соответствующий поправке четвертого порядка (5.7) представлен на рисунке:



Поправка четвертого порядка к энергии основного состояния (5.7)

Подобные диаграммы называются Голдстоуновскими.

Учитываются **только "связанные"** диаграммы, т.е. диаграммы, которые связаны от начального до конечного состояния.

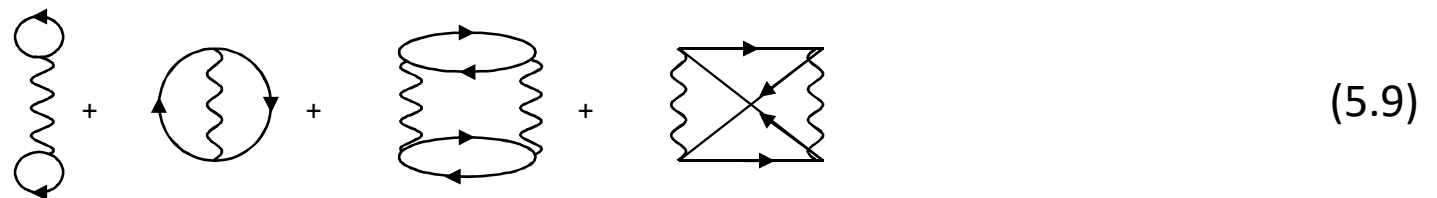
Состояние $|\Phi_0\rangle$, которое не включает частиц и дырок, никогда не может встречаться в качестве промежуточного.

Теорема Голдстоуна (5.8) определяет энергию основного состояния в рамках время-зависящей теории возмущений (во всех порядках теории возмущений).

Можно записать ряд (5.8) в явном виде:

$$E - E_0 = \langle \Phi_0 | \hat{H}_1 | \Phi_0 \rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}_1 | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \hat{H}_1 | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_n} + \dots \quad (5.9)$$

Диаграммы, соответствующие **первым двум порядкам** теории возмущений (5.9):



Первые две диаграммы – “прямое” и обменное взаимодействия в первом матричном элементе (5.9). Следующие две диаграммы учитывают процессы с рождением частично-дырочных пар и описывают поправки 2-го порядка (поляризационные).

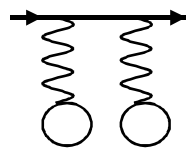
Диаграммная техника Голдстоуна.

Оба подхода (Фейнмановский и Голдстоуновский) эквивалентны в каждом порядке теории возмущений. Набор всех возможных время-упорядоченных связанных Фейнмановских диаграмм дает полный набор связанных Голдстоуновских диаграмм. При этом в одну диаграмму Фейнмана соединяются много членов теории возмущений.

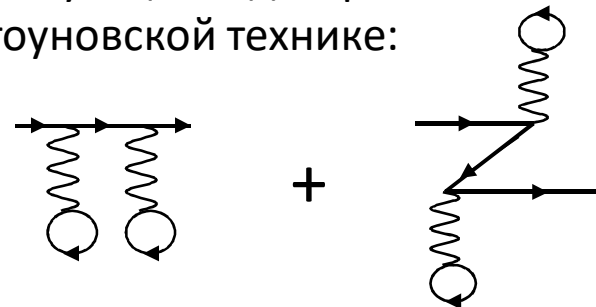
В технике Фейнмана диаграммы "неупорядочены по времени". В каждой вершине подразумевается интегрирование по всей временной оси. При этом пропагатор свободных частиц существенно зависит от того, является ли временной аргумент положительным (пропагаторы "частиц") или отрицательными (пропагаторы "дырок"). При интегрировании по времени это различие необходимо учитывать.

Из-за упорядоченности по времени **линии частиц и дырок в диаграммах Голдстоуна разделены**, и весь процесс может интерпретироваться как последовательность рождения и уничтожения **частично-дырочных пар**. Такой подход более нагляден, но приводит к **увеличению числа диаграмм**.

Фейнмановская диаграмма для функции Грина второго порядка:

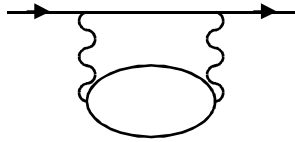


Соответствующие 2 диаграммы в Голдстоуновской технике:

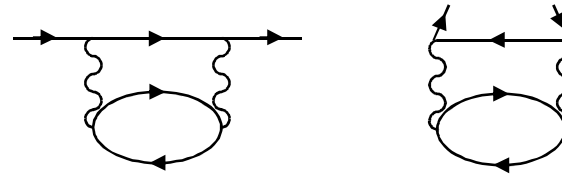


Еще пример:

Фейнмановская диаграмма:



Соответствующие диаграммы Голдстоуна:



Таким образом, во втором порядке теории возмущений каждой Фейнмановской диаграмме соответствуют 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.

Приближение Хартри-Фока с точки зрения диаграммной техники

Идея самосогласованного приближения Хартри-Фока состоит использовании **одночастичного подхода** для описания системы взаимодействующих частиц. В аналитическом уравнении для функции Грина (5.3) в промежуточных состояниях подразумевается суммирование по спинам :

$$G(x, x') = G^{(0)}(x, x') + \int d^4x_1 d^4x_2 G^{(0)}(x, x_1) \Sigma^n(x_1, x_2) G(x_2, x') \quad (5.10)$$

При этом функция Грина невзаимодействующих частиц, точная функция Грина и неприводимая собственно-энергетическая часть диагональны по спиновым переменным. Соответствующее (5.10) графическое уравнение:

При определении неприводимой собственно-энергетической части функции Грина ограничимся диаграммами первого порядка :

Поправка (5.11) **несамосогласованная**, поскольку в промежуточных линиях содержит невозмущенные функции Грина невзаимодействующих частиц $G^{(0)}(x, x')$.

Для **самосогласованного решения** необходимо вставлять "толстую" функцию Грина (взаимодействующих частиц) во все промежуточные состояния (5.11):

Примеры применения диаграммной техники.

Взаимодействие системы с внешним электромагнитным полем.

В дипольном приближении, используемом при описании процессов фотоионизации (дипольное приближение справедливо, если длина волны фотона много больше радиуса ионизируемой оболочки), одночастичный оператор \hat{d} может быть задан в форме "скорости" (∇) или длины (r),

$$\hat{d}^\nabla = \frac{i(\vec{e}\vec{\nabla})}{\omega}, \hat{d}^r = (\vec{e}\vec{r}),$$

где $\vec{\nabla} = \partial/\partial\vec{r}$ и \vec{e} – вектор поляризации фотона с частотой ω .

Пусть $D(\omega)$ - **амплитуда** удаления фотоном одного электрона из системы. Появляется электрон на изначально свободном уровне в сплошном спектре и возникает дырка в состоянии v_1 , т.е. рассматривается переход в состояние v_2 с энергией ε_2 выше порога ионизации.

Полное сечение фотоионизации $\sigma(\omega)$ фотоном энергии ω выражается через матричный элемент взаимодействия фотона и многочастичной системы $\langle v_2 | \hat{D}(\omega) | v_1 \rangle$:

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2\omega}{c} \sum_{v_1 \leq F} \int \left| \langle v_2 | \hat{D}(\omega) | v_1 \rangle \right|^2 \delta(\omega - \varepsilon_2 + \varepsilon_1) dv \quad (5.15)$$

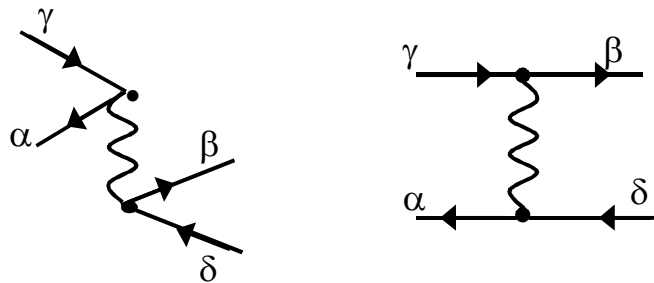
где F – уровень Ферми, c – скорость света, ε_1 – Хартри-Фоковская энергия связанного начального состояния v_1 .

Приближение Хартри-Фока, включающее в себя диаграммы (5.13), соответствующие первому порядку межчастичного взаимодействия, учитывает лишь некоторую часть корреляций, что при описании процессов в многочастичных системах оказывается недостаточным. В следующем порядке теории возмущений следует учесть состояния, содержащие возбуждения вида "одна частица–одна дырка" из Хартри-Фоковского вакуумного (основного) состояния плюс корреляции в основном состоянии описании типа "две частицы–две дырки". Это приближение называется **ПРИБЛИЖЕНИЕ СЛУЧАЙНЫХ ФАЗ С ОБМЕНОМ** (ПСФО).

В матричной форме **уравнение для дипольной амплитуды** в приближении ПСФО имеет вид

$$\langle v_2 | \hat{D}(\omega) | v_1 \rangle = \langle v_2 | \hat{d} | v_1 \rangle + \left(\sum_{\substack{v_3 > F \\ v_4 \leq F}} - \sum_{\substack{v_4 > F \\ v_3 \leq F}} \right) \frac{\langle v_3 | \hat{D}(\omega) | v_4 \rangle \langle v_4 v_2 || v_3 v_1 \rangle}{\omega - E_3 + E_4 + i\delta} \quad (5.16)$$

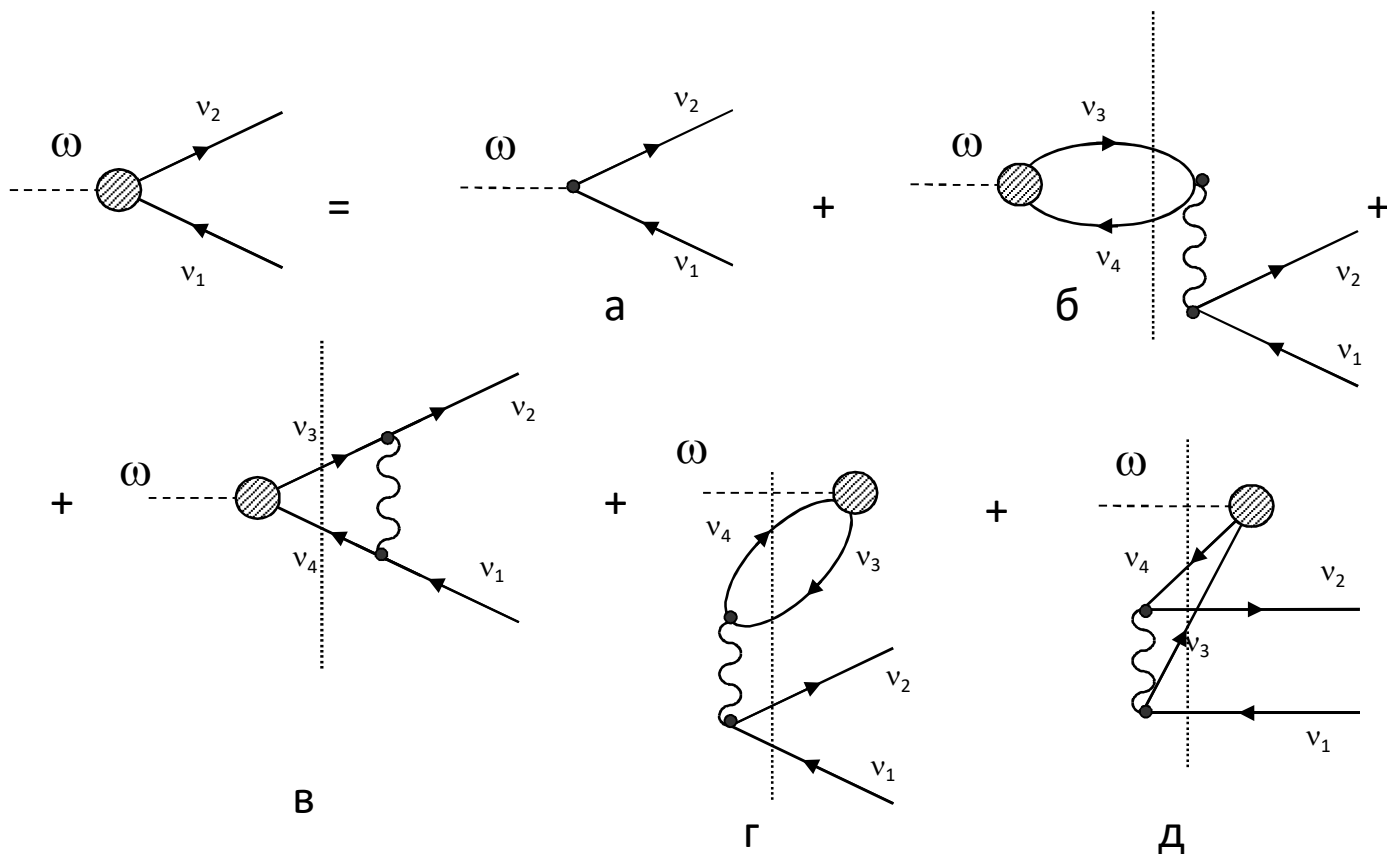
где матричные элементы $\langle \alpha\beta || \gamma\delta \rangle = \langle \alpha\beta | V | \gamma\delta \rangle - \langle \alpha\gamma | V | \beta\delta \rangle$ содержат "прямую" и обменную компоненты,



$$\langle \alpha\beta | V | \gamma\delta \rangle = \delta_{\sigma_\alpha \sigma_\gamma} \delta_{\sigma_\beta \sigma_\delta} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\phi_\alpha^*(\vec{r}) \phi_\gamma(\vec{r}) \phi_\delta^*(\vec{r}') \phi_\beta(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|},$$

Индексы $\sigma_\alpha, \sigma_\beta, \sigma_\gamma, \sigma_\delta$ обозначают проекции спина одночастичных состояний.

Графически процесс фотопоглощения, описываемый уравнением (5.16) может быть изображен в виде следующей последовательности диаграмм:



Пунктирной линией обозначен налетающий фотон, волнистой линией – кулоновское взаимодействие, сплошной линией со стрелкой направо – электрон, а со стрелкой налево – дырка. Диаграммы (6.79) представляют процесс поглощения фотона, разворачивающийся **во времени**, причем в начальном состоянии присутствует фотон и невозбужденная система, а в конечном – возбужденный электрон и дырка. Диаграмма (а) описывает поглощение фотона в одночастичном приближении.

Упругое рассеяние медленных электронов

Сечение **упругого рассеяния** электронов, как и любых других частиц с энергией E и импульсом $p = \sqrt{2mE}$ выражается через фазы рассеяния парциальных волн $\delta_\ell(E)$:

$$\sigma^{el}(E) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sigma_\ell^{el}(E) = \frac{\pi}{p^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \left| 1 - e^{2i\delta_\ell(p)} \right|^2 \quad (5.17)$$

Фазы парциальных волн определяются асимптотикой волновой функции рассеиваемой частицы при $r \rightarrow \infty$:

$$\phi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{i}{2pr} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) P_\ell(\cos\theta) \left[(-1)^\ell e^{-ipr} - e^{+ipr+2i\delta_\ell} \right]$$

Для примера рассмотрим рассеяние электрона на нейтральном атоме с N электронами. Расчет радиальных волновых функций с данным орбитальным моментом l для дополнительного $N+1$ -го электрона проводится нами сначала в **приближении Хартри-Фока**. Налетающий электрон рассеивается на ядре и N атомных электронах. Его волновая функция уже учитывает часть межэлектронного взаимодействия, определяемого диаграммами (5.13). Радиальная часть волновой функции имеет асимптотику

$$P_{E\ell}^{N+1}(r) \approx \frac{1}{\sqrt{\pi p}} \sin\left(pr - \frac{\pi\ell}{2} + \delta_\ell^{HF}(E) \right) \quad (5.18)$$

Роль **многоэлектронных корреляций** сводится к тому, что появляется дополнительное по сравнению с Хартри-Фоковским, **поляризацонное** воздействие со стороны атома мишени на налетающий электрон, приводящее к дополнительным фазовым сдвигам.

Поляризационное взаимодействие, описываемое собственно-энергетической частью функции Грина $\Sigma = \Sigma(\vec{r}, \vec{r}', E)$ не сводится к потенциалу, является **нелокальным**, т.е. зависит от двух координат \vec{r} и \vec{r}' , а также от энергии налетающего электрона.

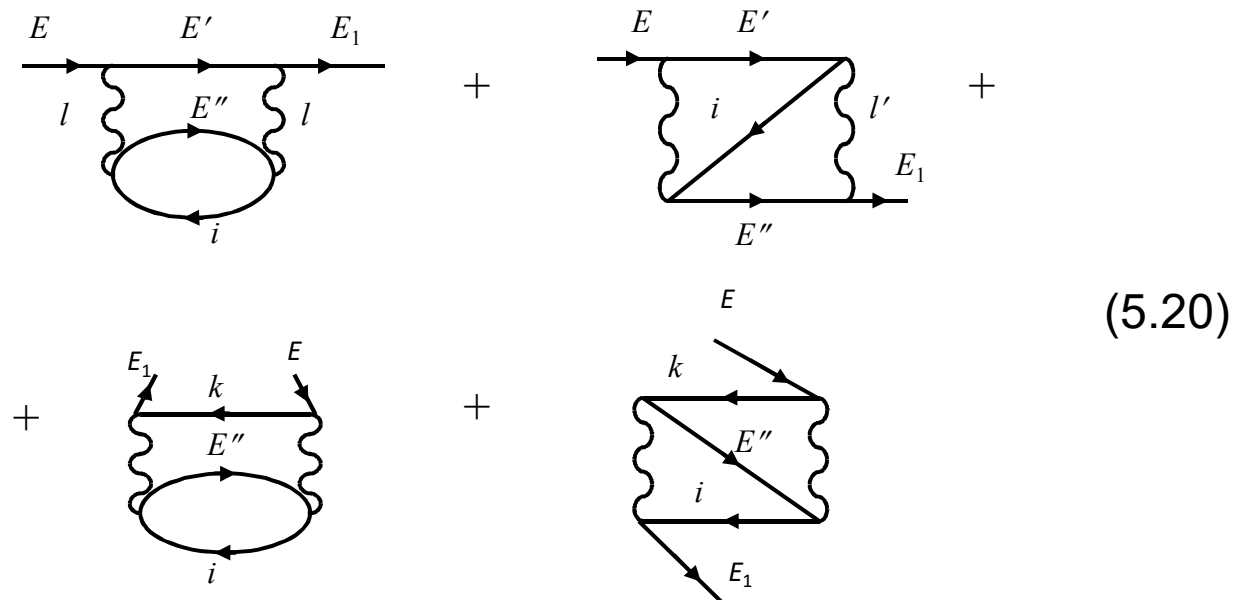
Определение **корреляционных поправок к фазе рассеяния** с учетом многоэлектронных корреляций производится путем вычисления матричного элемента **приводимой собственно-энергетической части функции Грина** :

$$e^{i\Delta\delta_l(E)} \sin \Delta\delta_l(E) = -\pi \langle E\ell | \hat{\Sigma}(E) | E\ell \rangle$$

Полное значение **фазы упругого рассеяния** есть сумма ХФ и корреляционного вкладов:

$$\delta_l(E) = \delta_l^{HF}(E) + \Delta\delta_l(E) \quad (5.19)$$

Во **втором порядке** теории возмущений **поляризационные поправки** к функции Грина представлены диаграммами:



Вычисление матричных элементов неприводимой собственно-энергетической части функции Грина $\langle E\ell | \hat{\Sigma}(E) | E'\ell \rangle$ (5.20) проводится по формуле :

$$\langle E\ell | \hat{\Sigma}_E | E_1\ell \rangle = \sum_{E' > F} \sum_{\substack{E'' > F \\ i \leq F}} \frac{\langle E', E'' | \hat{U} | E, i \rangle \langle E_1, i | \hat{V} | E', E'' \rangle}{E - E' - E'' + E_i + i\delta} + \sum_{k \leq F} \sum_{\substack{i \leq F \\ E'' > F}} \frac{\langle k, i | \hat{U} | E, E'' \rangle \langle E_1, E'' | \hat{V} | k, i \rangle}{E - E_k + E'' - E_i - i\delta} \quad (5.21)$$

Первое слагаемое учитывает первые две диаграммы (5.20), а второе – две остальные. Матричные элементы $\langle \alpha\beta | \hat{U} | \gamma\delta \rangle$ содержат матричные элементы прямого и обменного кулоновского взаимодействия: $\langle \alpha\beta | \hat{U} | \gamma\delta \rangle \equiv \langle \alpha\beta || \gamma\delta \rangle = \langle \alpha\beta | V | \gamma\delta \rangle - \langle \alpha\beta | V | \delta\gamma \rangle$.

В рамках **ПСФО**, учитывающим суммирование **бесконечной последовательности** диаграмм (5.20), поляризационное взаимодействие может быть графически изображено:

$$\text{Diagrammatic expansion of } \Gamma(\omega) \text{ as a sum of diagrams with increasing numbers of loops.} \quad (5.22)$$

Таким образом, учет диаграмм высших порядков, входящих в (5.22), происходит при замене матричного элемента $\langle | \hat{U} | \rangle$ на **эффективное взаимодействие** $\langle | \hat{\Gamma}(\omega) | \rangle$:

$$\langle v_2 v_3 | \hat{\Gamma}(\omega) | v_1 v_4 \rangle = \langle v_2 v_3 || v_1 v_4 \rangle + \left(\sum_{\substack{v_5 > F \\ v_6 \leq F}} - \sum_{\substack{v_6 > F \\ v_5 \leq F}} \right) \frac{\langle v_2 v_5 | \hat{\Gamma}(\omega) | v_1 v_6 \rangle \langle v_6 v_3 || v_5 v_4 \rangle}{\omega - E_5 + E_6 + i\delta} \quad (5.23)$$

Учет поляризационного взаимодействия, представленного в виде диаграммы (5.22), в аналитическом виде эквивалентен решению интегрального уравнения для нахождения **приводимой собственно-энергетической части функции Грина** :

$$\langle E\ell | \hat{\Sigma}(E_2) | E_1\ell \rangle = \langle E\ell | \hat{\Sigma}(E_2) | E_1\ell \rangle + \sum_{E'} \langle E\ell | \hat{\Sigma}(E_1, 2) | E'\ell \rangle \frac{1}{E_2 - E' + i\delta} \langle E'\ell | \hat{\Sigma}(E_2) | E_1\ell \rangle \quad (5.24)$$

Если поляризационное взаимодействие невелико, его достаточно учесть по теории возмущений в низшем порядке в уравнении (5.24) (т.е. ограничиться первым слагаемым), а корреляционные правки ПСФО поправки к ХФ фазе в этом определяются как

$$\delta_\ell(E) \approx -\pi \langle E\ell | \hat{\Sigma}(E) | E\ell \rangle \quad (5.25)$$

Рекомендуемая литература:

1. В.К.Иванов, А.Н.Ипатов, Р.Г.Полозков. *Квантовая теория многих тел*. Учебное пособие. Издательство Политехнического Университета, СПб, 2013.
2. А.А.Абрикосов, А.П.Горьков, И.Е.Дзялошинский. *Методы квантовой теории поля в статистической физике*. Физмат, М. 1962.
3. С.Реймс. *Теория многоэлектронных систем*, "Мир", М. 1976
4. Р.Маттук. *Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел*. "Мир", М. 1969.
5. Д.Таулес. *Квантовая механика систем многих частиц*. "Мир", М. 1975.
6. I.Lindgren, J.Morrison. *Atomic many-body theory*. Springer-Verlag, Berlin, New York, 1982.
7. Н.Марч, У.Янг, С.Сампантхар. *Проблема многих тел в квантовой механике*. "Мир", М. 1969.
8. A.F.Fetter, J.D.Walecka. *Quantum theory of many-particle systems*. McGraw Hill Book Company, San Francisco, 1971.
9. Д.Пайнс. *Проблема многих тел*. "Иностранная литература", М. 1963.
10. *Теория неоднородного электронного газа*. Под ред. С.Лундквиста и Н.Марча. "Мир", М. 1987.
11. Д.Хартри, *Расчеты атомных структур*, ИЛ, М. 1960.
12. М.Я.Амусья, *Атомный фотоэффект*, "Наука", М. 1987.
13. М.Я.Амусья, В.К.Иванов, Н.А.Черепков, Л.В.Чернышева, *Процессы в многоэлектронных атомах*, "Наука", М. 2006.

Оглавление:

1. Введение.
3. Закон сохранения полного импульса в системе микрочастиц.
4. Системы невзаимодействующих частиц.
7. Системы невзаимодействующих бозонов.
8. Системы невзаимодействующих фермионов.
10. Однородный электронный газ.
12. Система свободных квазичастиц.
13. Теория возмущений.
15. Метод самосогласованного среднего поля. Приближение Хартри.
19. Приближение Хартри-Фока.
21. Электронный газ в приближении Хартри-Фока.
24. Многоэлектронный атом в приближении Хартри-Фока.
27. Приближение центрального поля. Примеры расчетов.
31. Приближение Хартри-Фока в центральном поле.
45. Метод функционала плотности.
46. Теория Томаса-Ферми
51. Приближение локальной плотности.
54. Уравнения Кона-Шема.
60. Уравнения Кона-Шема в центральном поле.
61. Вторичное квантование. Пространство чисел заполнения
62. Операторы рождения и уничтожения для бозонов.
64. Операторы рождения и уничтожения для фермионов.
66. Описание фермионов как частиц-дырок.

67. Полевые операторы рождения и уничтожения.
69. Представление Шредингера. Оператор эволюции.
71. Представление Гейзенберга.
73. Представление взаимодействия.
75. Свойства оператора временной эволюции.
78. Адиабатическая гипотеза.
79. Функция Грина (пропагатор).
80. Функция Грина невзаимодействующих частиц.
81. Уравнение для функции Грина.
83. Функция Грина взаимодействующих частиц.
85. Теорема Вика.
86. Диаграммы Фейнмана для функций Грина.
91. Диаграммная техника в координатном пространстве.
94. Диаграммная техника в импульсном пространстве.
96. Уравнение Дайсона. Суммирование диаграмм.
99. Аналитическое выражение для уравнения Дайсона.
100. Голдстоуновские диаграммы.
102. Диаграммная техника Голдстоуна.
104. Приближение Хартри-Фока с точки зрения диаграммной техники.
106. Примеры применения диаграммной техники. Взаимодействие с внешним полем.
107. Приближение случайных фаз с обменом.
109. Упругое рассеяние медленных электронов.